



➤ **Projet de recherche APPROVE**

Retour d'expérience national des filtres garnis
d'apatites Phosclean®

Décembre 2020

Stéphanie PROST-BOUCLE
Laura DELGADO-GONZALES
Cassandra GERBIER
Pascal MOLLE

INRAE Lyon-Grenoble - Auvergne-Rhône-Alpes

Résumé français

L'apatite naturelle ayant montré une grande capacité de rétention du phosphore dans les eaux usées, un produit à base d'apatite granulée a été développé pour contrôler la distribution granulométrique du matériau filtrant et éviter un colmatage prématuré. Depuis 2012, une vingtaine de filtres à apatite granulée à échelle réelle ont été installés en France, avec pour objectif principal d'éliminer le phosphore des eaux usées domestiques. Des campagnes de mesures concernant quatre de ces filtres à échelle réelle ont été réalisées sur deux ans (2017-2018) afin d'évaluer leurs performances, la capacité de rétention maximale et la cinétique d'élimination du phosphore après plusieurs années de fonctionnement. Les filtres ont été sélectionnés en fonction de leur âge et de leurs caractéristiques hydrauliques (flux horizontal, flux vertical descendant, flux vertical ascendant). La capacité maximale de rétention du phosphore a été trouvée à environ 7,4 g PO₄-P/kg d'apatite granulée. L'étude a révélé de faibles coefficients de cinétique d'élimination. Il a pu être observé, par microscopie électronique à balayage, que la rétention du phosphore s'est produite par adsorption et précipitation dans la porosité interne des granules mais qu'une précipitation de surface ne se met pas en place. Par conséquent, dans les conditions environnementales spécifiques testées, le substrat se comporte exclusivement comme un milieu de type adsorbant et ne peut être opérant sur le long terme. L'augmentation du pH due à la libération d'alcalinité nécessite la mise en place d'une correction du pH pendant une période significative après la mise en service du filtre (0,5 à 1,2 ans).

English Summary

Since natural apatite has shown a great capacity for phosphorus retention from wastewater, a granulated apatite product was developed to control the particle size distribution of the filter material and avoid premature clogging. Since 2012, twenty full-scale granulated apatite filters have been installed in France, with the primary aim to remove phosphorus from domestic wastewater. Measurement campaigns concerning four of these full-scale filters were carried out over two years (2017-2018) to assess their performance, the maximum retention capacity and phosphorus removal kinetics after several years of operation. The filters were selected according to their age and their hydraulic characteristics (horizontal flow, vertical down flow, vertical up flow). The maximum phosphorus retention capacity was found to be approximately 7.4 g PO₄-P/kg of granulated apatite. The study revealed low kinetic removal rate coefficients. It is believed that phosphorus retention occurred by adsorption and precipitation within the porosity of granules since precipitation on the granules surface was not observed by the Scanning Electron Microscopy images. Therefore, under the specific environmental conditions tested, the substrate behaves exclusively as an adsorptive-like media. The increase in pH due to alkalinity release

requires the implementation of pH correction for a significant period after the commissioning of the filter (0.5 to 1.2 years).

Table des matières

1	
I.	Introduction – Contexte..... 1
II.	Présentation des filtres à apatite et du suivi..... 3
1.	Description du matériau – Principe de rétention du phosphore 3
2.	Présentation des stations équipées d'apatite..... 8
3.	Recueil national des données..... 11
4.	Campagnes de mesures INRAE 11
III.	Résultats 17
5.	Hydraulique des stations 17
6.	Qualité des eaux et performances globales 25
7.	Mécanismes de rétention 34
IV.	Conclusion – Discussion 39
V.	Annexe 41
VI.	Références..... 44

I. INTRODUCTION – CONTEXTE

L'eutrophisation des milieux aquatiques est provoquée par un apport en excès de substances nutritives telles les nitrates et les phosphates. Cela entraîne des déséquilibres écologiques comme la prolifération des végétaux aquatiques (parfois toxiques) et l'appauvrissement en oxygène dissous des milieux.

La réduction des émissions de nutriments est un objectif DCE identifié dans le SDAGE Rhône-Méditerranée (disposition 5B03). Sur le bassin Adour Garonne, l'enjeu des rejets en nutriments (N et P) des petites stations d'épuration à l'origine du déclassement des masses d'eau a également été clairement identifié et a fait l'objet d'une doctrine bassin.

Des limites de rejets réglementaires particulières sur le phosphore et l'azote sont imposées aux stations rejetant dans les zones sensibles. Ces zones sensibles sont redéfinies au moins tous les quatre ans et généralement étendues.

Les maîtres d'ouvrage devront investir dans de nouveaux équipements pour respecter les nouvelles contraintes environnementales. Pour les stations de petites tailles, cette question reste un enjeu technique où des solutions fiables et robustes sont à développer.

La filière de filtres garnis d'apatites naturelles pour le traitement du phosphore des petites collectivités s'est développée suite à la publication d'un guide de dimensionnement [1]. Ce procédé, mis en place après un traitement de type secondaire, permet de retenir le P par des mécanismes d'adsorption et de précipitation. Le procédé nécessite un investissement de départ pour la mise en œuvre mais une gestion simple et peu coûteuse. Le procédé ayant été développé sur la base d'expérimentations pilote et taille réelle sur des durées relativement courtes, la validation de la tenue dans le temps des performances en conditions réelles n'a pas pu être réalisée.

Entre 2012 et 2016, en France, 20 stations mettant en œuvre une apatite granulée ont été mises en œuvre pour le traitement des eaux usées des petites et moyennes collectivités (de 385 à 4500 EH). Ce matériau inclut un liant pour agglomérer des particules fines d'apatite naturelles afin de lui conférer de meilleures propriétés hydrauliques. Il est commercialisé sous l'appellation Phosclean®.

Compte tenu de l'âge actuel de certaines stations et de l'apparition de dysfonctionnement (pH en sortie élevé, perte d'efficacité pour les filtres les plus anciens) sur certains filtres garnis de Phosclean®, un retour d'expérience de cette filière de traitement du phosphore (P) apparaissait opportun pour mieux cerner les

performances attendues, la durée de vie des ouvrages ainsi que les conditions de mises en œuvre ou de gestion pour fiabiliser le traitement et la valorisation du P.

Le projet, nommé APPROVE (APatite for P RemOval and Valorisation: an Evaluation) s'oriente en trois axes. Le premier axe consiste à réaliser un retour d'expérience sur des filtres plantés de roseaux dont la filière comporte un filtre garni de Phosclean®.

Le deuxième axe vise à mieux cerner, en laboratoire, les mécanismes mis en œuvre sur le Phosclean® et leurs limitations afin de déterminer les conditions de mise en œuvre et de fonctionnement pour améliorer ses performances.

Un troisième axe concerne l'étude des apatites naturelles commerciales comme matériau de rétention du P ainsi que les conditions de mise en œuvre des ouvrages pour une maîtrise des rejets sur le long terme.

La restitution des résultats du premier axe constitue l'objet de ce rapport. Il s'articule autour de deux étapes :

- Une analyse du fonctionnement de l'ensemble des stations (enquête nationale auprès des conseils départementaux – SATESE - concernés) ;
- Un suivi plus poussé sur une sélection de quatre sites pertinents par INRAE (campagne de mesures spécifiques).

II. PRESENTATION DES FILTRES A APATITE ET DU SUIVI

1. Description du matériau – Principe de rétention du phosphore

a. Le filtre d'apatite : les mécanismes de rétention

Parmi les différentes approches technologiques pour la rétention du phosphore (P) des eaux usées, l'usage des matériaux spécifiques comme l'apatite naturelle est une solution intéressante qui respecte le caractère extensif recherché pour les filières d'épuration des petites et moyennes collectivités (Molle et al. 2012). Ce minéral de formule chimique $Ca_5(PO_4)_3OH, F, Cl$, pour l'hydroxyapatite (HAP), la fluorapatite (FAP) et la chlorapatite (CIAP) respectivement, présente des propriétés physico-chimiques qui favorisent la rétention du phosphore sur le long terme (Harouiya et al., 2011). Plusieurs études menées en laboratoire montrent la bonne capacité de rétention de différents apatites naturelles (Molle et al., 2005 ; Bellier et al., 2006). L'efficacité du matériau est corrélée à la nature de l'apatite (métamorphique, sédimentaire ou ignée) et à sa composition minéralogique, étant donné que les matériaux avec une haute teneur d'apatite (>90%) montrent les meilleures capacités de rétention (Molle et al., 2011) (Figure 1).

Le filtre d'apatite promeut une rétention irréversible des phosphates contenus dans les eaux usées par des phénomènes de sorption ayant lieu à la surface du solide. Deux mécanismes de rétention différents ont été identifiés : l'adsorption et la précipitation de surface.

L'adsorption est le mécanisme prédominant pour des bas niveaux de saturation du solide (début de vie du matériau), lorsque les sites d'adsorption à la surface du matériau sont disponibles. Des cinétiques réactionnelles rapides sont associées à ce mécanisme de rétention.

Lorsque les sites d'adsorption s'épuisent, la précipitation devient alors le mécanisme prépondérant. Des cinétiques plus lentes sont attendues, ayant tendance à se stabiliser avec l'augmentation de la saturation du milieu (Figure 1). La précipitation est donc le mécanisme de rétention du P qui prévaut à long terme et sa cinétique de réaction est celle qui va définir le dimensionnement du filtre. Le phénomène de précipitation commence par une première étape de nucléation avec la formation d'un complexe de phosphate de calcium métastable à la surface de l'apatite. Cette phase amorphe évolue jusqu'à la formation d'une phase plus stable, l'hydroxyapatite (HAP) et est suivie par une étape de croissance du cristal. Les cristaux d'apatite du matériau, agissent comme des catalyseurs en réduisant la barrière de l'énergie d'activation entre le cristal et l'HAP (Molle et al., 2005), ce qui confère de bonnes capacités de rétention du P aux filtres garnis d'apatite naturelles.

Ces deux mécanismes de rétention sont favorisés pour des conditions hydrauliques saturées afin d'optimiser la surface de contact entre le P et le matériau.

b. Le modèle cinétique

Du point de vue du génie de procédés, les cinétiques réactionnelles de rétention du P au sein des filtres d'apatite ont largement été représentées par le modèle k-C* (Kadlec et Wallace, 2009) fondé sur la supposition d'un écoulement piston et d'une cinétique de premier ordre (Équation 1), communément utilisées aussi pour le dimensionnement des filtres plantés de roseaux en milieu saturé :

$$C = (C_0 - C^*)e^{-k_v \cdot t_s} + C^* \quad [1]$$

Où la concentration C de sortie (mgP/L) est estimée à partir de la concentration d'entrée C₀ (en mgP/L), de la concentration C* d'équilibre en dessous de laquelle il n'est pas possible d'aller (mgP/L), de la constante réactionnelle k_v (h⁻¹) et du temps de séjour (t_s, en heures).

Ce modèle a été utilisé pour comparer différents matériaux vis-à-vis de la rétention du P. Plus la valeur de la constante cinétique k_v est élevée, plus les vitesses de rétention sont importantes. Lorsqu'utilisé sur des apatites naturelles, il a été observé que la valeur de k_v évolue avec le niveau de saturation du matériau, indiquant que les processus mis en jeu évoluent au cours du temps (Figure 1).

Le paramètre C* représente une concentration « bruit de fond » en dessous de laquelle aucune réaction ne se passe. En fonction des mécanismes en jeu, elle traduit différentes hypothèses comme la concentration d'équilibre entre la phase adsorbée et la concentration en solution, dans le cadre de mécanisme d'adsorption, des teneurs en dessous de laquelle il n'y a pas de sursaturation par rapport à la formation d'un précipité visé, dans le cas de la précipitation, ou bien encore de mécanismes de rétention non stable comme la formation de formes amorphes de lien P-Ca par exemple. Sa valeur propre peut donc évoluer en fonction des mécanismes de rétention mis en jeu et peut être, à l'instar de la constante cinétique, la résultante de plusieurs mécanismes.

Le suivi des paramètres k_v et C* au cours de la vie du filtre permet d'évaluer l'évolution de la cinétique de rétention avec l'augmentation du niveau de saturation du matériau. Le modèle K-C* est un modèle simplifié qui fait l'hypothèse (acceptable en colonne) d'un écoulement piston ainsi que d'une réaction de premier ordre (dépendante de la concentration). Il ne préjuge en rien des mécanismes en jeu et ne peut prendre en compte l'impact de conditions environnementales changeantes comme les ions compétitifs ou le pH. Dans sa formulation avec la constante volumique k_v il intègre la notion du temps de séjour. En ce sens il prend en compte les aspects de concentration en P et de temps de séjour. Il avait été utilisé dans les précédentes études sur l'apatite naturelle dans la mesure où les cinétiques de rétention en condition de précipitation étaient à peu près stables. Par sécurité, les valeurs cinétiques obtenues à des niveaux de saturation élevées (cinétiques les plus basses) étaient prises en compte pour le dimensionnement. Le fait d'observer une

évolution progressive de la chute du kv avec le niveau de saturation pose la question de l'adéquation de ce modèle à représenter des mécanismes non stables comme la précipitation. Des modèles mécanistes pourraient répondre à cette problématique mais plus difficile à être manipulés par des ingénieurs. Ces derniers sont étudiés dans l'axe 3 du projet APPROVE.

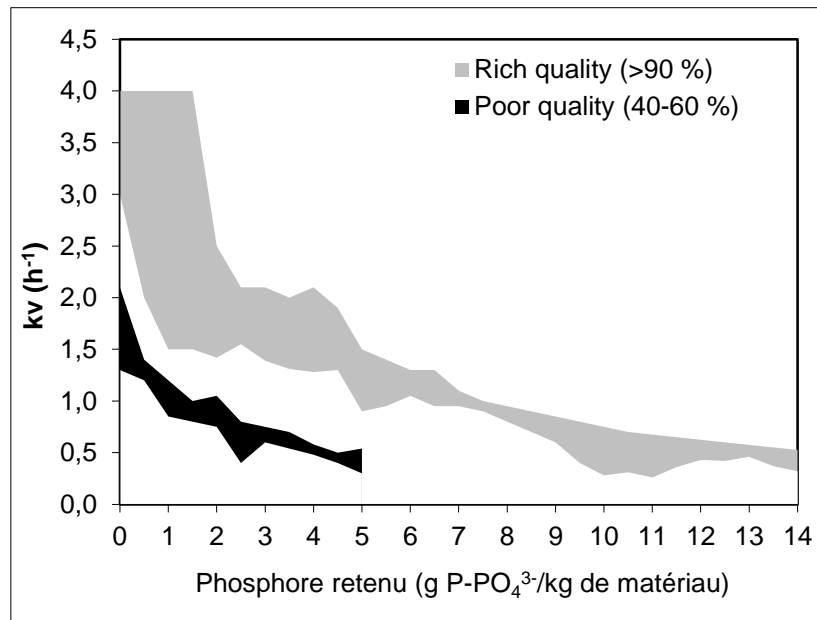


Figure 1 Évolution de la constante cinétique en fonction de la capacité de rétention du phosphore pour des matériaux naturels avec une faible et une forte teneur en apatite. Résultats obtenus pour des expériences en colonnes de laboratoire (Molle et al., 2011).

Si le modèle k-C* a largement été utilisé dans les précédentes études sur l'apatite naturelle, son usage sur des systèmes en taille réelle où l'écoulement piston n'est pas garanti conduit à un biais. On intègre, par cette approche, dans le paramètre cinétique, des facteurs liés aux écoulements non parfaits. Aussi, pour avoir une estimation plus proche du paramètre cinétique, et transposable d'un type d'écoulement à un autre, il est préférable d'utiliser le modèle N-k-C* (Dotro et al., 2017). Il diffère du premier dans sa représentation hydraulique. En effet, il représente une série de N réacteurs parfaitement mélangés. Il est ainsi possible, en callant le paramètre N sur des traçages hydrauliques, de représenter plus fidèlement des écoulements non idéaux, et donc, d'avoir une meilleure estimation du paramètre cinétique.

$$C = (C_0 - C^*) \left(1 + \frac{k_v t}{N}\right)^{-N} + C^* \quad [2]$$

Ces modèles sont donc simplifiés et non mécanistes, dont l'usage pour le dimensionnement doit être réalisé en connaissance de causes. En présence de mécanismes stables qui ne s'éloignent pas trop des hypothèses hydrauliques et de

réaction du premier ordre, son utilisation peut être utile pour déterminer un dimensionnement, en incluant un facteur de sécurité.

c. Caractérisation du produit apatitique granulé Phosclean®

L'apatite brute issue des gisements naturels a suivi une transformation (granulation) pour répondre aux besoins opérationnels de la filière. Le processus de granulation utilise un liant pour agglomérer le matériau brut, très fin, sous forme de granulés (pellets) de granulométrie 3/8 mm, afin de procurer au matériau de bonnes propriétés hydrauliques. Un produit commercial, le Phosclean®, a ainsi été développé par la société Nuwen, producteur d'engrais. La caractérisation physico-chimique et minéralogique d'un lot de production industriel du matériau apatitique Phosclean® vierge est indiquée dans le Tableau 1 le Tableau 2 et le Tableau 3.

Tableau 1 Caractérisation physique du produit Phosclean®.

Granulométrie mm	Densité effective kg·m ⁻³	Densité apparente kg·m ⁻³	Porosité totale	Porosité interparticulaire	Masse sèche % masse
3/8*	2.900	1.500	0,49	0,37	93,4

*Source : Nuwen

La densité effective et apparente a été mesurée sur matériau vierge et sec, au moyen d'un pycnomètre et selon la référence normative NF EN ISO 11508 (mai 2014). La densité apparente est calculée en fonction de la hauteur occupée par une masse définie de matériau dans un cylindre de section connue ou à l'aide d'une éprouvette graduée. La porosité totale est calculée selon l'Équation 2 et la porosité interparticulaire, ou porosité en grand, est déterminée comme la quantité d'eau nécessaire pour saturer un volume connu d'échantillon humide.

$$Porosité = 1 - \frac{densité_{apparente}}{densité_{effective}} \quad [2]$$

La matière sèche a été déterminé par gravimétrie selon la référence normative ISO 11465:1993.

Tableau 2 Caractérisation chimique du produit Phosclean® par ICP-OES des éléments majeurs.

	Ca	P	Mg	Si	Al	Fe	Na	K	F*	S*
% masse	32,6	11,8	0,38	2,43	0,47	0,32	0,53	0,29	2,17	0,76

*Analyse élémentaire spécifique

L'analyse d'éléments majeurs a été réalisée par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Vandœuvre-lès-Nancy (Tableau 2). L'échantillon broyé à $< 80 \mu\text{m}$, est soumis à une fusion au LiBO_2 dans des creusets en platine et suivi d'une digestion acide (HNO_3). Les éléments majeurs sont ensuite dosés par ICP-OES (IRIS Advantage ERS à torche radiale, Thermo Scientific). Le soufre total et le fluor sont déterminés avec un analyseur spécifique.

Tableau 3 Caractérisation minéralogique (p/p%) du produit Phosclean® par DRX. Valeur moyenne de 4 échantillons représentatifs analysés.

Cristallinité	Apatite	Calcite	Quartz	Dolomite
80,0 %	79,1 %	12,4 %	4,8 %	3,1 %

L'analyse par diffraction à rayons X (DRX) a été réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (Radiation $\text{Cu-K}\alpha$) au Centre de Diffraction Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Les données ont été obtenues dans la gamme angulaire $5\text{-}75^\circ$ (2θ) et collectées avec un pas angulaire de 0.02° et 76.80s par pas avec un compteur linéaire LYNEXEYE.XE. L'analyse s'effectue sur le matériau vierge non lavé et broyé (particules $<50\mu\text{m}$). Les données sont traitées avec le logiciel DIFFRAC EVA V4.1.1 en utilisant les bases de données PDF (*Power Diffraction Data*) de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Les résultats des analyses par DRX mettent en exergue la présence de calcite, dolomite, quartz et d'apatite identifiée comme de la fluorapatite carbonatée (FAP-C). Il s'agit d'une analyse semi-quantitative sur la partie bien cristallisée de l'échantillon. Cependant, la proportion des différentes phases minéralogiques observées doit être interprétée avec prudence du fait du risque d'erreur introduit par l'ajustement manuel des pics analytiques.

La nature carbonatée de l'apatite a également été confirmée par des analyses à Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR en anglais). Cette analyse permet la caractérisation des liaisons chimiques présentes dans le matériau grâce aux mesures de leur fréquence typique de vibration. La Figure 2 montre des bandes d'absorption autour de 873 cm^{-1} , mais également entre 1400 et 1500 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des groupes CO_3^{2-} (Montazeri et al., 2011 ; Lafont et al., 2003). Le réseau cristallin de l'apatite permet des substitutions d'ions calcium par d'autres cations (Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ...), avec notamment des substitutions d'ions phosphates par des anions parmi lesquels le plus commun est le CO_3^{2-} . Ces carbonates peuvent aussi remplacer des ions OH^- , F^- ou Cl^- dans le réseau cristallin (Tableau 4). La formule de l'apatite analysée pourrait donc être du type $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ (Lafont et al., 2003). Plusieurs auteurs (Fihri et al., 2017 ; Matthews et al., 1977) affirment que les apatites carbonatées sont moins bien cristallisées que les

apatites sans substitutions, ce qui les rendrait moins réactives vis-à-vis de la rétention du phosphore par précipitation.

Tableau 4 : Exemples de substitutions dans la structure de l'apatite (Me₁₀(XO₄)₆Y₂) [10].

Me ²⁺			XO ₄ ³⁻			Y ⁻		
Mg ²⁺		Cd ²⁺	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻
Sr ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	SO ₄ ²⁻	MnO ₄ ²⁻	VO ₄ ³⁻	Br ⁻	I ⁻	
Ba ²⁺	Zn ²⁺		CrO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	S ²⁻	O ²⁻	CO ₃ ²⁻
Na ⁺	K ⁺	Eu ³⁺						

L'analyse FTIR a été faite avec un spectromètre Nicolet IS50 à réflectance totale atténuée (ATR en anglais). L'absorbance a été mesurée de 400 à 4000 cm⁻¹, avec une résolution de 4,8 cm⁻¹. Le logiciel OMNIC a été utilisé pour le traitement de données : il favorise une approche qualitative et comparative des résultats.

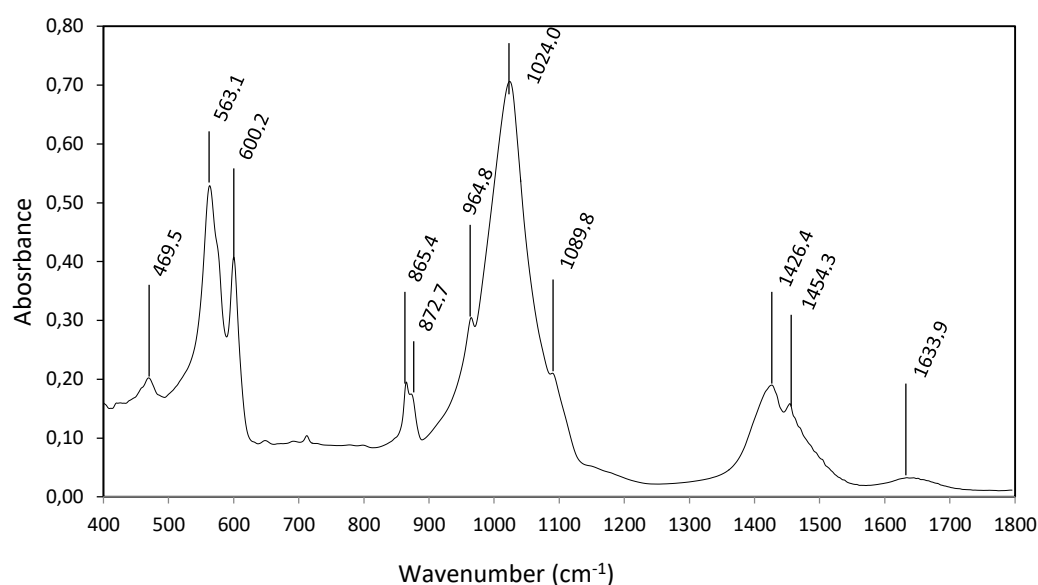


Figure 2 : Spectroscopie d'absorption par FTIR zoomée dans la région entre 400 et 1800cm⁻¹ du matériau Phosclean®.

2. Présentation des stations équipées d'apatite

Vingt stations de traitement des eaux usées communales sont équipées en France, dont les constructeurs sont Syntea (ex Epur Nature, 19 stations) et SADE (1 station). Ces stations construites entre 2012 et 2016 ont des capacités allant de 385 à 4 500 EH (Tableau 5). La station la plus ancienne a été mise en service en décembre 2011.

On notera que les stations mettent en œuvre différentes configurations hydrauliques du filtre déphosphatant aussi bien par des écoulements horizontaux que vertical ascendants ou descendants. De même, si sur la majorité des stations le filtre n'est pas plantée de végétaux, le filtre de la station de Puisserguier est, lui, planté de *Phragmites australis*.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de toutes les stations équipées d'un filtre garni d'apatite Phosclean® en France, et leurs caractéristiques.

	Aumont	BMW Istrès	Bouvron	Coren	Daumeray	Dréfézac	Evian	Graz	Guipèl	Janvry	La Chapelle-aux-Filtzméens	Les Halles	Montmiry la Ville	Nogent le Bernard	Pierrefort (vers St Flour)	Pocé-les-Bois	Puisserguier	Riéland	Saint-Gérard-le-Puy	Saint-Julien-de-Vouvantes	Soulaines-Dhuys	Tarcenay	Thames Water	Trangé	Vallet	Villeneuve	
Department in France or Country	39	13	44	15	49	44	74	Austria	35	91	35	69	39	72	15	35	34	Belgium	3	44	10	25	UK	72	44	31	
Plant's Capacity in PE	500		1900	385	1800	1700		16	1200	150	1000	800	510	800		1000	4500		1000	800	750	1800		100	150	1000	
Limite réglementaire de rejet en Pt (mg/L)	2,5		2 mg/l du 1er décembre au 30 avril; 1 mg/l du 1er mai au 30 novembre	4	1	2						/	2				1,5		2			2				10	
Date de mise en service	nov-12		avr-12	déc-11	juil-13	mars-15								nov-13	oct-13	2013			2013		janv-14	mai-14				sept-13	
Etapas	FPR+FPR+Fapapate			FPR+FPR+Fapapate	FPR+FPR+FPR+Fapapate						FPR + Lagune + FPR + Fapapate						FPR+FPapapate+FPR		FPR+FPR+Fapapate							FPR+LitB+Fapapate	
Ecoulements	Vertical ascendant			Vertical descendant	Vertical descendant						Horizontal ?	Vdesc	Vasc				Horizontal									Vertical descendant	Vertical ascendant
surface filtre apatite (m²)	41,99			42,5	185												5100									225	70,2
hauteur d'apatite (m)	1,3			1,3	1,5						0,7	1,5	1,3				0,5									1,5	1,5
volume d'apatite	54,587			55,25	277,5						65	80,25	39,78				1200									337,5	105,3
dimensionnement (m3 apatite/eh)	0,109			0,144	0,154						0,065	0,100	0,050				0,267									0,188	0,105
dimensionnement (kg apatite/eh)	118			155	166						70	108	54				287									202	114

3. Recueil national des données

Afin d'étudier le fonctionnement de toutes les stations FPR équipées d'un filtre garni d'apatite en France, les Conseils Départementaux (SATESE) concernés ont été sollicités pour fournir l'ensemble des suivis de qualité des eaux (bilans 24 heures et prélèvements ponctuels) réalisés sur les stations identifiées, les plans constructeurs ainsi que les données de débits. Des informations sur la conception des filières ont également été transmises à INRAE par l'intermédiaire des constructeurs.

Toutes ces informations ont permis la mise à jours de la base de données en ligne PLANTEDEFI (<https://plantedefi.inrae.fr/>) qui a ensuite servi à l'analyse de l'ensemble des informations de fonctionnement de ces stations. Cet outil a été développé dans le cadre du groupe de travail sur l'Evaluation des Procédés Nouveaux d'Assainissement des petites et moyennes Collectivités EPNAC (<https://epnac.inrae.fr/>) et a pour but de rassembler et d'optimiser les mesures d'évaluation de procédés d'autosurveillance des stations FPR sur le territoire français (incluant les DOM). PLANTEDEFI permet de consulter les données au niveau national et local et de comparer les performances de différentes filières ou dimensionnements, ainsi que d'utiliser des outils statistiques et graphiques intégrés. Cette base de données est accessible à l'ensemble des organismes membres du groupe EPNAC.

Cependant, ces données ne sont pas suffisantes pour une analyse précise des performances, de l'évolution hydraulique, du taux de saturation en P de l'apatite et des précipités formés, car les points de mesures sont trop souvent réalisés uniquement en entrée et en sortie de station mais pas en entrée et en sortie du filtre d'apatite.

4. Campagnes de mesures INRAE

Les stations étudiées :

Pour réaliser un suivi des performances plus précis, trois stations ont été sélectionnées. Afin de pouvoir étudier le plus de configurations possibles, ces stations ont été sélectionnées pour leur âge, leur régime hydraulique et de capacité ainsi que pour leur utilisation du même lot d'apatite. Les stations d'Aumont (39), Puisserguier (34) et Coren (15) (Tableau 6 - Figure 3) ont donc été choisies.

Tableau 6: Caractéristiques des stations étudiées et de leurs filtres à apatite Phosclean®

	Aumont	Coren	Puisserguier	Tarcenay
Caractéristiques de la station				
Capacité de la station (EH)	500	390	4500	1400
Limite réglementaire de rejet en Pt (mg/L)	2,5	4	1,5	2
Date de mise en service	2012	2012	2013	2016
Etapes	FPRv+ FPRv+ F _{Apatite}	FPRv+ FPRv+ F _{Apatite}	FPRv+ FPRh _{Apatite} + FPRv	FPR _{aération forcée} + F _{Apatite}
Caractéristiques du filtre à apatite				
Écoulement	Vertical ascendant	Vertical descendant	Horizontal	Vertical descendant
Surface (m ²)	42	42,5	5100	225
Hauteur d'apatite dans le filtre (m)	1,3	1,3	0,5	1,5
Volume d'apatite (m ³)	55	55	1200	337
Dimensionnement (m ³ d'apatite/EH)	0,11	0,14	0,27	0,19
Dimensionnement (kg apatite/EH)	118	155	287	202
Remarques importantes		Présence d'une couche de matériau calcaire sur la partie supérieure du filtre à apatite	Matériau apatitique installé dans un filtre planté de roseaux	Présence d'une couche de matériau calcaire sur la partie supérieure du filtre à apatite

* FPRv : Filtre planté de roseaux à écoulement vertical

F_{Apatite} : Filtre garnis d'apatite

FPRh_{Apatite} : Filtre planté de roseaux à écoulement horizontal et garnis d'apatite

FPR_{aération forcée} : Filtre planté de roseau en aération forcée

De plus, il a été observé qu'en début de mise en service des filtres garnis d'apatite, le pH de l'eau est élevé (> 12). La récente station de Tarcenay (25) a donc également fait l'objet d'un suivi INRAE : suivi du pH en sortie du filtre garnis d'apatite lors de sa première année de fonctionnement puis réalisation de campagnes de mesures intensives pour ses deuxième et troisième années de fonctionnement. Cette station a

été mise en service fin 2016. Ces données ont permis de calculer la quantité d'eau ayant transité au travers du filtre jusqu'à stabilisation du pH en-deçà de 8,5 (Arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à $1,2 \text{ kg.j}^{-1}$ de DBO5).

Des prélèvements ponctuels mensuels d'eau ont aussi été réalisés afin de caractériser l'équilibre calcocarbonique. Celle-ci permet d'estimer si l'apatite est encore en phase d'adsorption ou en phase de précipitation via le calcul des cinétiques (vitesses) réactionnelles de rétention du P.



Filtre A : Station d'Aumont. Filtre à écoulement vertical ascendant



Filtre B : Station de Coren. Filtre à écoulement vertical descendant avec flaquage en surface



Filtre C : Station de Puisserguier. Filtre à écoulement horizontal planté de roseaux



Filtre D : Station de Tarcenay. Filtre à écoulement vertical descendant sans flaquage de surface.

Figure 3 : illustration des station suivies

Les mesures réalisées :

Les campagnes de mesures visaient à évaluer les performances de traitement (détermination des cinétiques de rétention) dans le temps ainsi que de mettre en évidence de possibles dysfonctionnements liés soit à la tenue du matériau Phosclean®, soit à des problèmes hydrauliques. En plus du recueil de données existantes quant au fonctionnement et aux performances des ouvrages depuis leur début de vie, des campagnes spécifiques ont été menées et consistaient en :

- Des bilans 24 heures successifs à différentes périodes de l'année pendant 2 ans de manière à évaluer les performances de traitement dans le temps et pour différentes charges appliquées.
- Un suivi en continu de la concentration en $P-PO_4^{3-}$ en sortie du filtre à apatite grâce à un analyseur de phosphates afin de mettre en évidence de possible variations de sortie au regard des variations d'entrée. De même, les conditions physicochimiques (pH, conductivité et potentiel redox) en chaque point de la station sont également enregistrées.
- Des mesures au sein du filtre à apatite sont réalisées : pénétrométrie dynamique (délitement ou compactage de l'apatite), prélèvements internes d'effluents selon différents temps de séjour (cinétique de rétention du P dans le filtre), carottages (prélèvements de matériau pour caractérisation physiques et minéralogiques),
- Des traçages hydrauliques à la fluorescéine pour déterminer les temps de séjour et identifier d'éventuels courts-circuits et/ou volumes morts.

Les échantillons sont ensuite acheminés au laboratoire d'analyses d'INRAE (paramètres DCO, DBO_5 , MES, Pt, HCO_3^- , anions et cations).

A partir de ces données les performances de la station et du filtre à apatite sur les différents paramètres sont calculés.

La pénétrométrie dynamique (PANDA®) consiste à mesurer la résistance d'un sol à l'enfoncement d'une pointe. Pour cela, une pointe calibrée est insérée dans le sol en enregistrant la distance d'enfoncement en fonction de la force appliquée sur la tige pour ce faire. Ce test permet d'obtenir des informations sur la résistance mécanique du sol et donc l'homogénéité du sol, la succession des différentes couches qui le composent, et permet de repérer l'emplacement d'une couche résistante ou délitée par exemple.

Le traçage à la fluorescéine consiste à envoyer à un instant t (Dirac) une quantité connue de traceur dans le filtre garni d'apatite. La fluorescéine va ensuite ressortir du filtre et sera détectée par un fluorimètre (GGUN-FL30). La durée de récupération du traceur et l'allure de sa courbe de restitution permettent alors d'interpréter la présence de court-circuit, le temps de séjour du filtre et le pourcentage de volume mort. Les conditions des traçages sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : caractéristiques des traçages

	Aumont	Coren	Puisserguier	Tarcenay
Masse de traceur ajoutée (g)	4,6	2,0	60	0,6
Volume de traceur (m ³)	1,4	1,4	37	8,6
Temps de suivi du traceur (h)	57	73	154	84

La courbe de distribution en fonction du temps a été évaluée en utilisant le modèle hydraulique de réacteurs parfaitement mélangés en série tel que :

$$E(t) = \frac{Q(t)C(t)}{\int_0^{\infty} Q(t)C(t)dt} \quad [3]$$

$$E(t) = \frac{N}{t_{exp}\Gamma(N)} \left(\frac{Nt}{t_{exp}}\right)^{N-1} \exp\left(-\frac{Nt}{t_{exp}}\right) \quad [4]$$

$$t_{exp} = \int_{t=0}^{\infty} t E(t)dt \quad [5]$$

Où Q (m³/h) est le débit, C (g/m³ ou mg/L) est la concentration en traceur à la sortie du système, N est le nombre de réacteur parfaitement mélangé en série (ad.), t (h) le temps, t_{exp} (h) le temps de séjour hydraulique moyen (Eq. 5), et $\Gamma(N)$ (h⁻¹) est la fonction gamma. Le solveur d'Excel™ a été utilisé pour déterminer t_{exp} et N en minimisant la différence entre les valeurs mesurées et simulées de la courbe de distribution.

La caractérisation des écoulements a également été réalisée en calculant l'efficacité hydraulique (e) (Eq. 6). Des valeurs inférieures à 1 étant synonymes de la présence de zone mortes. L'étalement de la courbe de distribution a été évaluée par sa variance (σ^2 (h²)). Plus la variance est grande, plus les écoulements sont hétérogènes.

$$e = \frac{V_{effective}}{V_{total}} = \frac{t_{exp}}{t_n} \quad [6]$$

$$\sigma^2 = \int_{t=0}^{\infty} (t - t_{exp})^2 E(t) dt$$

[7]

Où t_n (h) est le temps de séjour théorique.

Enfin, des mesures microscopique d'échantillon de Phosclean prélevés dans les systèmes ont été réalisées pour confirmer ou non la présence de précipités de surface (SEM-EFG XL30 Philips).

Evaluation des capacités de rétention par modèles simples :

En raison du nombre limité de données sur l'âge de vie des ouvrages étudiés, des modèles simples ont été utilisés pour estimer et affiner la discussion sur la capacité maximale de rétention du matériau en condition réelle. 2 approches parallèles ont été effectuées :

- Une analyse réalisée sur la base du modèle N-k-C* présenté précédemment
- Une analyse des courbes de percée par des modèles de sorption. Les modèles de sorptions testés sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 8 : Expressions linéaires et non linéaires des modèles de sorption de lits fixes : modèles de Bohart and Adams (BAM) et le modèle modified dose-response (MDRM) (Lee et al. 2014).

modèles	Non-linéaire	Linéaire
BAM	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{e^{k_{BA}N_0\frac{Z}{U} - k_{BA}C_0t} + 1}$	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = k_{BA}N_0\frac{Z}{U} - k_{BA}C_0t$
MDRM	$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{C_0Q_t}{q_0X}\right)^a + 1}$	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a \ln t + a \ln\left(\frac{C_0Q}{q_0X}\right)$

Où:

a (ad.)	Constante du modèle dose-response modifié
C_0 (mg/L)	Concentration d'entrée
C_t (mg/L)	Concentration de sortie au temps t
k_{BA} (L/ (mg·min))	cinétique réactionnelle de Bohart and Adams
N_0 (mg/L)	capacité de sorption par unité de volume
q_0 (mg/g)	capacité de sorption par unité de masse

Q (mL/min)	Débit
t (min)	temps
U (cm/min)	vitesse linéaire du débit
X (g)	masse de matériau adsorbant
Z (cm)	profondeur du lit

III. RESULTATS

5. Hydraulique des stations

Charges hydrauliques

Tableau 9: Caractéristiques hydrauliques des stations étudiées

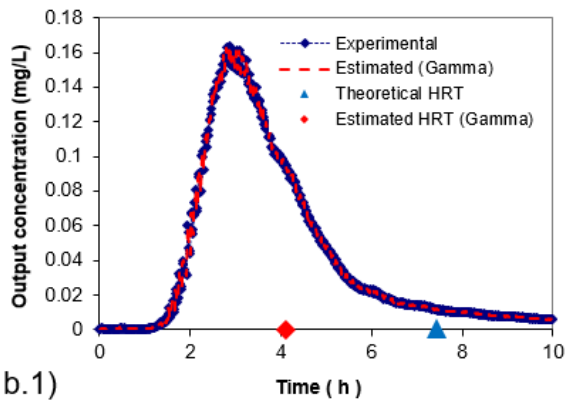
	Aumont	Coren	Puisserguier	Tarcenay
Débit nominal (m ³ /j)	75	57	935	293
Débit moyen mesuré (m ³ /j)	68	53	508	162
Nombre de valeurs	6	8	51	3
Ecart-type	40	30	188	113
Charge hydraulique moyenne	91%	93%	54%	55 %

Le Tableau 9 met en évidence que les stations ne sont pas surchargées. Elles reçoivent des charges hydrauliques moyennes allant de 54 à 93 % de leur débit nominal. Elles peuvent toutefois recevoir des charges hydrauliques supérieures au nominal lors de temps de pluie importants.

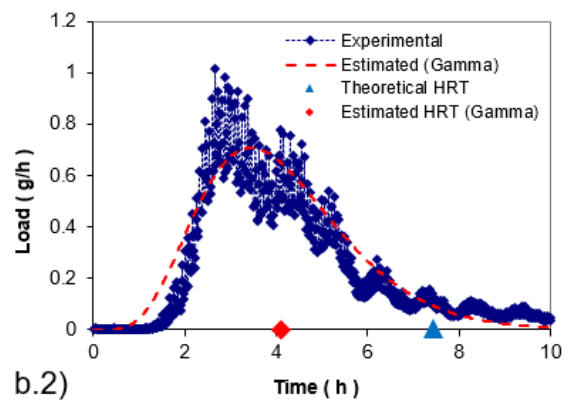
Traçages

Les traçages réalisés sur les stations sont présentés sous forme de graphiques ainsi que dans le Tableau 10. L'objectif était d'analyser les écoulements pour mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités ou volumes morts afin de mieux évaluer par la suite les cinétiques réactionnelles. Les traçages ont été réalisés dans des conditions de charges hydrauliques différentes suivant les cas (temps sec/temps de pluie). La valeur du temps de séjour mesuré n'est donc pas forcément représentative du temps de séjour en conditions normales. En revanche, le calcul du volume mort reste une valeur recevable pour les différentes conditions de charge ainsi que le nombre de réacteur parfaitement mélangés en série.

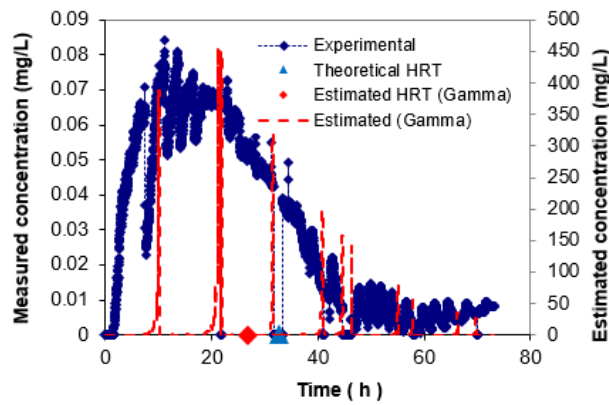
a.1)



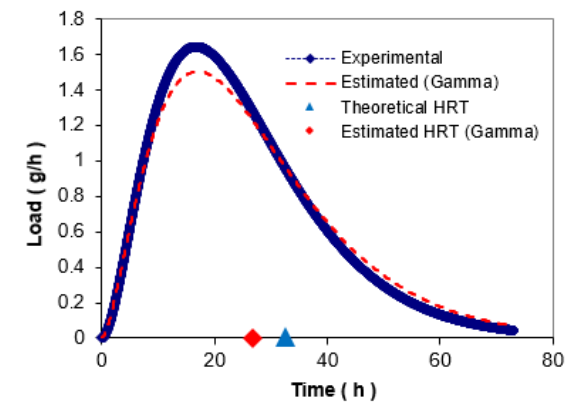
a.2)



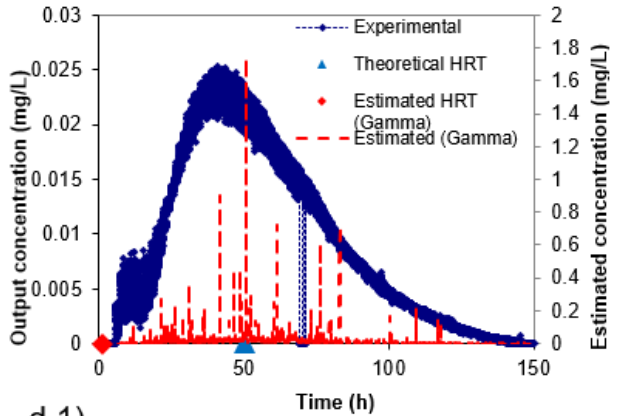
b.1)



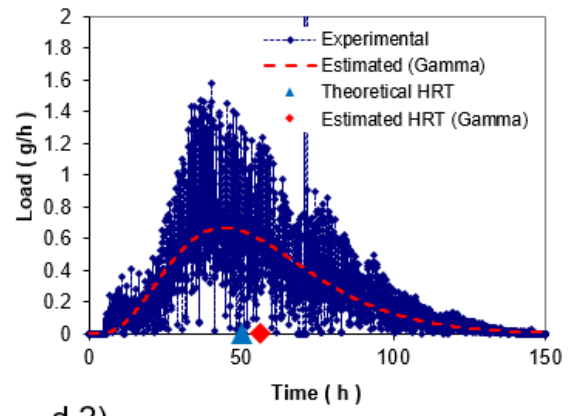
b.2)



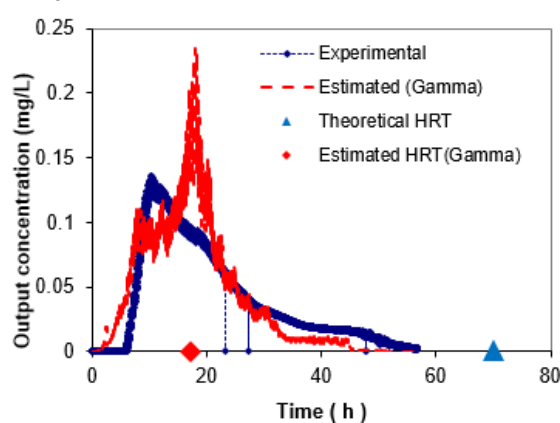
c.1)



c.2)



d.1)



d.2)

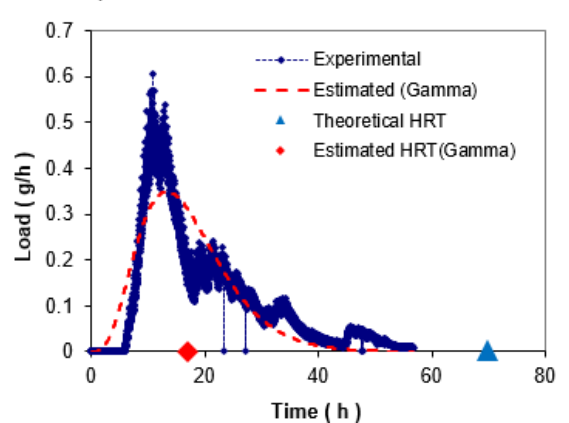


Figure 4 : Résultat des traçage à la fluorescéine réalisés sur les filtres de Aumont (a), Coren (b), Puisserguier (c) et Tarcenay (d).

Tableau 10 : Récapitulatifs des valeurs caractéristiques obtenues après les traçages réalisés

	Aumont	Coren	Puisserguier	Tarcenay
Charge hydraulique moyenne lors du traçage	126 %	45 %	71 %	22%
% de traceur récupéré	59 %	100 %	65 %	73%
temps de séjour moyen	4,1 heures	27 heures	56 heures	17 heures
Temps de séjour théorique	7.5 heures	33 heures	50 heures	70 heures
Volume mort	45 %	17 %	0 %	76%
Nombre de réacteur en série N	6.2	2.7	4.8	4.6
R ²	0.9014	0.0919	0.7565	0.7824
Variance (σ^2) (h ²)	2.7	273	662	63

Les traçages montrent dans l'ensemble que le modèle de réacteur parfaitement mélangé en série est plus réaliste qu'un réacteur piston. Pour le filtre de Coren, le calage du modèle est extrêmement faible au regard des alimentations par bâchées très étalées dans le temps. La variance, montre que la dispersion des valeurs est relativement modérée excepté pour le filtre horizontal de Puisserguier.

On retiendra globalement les messages suivants au regard des traçages et des observations visuelles lors des expérimentations.

Filtres à écoulement vertical :

La présence de zones mortes élevées à modérées ont été identifiées quelle que soit la direction du flux (flux ascendant ou descendant). Comme la masse de traceur récupérée était inférieure à 80 % pour les filtres d'Aumont et de Tarcenay, les résultats doivent être interprétés avec prudence ; toutefois, les observations visuelles ont corroboré la présence de certaines anomalies hydrauliques et souligné l'importance de la distribution hydraulique uniforme dans les filtres verticaux à granulés d'apatite. Les systèmes de distribution et de récupération de l'eau doivent être bien conçus afin de limiter les zones mortes. Dans le filtre de Tarcenay (à flux descendant), l'absence d'un flaquage superficiel ne permet pas une bonne distribution de l'eau sur toute la surface du filtre. L'eau s'infiltre près des tuyaux de distribution et se déplace verticalement vers la sortie, ce qui entraîne un court-circuit

important dans le filtre. Pour le filtre d'Aumont (filtre vertical à flux ascendant) qui présente une zone de flaquage en surface, la zone morte peut être attribuée à des hétérogénéités dans le flux d'eau dues à des déficiences dans les systèmes de collecte. En effet, les observations visuelles font apparaître des zones de surface où les écoulements sont faibles voire nuls. Ceci est lié à des lames crénelées non parfaitement horizontales induisant des écoulements préférentiels proche des orifices de sortie. Ce phénomène est accentué lors d'épisode de charges hydrauliques importantes, conduisant à la présence de zones à faibles écoulements.

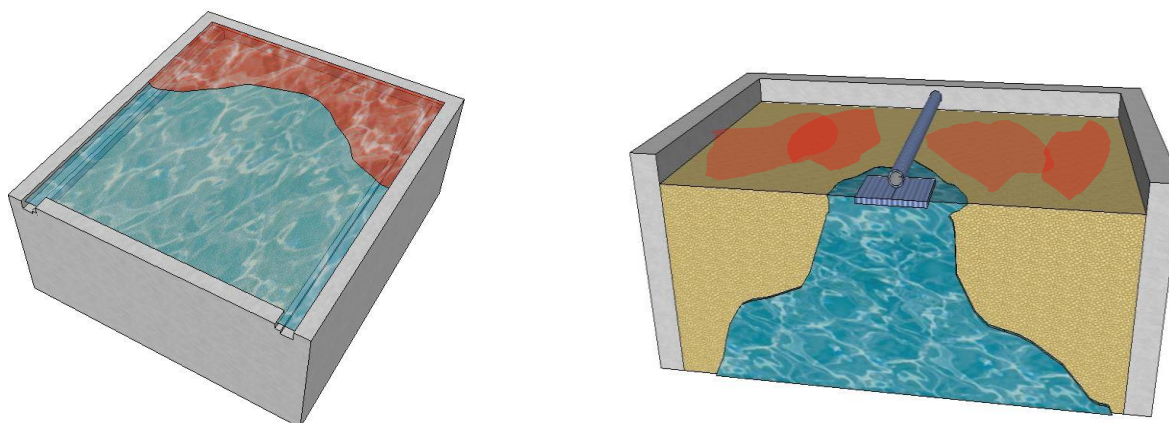


Figure 5 : Représentation des volumes morts observés sur le filtre d'apatite de la Station d'Aumont (à gauche) et de la Station de Tarcenay (à droite)

Le filtre de Coren a montré une certaine hétérogénéité dans la section transversale du lit lors des essais de pénétrométrie, ce qui peut avoir conduit à l'apparition de volumes morts. La densité du matériau a augmenté progressivement avec la profondeur du filtre comme le montre la Figure 6. Le filtre étant by-passé et drainé pendant la période hivernale, les phénomènes de cristallisation à la surface de l'apatite peuvent être exacerbés, collant effectivement les granulés les uns aux autres. Cette compaction à certains niveaux du lit filtrant a pu entraîner des perturbations de l'écoulement de l'eau et des hétérogénéités du lit.

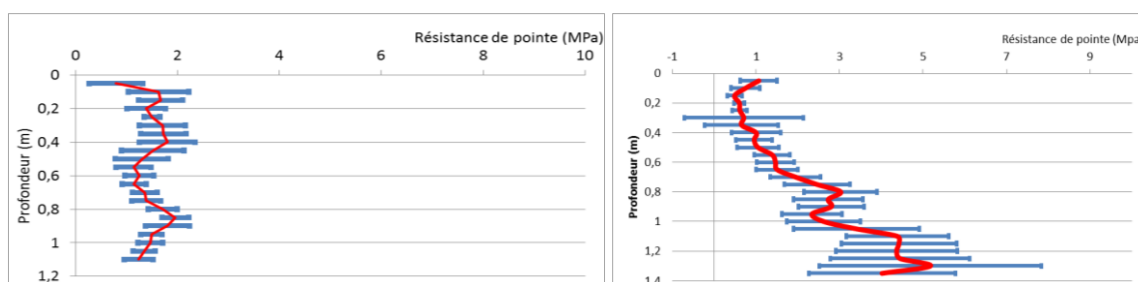


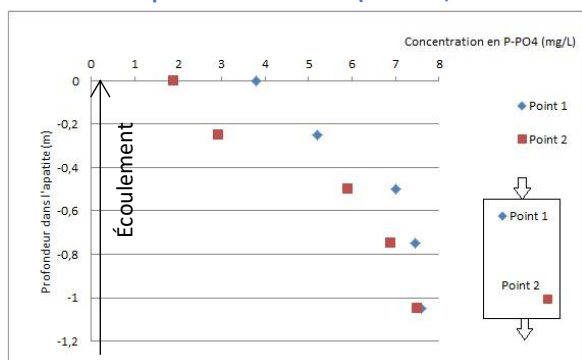
Figure 6 : Evolution de la résistance de pointe à différentes profondeurs du filtre d'Aumont (gauche – profil de densité normal) et de Coren (droite – anomalies dans le profil de densité).

Les filtres à écoulement vertical semblent sensibles à la qualité de la répartition des effluents et de leur récupération. Si une telle configuration permet de réduire les risques de colmatage sur le long terme, une attention particulière doit être mise en

œuvre quant à la conception hydraulique des ouvrages pour ne pas induire des passages préférentiels au sein des ouvrages.

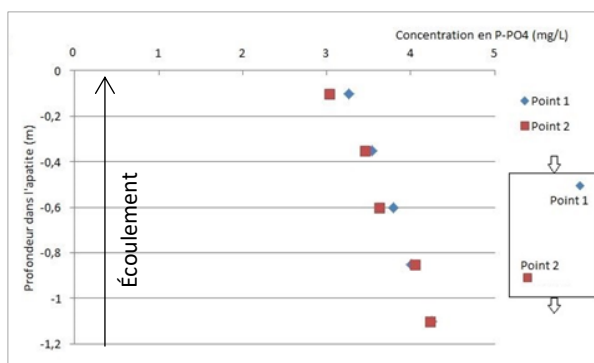
Ces hétérogénéités peuvent être également observées par les profils d'évolution des concentrations en phosphore. Ces profils ont été réalisés à différents endroits des filtres, par prélèvements internes à différents temps de séjour.

Figure 7 : Evolution de la concentration en P-PO43- en fonction de la profondeur du filtre (Aumont, octobre 2017)



2017)

Figure 8: Evolution de la concentration en P-PO43- en fonction de la profondeur du filtre (Aumont, février 2018 – temps de pluie)



fonction de la profondeur du filtre (Aumont, février 2018 – temps de pluie)

Les prélèvements réalisés sur la station d'Aumont (Figure 7) montrent une différence de rétention du phosphore entre les deux profils, traduisant des temps de réaction différents. A contrario, sur ce même filtre, la Figure 8 montre des concentrations identiques entre les deux profils. L'impact des temps de séjour (temps sec- temps de pluie) induit des écoulements différents sur l'ouvrage qui peut avoir un impact sur les performances réactionnelles.

En ce qui concerne le filtre de Coren (Figure 9 et Figure 10) on observe également quelques différences entre les profils. En avril 2018, on remarquera que les 30 premiers centimètres semblent inefficaces pouvant être synonyme d'une saturation du matériau.

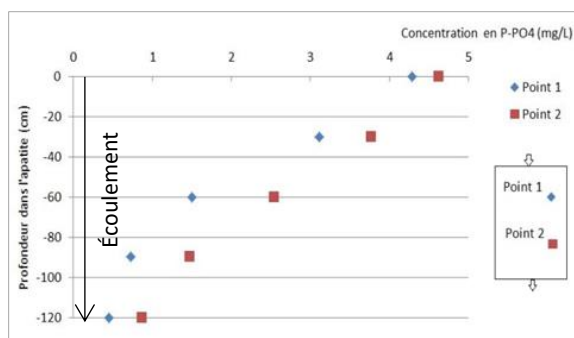


Figure 9 : Evolution de la concentration en P-PO43- en fonction de la profondeur du filtre (Coren, octobre 2017)

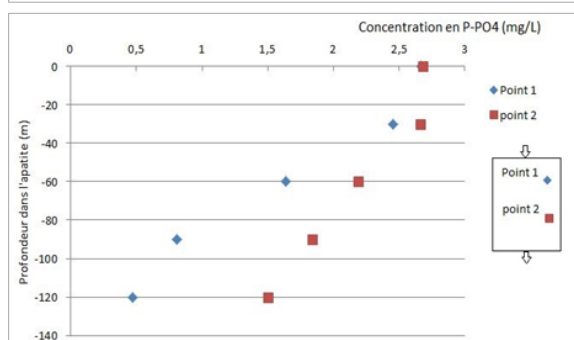
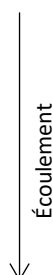


Figure 10 : Evolution de la concentration en P-PO4³⁻ en fonction de la profondeur du filtre (Coren, avril 2018)

En ce qui concerne le filtre de Tarcenay, la mauvaise distribution induite par la distribution produit une forte hétérogénéité des profils de concentration (Figure 11). Le point 1 correspond à une zone loin des rampes d'alimentation, supposée ne pas être sollicitée par les écoulement. Le point 2, proche d'une rampe d'alimentation concerne une zone supposée être sollicitée par les écoulements.

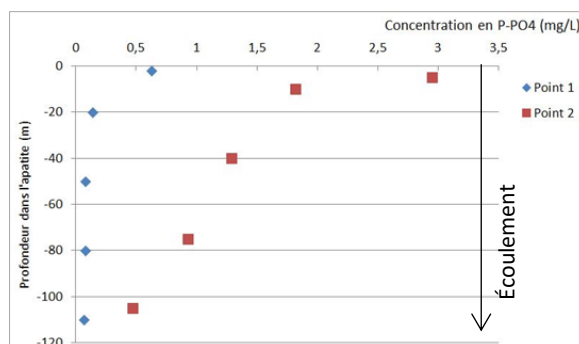


Figure 11 Evolution de la concentration en P-PO43- en fonction de la profondeur du filtre (Tarcenay, mars 2018)

Ainsi, au piquage nommé « point 1 » (Figure 11 et Figure 12), il y a une concentration en phosphates faible car l'eau n'est pas renouvelée par l'eau d'alimentation du filtre. En revanche, au niveau du « point 2 » on observe bien l'arrivée d'un effluent concentré à la surface du filtre, qui est ensuite traité

convenablement au cours de son écoulement au sein du média apatitique. Le filtre risque donc de saturer plus rapidement aux alentours des rampes d'alimentation.



Figure 12 Photo du système d'alimentation du filtre d'apatite de Tarcenay. Source : INRAE

Filtre à écoulement horizontal :

Pour Puisserguier, aucun volume mort n'a été identifié mais un court-circuit au début du test de traçage a été observé (Figure 4). L'observation visuelle a confirmé un écoulement de surface à différents endroits. Il est donc possible que la conductivité hydraulique ait diminué avec le temps en raison de l'accumulation de matière organique, du développement des Phragmites, ou de l'évolution de la densité de l'AG (compaction/dégradation). Une telle hétérogénéité d'écoulement dans le média a également été confirmée par des échantillonnages ponctuels internes, qui ont révélé des différences importantes dans les concentrations de P à des endroits du filtre ayant le même temps de séjour théoriques (Figure 13 et Figure 14). En raison de la grande surface du filtre et du système de distribution mis en œuvre (grandes rampes de distribution centrales avec un entretien insuffisant), la distribution du flux et les voies d'écoulement à l'intérieur du lit du filtre sont très hétérogènes, ce qui entraîne des variations de performance élevées à l'intérieur du filtre. L'absence d'une distribution homogène du flux est également causée par des hétérogénéités dans la densité du matériau. Les mesures au pénétromètre ainsi que l'observation directe ont révélé une compaction, une solidification et une désagrégation des granules à différents endroits du filtre. Ces perturbations de la densité du milieu (à des profondeurs comprises entre -10 et -30 cm de la surface, voir Figure 15, Figure 16 et Figure 17) pourraient être attribuées à des conditions de saturation hydraulique variables qui auraient pu assécher les couches plus superficielles et favoriser la cristallisation. En effet, bien que le filtre soit censé fonctionner à saturation

hydraulique, il s'est souvent avéré être partiellement non saturé pendant les campagnes.

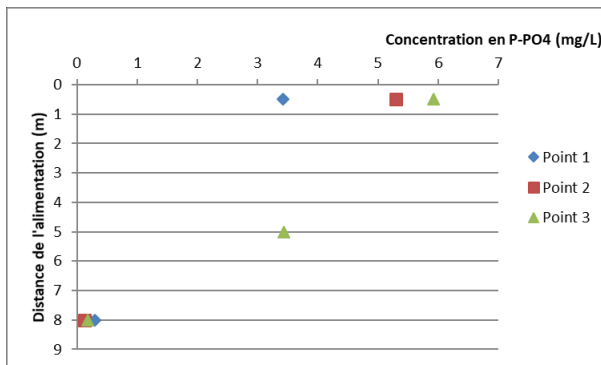


Figure 13 : Concentration en P-PO43- dans le filtre d'apatite (Puisserguier, juillet 2017)

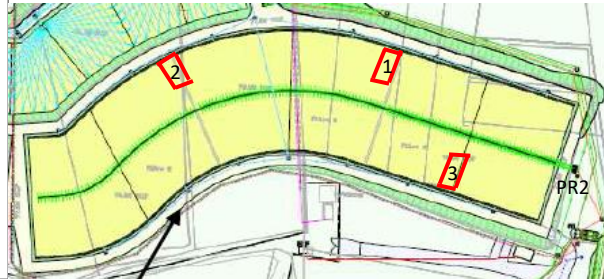


Figure 14 : Emplacement des points de mesures des concentrations en phosphates de la Figure 13

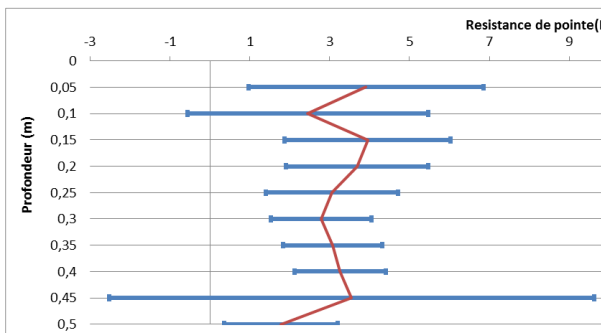


Figure 15 Evolution de la résistance de pointe à différentes profondeurs du filtre (médiane des 16 sondages) (Puisserguier, juillet 2017)

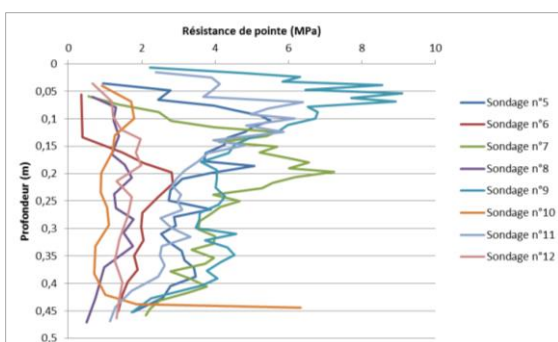


Figure 16 Résistances de pointe en différents points du filtre (Puisserguier, juillet 2017)

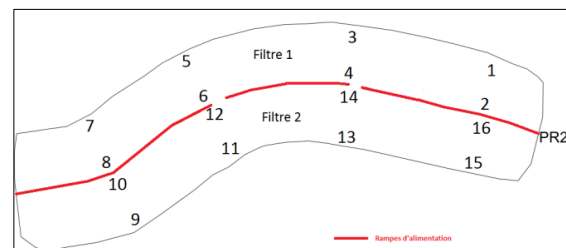


Figure 17 Emplacement des sondages de la Figure 16

Cette étude du fonctionnement hydraulique des filtres garnis d'apatite met en évidence des hétérogénéités de répartition et de traitement de l'effluent au sein des filtres, quel que soit le dispositif d'alimentation/distribution mis en place. Une

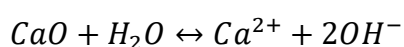
obturation des rampes d'alimentation du filtre à écoulement horizontal, ainsi qu'une mauvaise répartition de l'effluent à la surface du filtre saturé à écoulement vertical descendant impactent l'hydraulique et donc à terme les niveaux de rejet.

De même, les mesures de pénétrométrie dynamique ont permis de mettre en évidence des phénomènes de prise en masse (augmentation de la résistance mécanique du matériau) sur des ouvrages où le niveau de saturation n'est pas constant. Des phénomènes de cristallisation peuvent alors être accélérés. Les conditions de gestion des ouvrages semblent donc importantes pour maintenir une bonne homogénéité du matériau en termes de conductivité hydraulique, même si les mesures réalisées n'ont pas mis en évidence de problème majeur de colmatage chimique pour l'instant.

6. Qualité des eaux et performances globales

Problématique du pH de début de vie

Le suivi du filtre de Tarcenay, dès sa mise en service, a montré une augmentation spectaculaire du pH de l'effluent. Cette augmentation du pH est principalement due à la dissolution de la chaux du liant cimentaire de l'apatite granulée en contact avec l'eau, ce qui libère des ions hydroxyle dans l'effluent, comme représenté dans l'équation 8 (Yang et al. 2018) :



[8]

Une augmentation de la sursaturation du milieu (pH et concentration en Ca^{2+} élevés) favorisant la précipitation de phosphates de calcium et de carbonates de calcium pouvant accélérer la prise en masse du matériau.

On notera pour la station de Tarcenay, que la couche de calcite au-dessus de l'apatite peut également contribuer à maintenir un pH basique plus longtemps. La Figure 18 montre l'évolution du pH en fonction de la quantité d'effluents passés par volume de filtre. Le pH passe en dessous du seuil réglementaire supérieur de 8,5 unités pH après 100 m^3 d'eau par m^3 de filtre ou $420 \text{ m}^3/\text{m}^3$ si l'on considère les zones mortes.

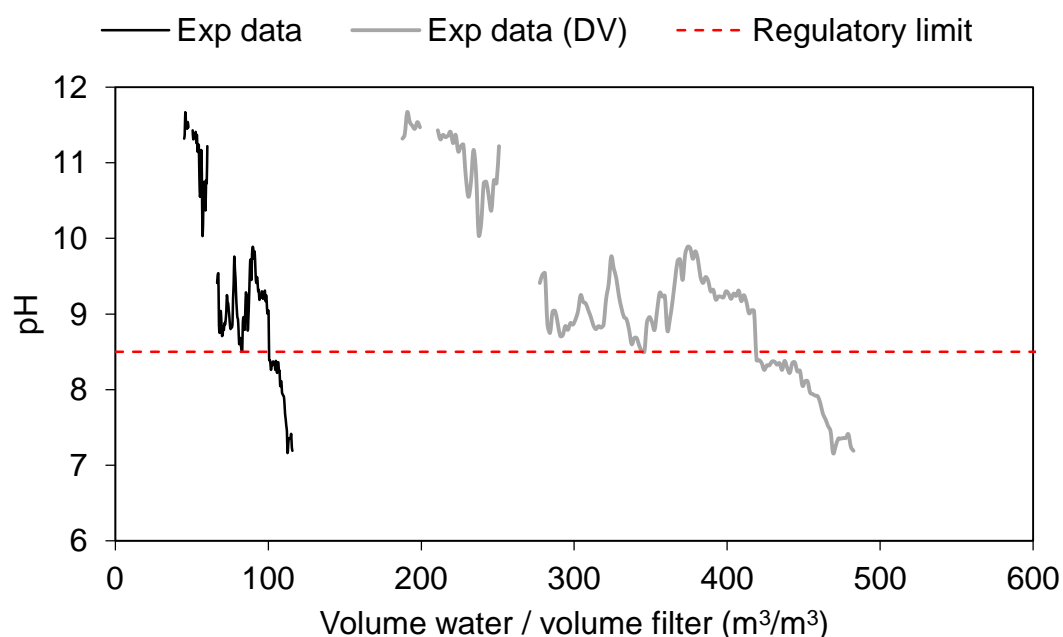


Figure 18 : Evolution du pH en fonction du volume d’eau passé par volume d’apatite en sortie du filtre garnis d’apatite de Tarcenay (Exp data (DV) : avec prise en compte des volumes morts).

Comme des valeurs élevées de pH dans les effluents peuvent mettre en danger les écosystèmes aquatiques, **une correction du pH des effluents de la station doit être mise en œuvre pendant des périodes importantes après la mise en service du filtre** (de quelques mois à environ un an selon la conception du filtre – exemples pour les stations suivies au Tableau 11).

Tableau 11 : Tableau récapitulatif du temps théorique nécessaire pour atteindre un pH de 8,5 sur les stations de Coren, Aumont, Puisserguier, Tarcenay et Daumeray

Stations	Aumont	Coren	Puisserguier	Tarcenay	Daumeray
EH	500	390	4500	1400	1800
Débit journalier théorique (m ³ /j)	75	58,5	675	210	270
Volume d’apatite (m ³)	55	55	1200	337,5	277,5
Volume pour atteindre ph=8,5 (m ³ eau/m ³ apatite)	250	250	250	250	250
Temps en année nécessaire pour atteindre pH = 8,5	183 jours 0,5 an	235 jours 0,6 an	444 jours 1,2 an	402 jours 1,1 an	257 jours 0,7 an

Concentrations

Le Tableau 12 présente l'ensemble des concentrations mesurées en entrée et sorties des filtres garnis de Phosclean issues de bilan 24 h SATESE ou des campagnes de mesure INRAE.

Tableau 12: Récapitulatifs des concentrations en entrée et sortie des filtres d'apatite des stations étudiées

		DBO5		DCOb		MES		NK		Pt		P-PO4		
		E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	
Aumont	A	moy	<3	<3	34.2	19.2	<4	<4	<1	<1	4.5	1.9	4.7	1.7
		ecart type	/	/	23.2	14.9	/	/	/	/	2.72	2.07	1.99	1.55
		med	/	/	26	14	/	/	/	/	4.83	0.94	3.52	1.39
		min	<3	<3	<20	6	<2	<2	<1	<1	<0,12	0.1	3.08	0.09
		max	6	<3	75	61	5.5	<4	1.1	23	7.68	7.04	6.15	4.62
		nbre de valeur	4	12	5	14	5	14	2	10	5	15	4	15
Coren	B	moy	7.7	<3	41	<20	10.2	5.6	<2	3.3	3.6	1.00	3.3	0.88
		ecart type	10.2	/	33	/	12.1	6.7	/	1	0.8	0.41	0.7	0.41
		med	3	/	22	/	4	2	/	3	3.7	1.08	3.30	0.84
		min	<3	<3	<10	<10	<2	<2	<2	<3	2.2	0.12	2.43	0.4
		max	26	11	96	43.5	31	21	5.7	4.7	4.88	1.46	4.57	1.61
		nbre de valeur	5	4	8	9	9	9	4	5	9	10	9	10
Puisserguier	C	moy	26.1	<3	71.4	16.3	27.4	<2	6.4	4.59	5.4	0.49	4.94	0.43
		ecart type	23.90	/	28.2	6	10.5	/	/	15.1	2.04	0.37	2.18	0.32
		med	26.1	/	66	14.7	31	/	/	1.08	5	0.39	4.42	0.34
		min	9.2	<3	36	10	12	<2	/	0.18	2.66	0.1	1.07	0.09
		max	43	6	106	38	40	7	/	78.2	7.52	1.68	10.36	1.4
		nbre de valeur	2	35	5	48	5	37	1	26	5	51	50	51
Tarcenay	D	moy	3	3.8	<20	<20	<2	<2	3.5	6.1	3.40	0.32	3.15	0.28
		ecart type	/	1.13	/	/	/	/	1.56	5.46	0.5	0.09	0.46	0.09
		med	/	3.8	/	/	/	/	3.5	3.2	3.12	0.35	2.92	0.31
		min	/	3	<20	<20	<2	<2	2.4	2.7	3.1	0.21	2.85	0.18
		max	/	4.6	34	<20	<2	7.1	4.6	12.4	3.97	0.39	3.68	0.34
		nbre de valeur	1	2	3	2	2	2	3	3	3	3	3	
Daumeray	E	moy	1.52	1.83	22	22.6	3	6.83	<2	8.33	2.62	<0,5	2.61	0.73
		ecart type	0.93	0.55	4.42	5.73	1.2	6.60	/	15.4	0.76	/	0.75	0.93
		med	1.2	1.7	20	22.5	3	5.5	/	2.5	2.9	/	2.86	0.55
		min	0.5	1	17	14	2	2	0.1	2	1.28	<0,1	1.28	0.03
		max	3	2.8	28	30	4	27	<2	56	3.6	0.7	3.58	3.63
		nbre de valeur	5	12	5	12	4	12	2	12	13	14	13	12

Les quantités de DBO₅ et MES entrantes sur les filtres d'apatite d'Aumont, Coren, Daumeray et Tarcenay sont faibles. Cela s'explique par la position du filtre dans la filière. En effet, sur ces quatre stations, les filtres garnis d'apatite sont installés en fin de filière (Tableau 6) après un ou deux étages de FPR qui permettent de retenir la majeure partie des MES et de traiter l'ensemble de la pollution organique. Cet emplacement dans la filière permet de limiter le colmatage biologique et physique de l'ouvrage, d'éviter la formation de biofilm qui limiterait les sites de précipitation du phosphore et donc sa rétention. En revanche, à Puisserguier, le filtre garni d'apatite se situe en milieu de filière, après seulement un étage de FPR à écoulement vertical, ce qui explique les concentrations en DBO₅ et MES plus importantes. Toutefois, pour éviter le développement de biofilm dans le matériau Phosclean, une couche de graviers a été installée en amont (Figure 19). Les concentrations moyennes en DBO₅

et MES entrant sur le filtre d'apatite ne sont donc pas forcément les mêmes que celles atteignant la couche de Phosclean dans le filtre.

Le Tableau 12 permet de constater que l'effluent qui arrive sur les filtres d'apatite est bien nitrifié (NK faible), donc à priori correctement oxygéné. De plus, la quantité de phosphore entrante sur les filtres est assez similaire pour toutes les stations (entre 3 et 5 mg P-PO₄³⁻/L en moyenne).

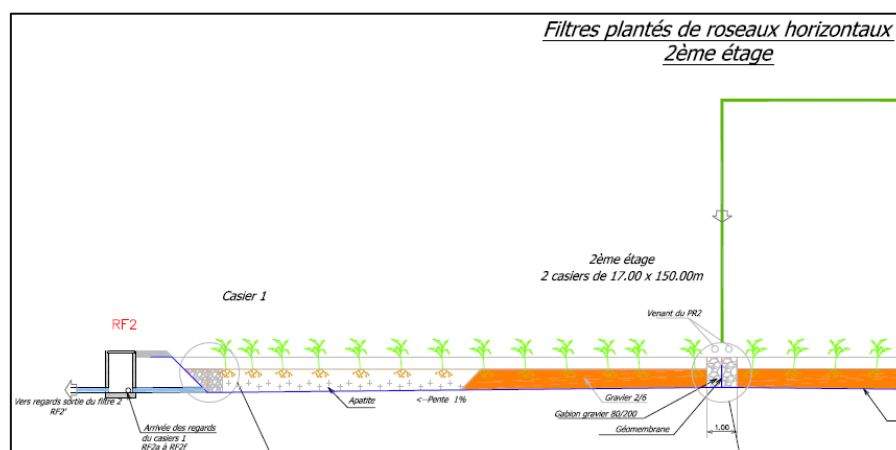


Figure 19 : Extrait du profil hydraulique de la station de Puisserguier, agencement du filtre garni d'apatite

Tableau 13 : Comparaison des ratios molaires P-PO₄³⁻/Pt et Ca²⁺/P-PO₄³⁻ en entrée et sortie des filtres garnis d'apatite des stations étudiées

		Ratio P-PO ₄ ³⁻ /Pt		Ratio Ca/P-PO ₄ ³⁻	
		E	S	E	S
Aumont	A	0,99	0,90	19,5	26,1
Coren	B	0,91	0,89	8,78	40,2
Puisserguier	C	0,91	0,88	28,2	70,8
Tarcenay	D	0,93	0,87	12	215

Sur toutes les stations étudiées, le ratio P-PO₄³⁻/Pt est élevé : la majeure partie du phosphore est donc présente sous forme dissoute (P-PO₄³⁻) (Tableau 13).

Le ratio Ca²⁺/P-PO₄³⁻ fournit des indications sur la qualité de l'effluent entrant sur le filtre. On peut remarquer une faible quantité de calcium par rapport aux orthophosphates en entrée des filtres de Coren et Tarcenay. C'est pour cette raison qu'une couche de 10 cm de matériau calcaire en surface de ces filtres est déposée, afin d'augmenter la disponibilité du calcium pour la précipitation du phosphore.

L'étude de l'évolution des valeurs de redox, pH et, conductivité au cours des bilans 24h a confirmé le caractère domestique des effluents entrants sur les stations et l'absence d'influence de l'apatite sur ces paramètres (hormis la période de démarrage pour le pH).

Le suivi de la concentration en $P-PO_4^{3-}$ au cours des campagnes de mesures (analyseur PO_4^{3-} en continu en sortie des filtres d'apatite) n'a pas montré d'anomalie particulière. La concentration en $P-PO_4^{3-}$ en sortie de filtre est stable au cours de la journée, montrant la fiabilité et la robustesse du traitement lorsque les mécanismes de rétention du P sont opérants.

Performances de rétention du Phosphore

L'efficacité de rétention du phosphore dépend de la charge cumulée de P retenue par un filtre particulier. Les résultats de performance peuvent être représentés en termes de CRP (capacité de rétention du P). Pour calculer le niveau de saturation, on a utilisé les données issues de l'historique des performances des enquêtes réglementaires et des données des campagnes de mesure. Étant donné que les données réglementaires ne concernent souvent que les concentrations à l'entrée et à la sortie de la STEU, et non spécifiquement le filtre déphosphatant, une estimation de l'évolution des performances a été réalisée. Ces estimations ont été basées sur plusieurs critères :

- la concentration en phosphate (PO_4-P) à la sortie du filtre est déterminée à partir des mesures du phosphore total (PT) en appliquant un rapport moyen entre le phosphore particulaire (PP) et les matières en suspension (MES) obtenus lors des campagnes de mesures ($PP/MES = 0,01$). Lorsque le filtre est en deuxième étape (filtre C), la concentration en P à la sortie du filtre est assimilée à la concentration en P à la sortie de la STEP (sous forme de PO_4-P), puisqu'aucune rétention significative de P n'est attendue au troisième étage de traitement ;
- la concentration moyenne en PO_4-P à l'entrée des campagnes de mesure pour un filtre particulier est utilisée lorsqu'aucune donnée n'est disponible ;
- les estimations sont effectuées en considérant un débit moyen constant basé sur l'ensemble des données disponibles de chaque site.

L'application de ces critères entraîne, de fait, un niveau élevé d'incertitude, lié aux estimations, qui doit être prise en compte pour l'interprétation des résultats. Les caractéristiques des eaux entrantes sur les filtres A, B, C sont présentées en annexe

En représentant l'évolution de la quantité de P retenue en fonction de la charge cumulée reçue par les filtres, on peut discuter de la capacité maximale de rétention des apatites granulées en conditions réelles. La Figure 20 montre des tendances initiales de rétention similaires pour de faibles charges cumulées de P dans tous les filtres. Néanmoins, l'évolution de la performance du filtre avec l'augmentation de la charge cumulée n'est visible que pour le filtre A. Une réduction de l'efficacité du filtre est observée à environ 3,5 g de PO_4-P retenu / kg de matériau, atteignant une tendance asymptotique à 4,0 g de PO_4-P / kg de matériau. Lorsque le volume mort (DV) estimé est pris en compte, la CRP maximale est atteinte à 7,4 g PO_4-P / kg de matériau P. Plusieurs facteurs peuvent affecter de manière significative les

estimations de la CRP, comme la présence de zones mortes, ainsi que les incertitudes associées aux débits et aux concentrations d'entrée. Par exemple, pour considérer l'impact des hypothèses de concentration en entrée, l'écart type de la concentration moyenne en entrée peut être utilisé (+ - SD). La Figure 20 (droite) met en évidence la grande variabilité des estimations de la CRP due à l'incertitude associée à la faible fréquence des relevés réglementaires.

Quoi qu'il en soit on observe dans tous les cas de figure une baisse des performances de rétention dans le temps, jusqu'à une asymptote synonyme d'une rétention nulle. Lorsque comparé aux résultats obtenus à l'échelle du laboratoire (Delgado-Gonzalez et al., 2020), avec de l'eau synthétique et dans des conditions contrôlées, on observe une tendance similaire. Au regard des incertitudes présentes sur les données terrain, deux aspects majeurs peuvent affecter négativement la rétention du P dans les systèmes à grande échelle : le développement de la biomasse sur la surface du matériau filtrant (Harouiya et al. 2011) et l'influence de plusieurs ions différents présents dans l'effluent, sur la réaction chimique. Il convient de noter que si l'on tient compte du volume mort et de l'incertitude sur la concentration d'entrée, l'estimation peut rapprocher la courbe de saturation de celle obtenue dans des conditions de laboratoire.

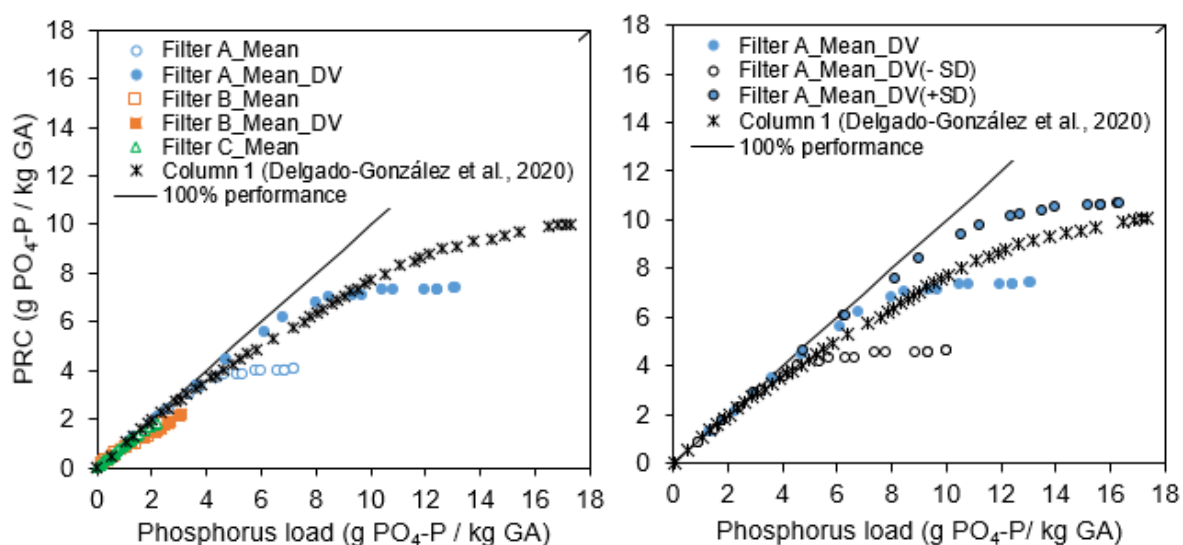


Figure 20 gauche : Evolution de la capacité de rétention du phosphore de l'apatite granulée. Les estimations basées uniquement sur les concentrations moyennes de P en entrée sont ici considérées. DV : volume mort ; Droite : Evolution de la PRC du filtre A en considérant les volumes morts (45%). SD : écart-type ; DV : volume mort.

Cinétiques de rétention du Phosphore

Les cinétiques réactionnelles ont été évaluées soit à partir des concentrations d'entrée/sortie soit par échantillonnage interne au filtre. La calibration des paramètres du modèle pour les deux types méthodes implique, cependant, des biais. Lorsque l'on définit les valeurs de kv sur la base de données moyennes d'entrée/sortie, une forte incertitude sur le kv est observée pour les concentrations de sortie proches de C*. D'autre part, lorsque la concentration de sortie est élevée, C* ne peut pas être estimé correctement. En échantillonnant au cœur du filtre il est possible de suivre

l'évolution de la teneur en phosphore au sein du réacteur. Néanmoins, l'hétérogénéité des écoulements au sein du média peuvent également induire des incertitudes. Par conséquent, les paramètres du modèle sont ici discutés uniquement en tant qu'ordre de grandeur et comparés aux expériences réalisées dans des conditions contrôlées (Delgado-González et al., 2021).

La Figure 21 montre les coefficients cinétiques estimés par échantillonnage interne pendant les campagnes de terrain. L'évolution de k_v avec le CRP obtenu dans une colonne de laboratoire avec de l'eau synthétique est également tracée pour comparaison. Un exemple de la façon dont le modèle a été ajusté aux données expérimentales pour déterminer les paramètres du modèle k_v et C^* est également représenté. La méthode de résolution non linéaire GRG (Generalized Reduced Gradient) a été utilisée pour les calculs. L'efficacité hydraulique des filtres a été prise en considération pour les estimations. Tous les filtres ont montré des coefficients de vitesse cinétique faibles (voir annexe), dans la plupart des cas, inférieurs à ceux déterminés pour la colonne de laboratoire, bien que l'on puisse supposer que les résultats restent dans le même ordre de grandeur (k_v des expériences sur la colonne de laboratoire $\pm 1\text{h}^{-1}$). Les différences sont probablement liées aux incertitudes associées aux données historiques et aux hétérogénéités d'écoulement dans la masse du filtre qui ne peuvent être prises en considération (un débit moyen est utilisé mais les mesures sont localisées en un point précis du filtre). En outre, la mise en œuvre des réactions dans des conditions réelles (eaux usées au lieu d'eau synthétique) peut également affecter les taux cinétiques par rapport aux expériences de laboratoire avec des solutions synthétiques (Kowacz et al. 2010, Molle et al. 2011).

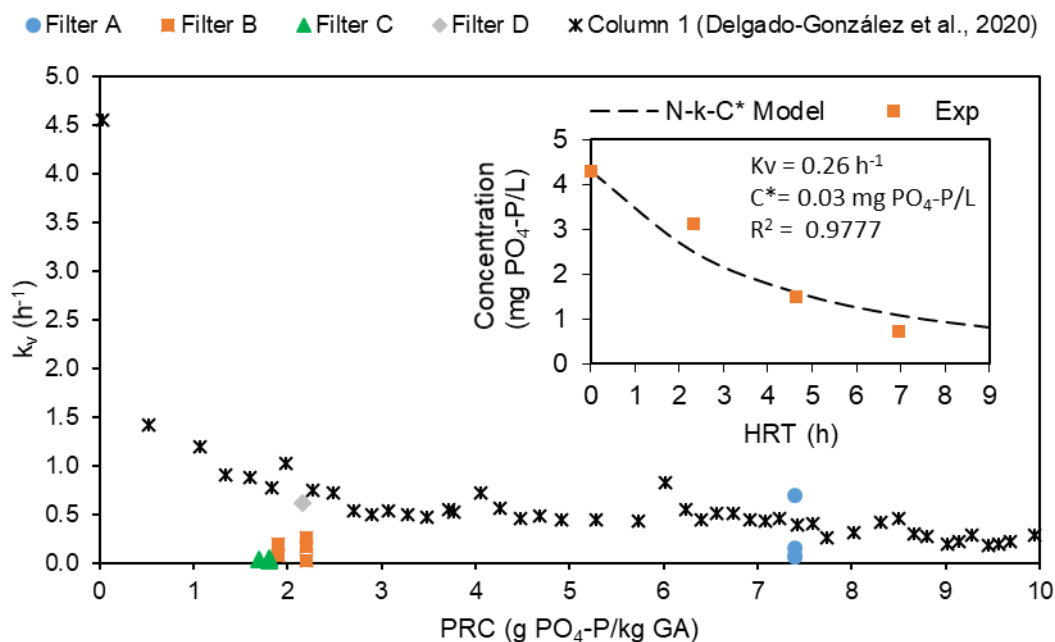


Figure 21 Evolution de la concentration en P-PO43- en sortie des filtres garnis d'apatite des stations étudiées en fonction du volume d'eau passé par m3 d'apatite. VM : prise en compte du volume mort.

Un mécanisme de rétention qui s'apparente à de l'adsorption

Les différents profils réalisés montrent que, sur des filtres ayant retenu une quantité importante de phosphore (Filtre A), la rétention devient non opérante dans la partie amont du filtre, là où la rétention a été la plus importante, et que seule la partie aval est encore effective. Le système semble donc s'apparenter à un fonctionnement de type « adsorption », une fois la saturation du matériau atteinte, aucune rétention n'est possible.

Ces résultats montrent que le matériau pourrait se comporter davantage comme un substrat adsorbant que comme un catalyseur de précipitation de surface. Même si des précipités peuvent se former dans la microporosité des grains, le remplissage de cette porosité interne peut conduire à un arrêt réactionnel, comme dans le cas d'une saturation de site d'adsorption. Par conséquent, des modèles d'adsorption à lit fixe ont été utilisés sur le filtre A, le plus avancé en terme de rétention, pour évaluer l'évolution des concentrations de sortie avec le temps. Les calculs ont considéré un débit constant (53 m3/jour), une concentration d'entrée constante (valeur moyenne = 4,4 mg PO4-P/L) et 45% de zones mortes.

Le modèle de Bohart-Adams (BAM) et le modèle dose-réponse modifié (MSRM) ont été utilisés et comparés aux données expérimentales (Figure 22). Dans les deux cas, les régressions non linéaires des modèles se sont révélées en meilleur accord avec les données expérimentales que les régressions linéaires (Tableau 14). Parmi les

expressions non linéaires, la qualité de l'ajustement est légèrement meilleure pour le MDRM. Bien que les résultats précédents sur les performances hydrauliques aient montré que le système ne se comporte pas comme un réacteur à écoulement piston, le MDRM est un modèle empirique particulièrement adapté à des temps expérimentaux très longs comme dans le cas de cette étude.

En utilisant des modèles à lit fixe, on peut également prédire la capacité maximale de rétention du phosphore du système. Celle-ci était de 8.0 et 7.0 g PO₄-P /kg selon les régressions non linéaires du MDRM et du BAM, respectivement. Les prédictions sont en accord avec les résultats présentés à la Figure 20.

L'objectif de cette analyse n'était pas de donner une évaluation approfondie des mécanismes de sorption mais de pouvoir corrélérer le comportement de l'apatite granulée avec ceux associés aux systèmes de sorption. En ce sens, sur la base des résultats donnés, on peut supposer que le filtre A s'est comporté comme un milieu adsorbant.

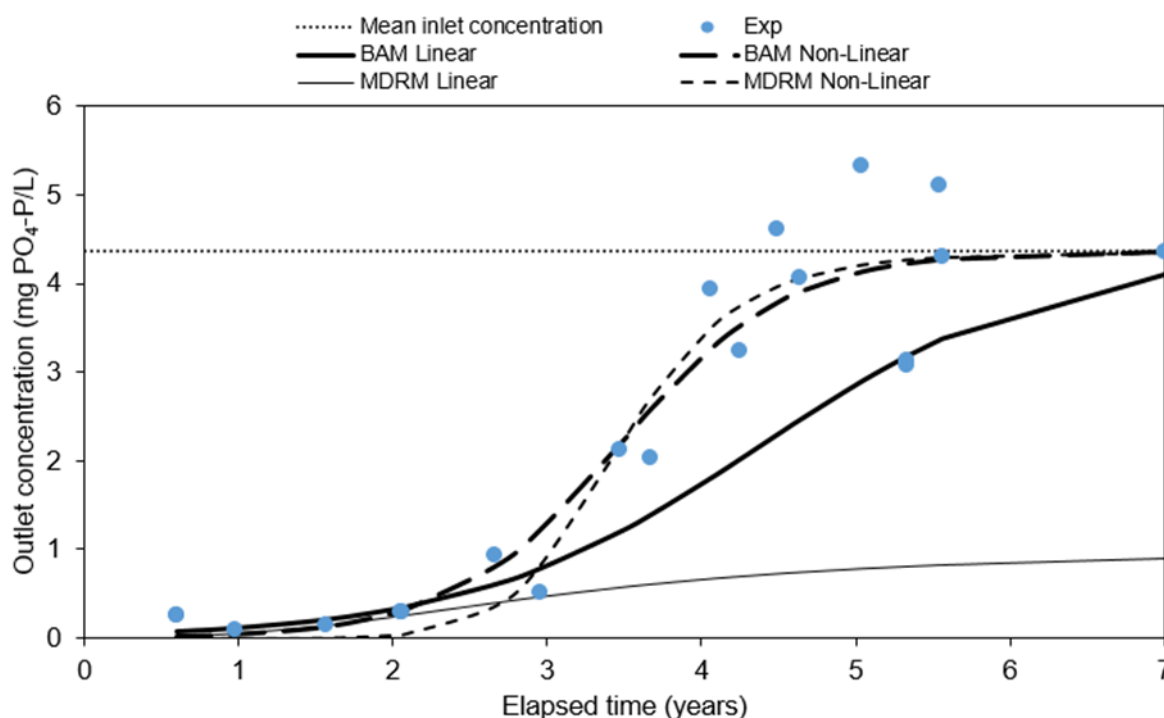


Figure 22 Comparaison de l'évolution de la concentration de sortie du filtre dans le temps avec avec de smodèles d'adsorption pour la station d'Aumont.

Tableau 14 : Paramètres d'ajustement des modèles de Bohart and Adams et dose-réponse modifié (somme du carré des erreurs (SSE), coefficient de corrélation (R²) et chi 2 (X²).

	Non-linéaire				Linéaire					
	Paramètres d'ajustement		SSE	R ²	X ²	Paramètres d'ajustement		SSE	R ²	X ²
BAM	K _{BA} = 8.0E-7	N ₀ = 6,500	0.36	0.902	1.0	K _{BA} = 4.59E-7	N ₀ = 8,248	29.3	0.809	0.9

MDRM	a = 9.00	q ₀ = 8.0	0.35	0.910	0.0	a = 2.65	q ₀ = 7.24	31.7	0.647	0.0
-------------	----------	----------------------	------	-------	-----	----------	-----------------------	------	-------	-----

7. Mécanismes de rétention

Delgado-González et al. (2021) ont constaté que la rétention du P se produisait de deux manières différentes en fonction de la concentration en calcium et de son impact sur la sursaturation de la solution par rapport aux phases solides CaP (hydroxyapatite (HAP) comme précipité référent). Pour de faibles concentrations de Ca (environ 70 mg/L), les ions ont pu diffuser à travers la porosité interne des granules en s'adsorbant puis en précipitant dans les pores. Cela finit par boucher leur porosité interne à partir d'une profondeur de 100-300 µm de la surface. Une fois que les précipités atteignent la surface des granules, la réaction ne se produit pas à un rythme suffisant (surface spécifique plus faible), ce qui entraîne une diminution de la performance de rétention. Pour les solutions avec une concentration en Ca plus élevée (environ 110mg/L), la sursaturation permet une précipitation hétérogène sur la surface des granules, conduisant à des couches superposées de précipités HAP carbonatés qui peuvent théoriquement croître jusqu'à ce que la porosité du filtre se bouche. La sursaturation d'une solution par rapport à une phase solide particulière peut être évaluée par l'indice de saturation (IS). Il dépend de la température, de la force ionique de la solution et de la concentration des éléments constitutifs de la phase solide en solution et est défini par :

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} = \log \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{(\prod_i a_i^{v_i})_{eq}}$$

Où IAP est le produit d'activité ionique, K_{sp} est la constante du produit de solubilité, a_i est l'activité du ième élément constitutif du solide en solution, v_i est le nombre stœchiométrique pour le ième élément et "eq" indique l'équilibre chimique.

Les conditions de sursaturation des filtres suivis ont été évaluées pour aider à identifier le processus impliqué dans la rétention du P avec des eaux usées réelles. Les indices de saturation (IS) de l'influent ont été calculés à l'aide de Phreeqc (Parkhurst et Appelo 2013) Le Tableau 15 montre les caractéristiques de sursaturation de l'influent dans le filtre A (ensemble des filtres en annexe) révélant des conditions de sursaturation en ce qui concerne les phases CaP comme le phosphate tricalcique (TCP), le phosphate octocalcique (OCP) et l'hydroxyapatite (HAP), mais aussi avec des composés carbonés comme la calcite et la dolomite. Les IS, en particulier pour l'HAP sont proches des caractéristiques de l'influent de la colonne 1 de Delgado-González et al. (2021) où l'adsorption et la précipitation ont eu lieu à l'intérieur des granules. De tels résultats expliqueraient les faibles taux cinétiques observés dans la Figure 21.

Tableau 15 : Indices de saturation par rapport aux différentes phases solides de la solution d'entrée du filtre A pendant les différentes campagnes, comparés aux indices de saturation moyens de la solution d'entrée des colonnes 1 et 2 de Delgado-González et al. (2021). Simulation réalisée avec Phreeqc en utilisant une base de données LLNL modifiée.

		SI HAP	SI OCP	SI TCP	SI DCPD	SI Calcite
Colonne 1	Phase 1 et 2	10.4	4.90	2.29	-13.3	-0.06
Colonne 2	Phase 1	12.2	5.87	3.18	-13.3	0.38
Filtre A	Campagne 1- échant. 1	9.7	4.22	1.87	-13.6	0.09
	Campagne 1- échant. 2	9.9	4.03	2.22	-13.8	0.31
	Campagne 2- échant. 1	9.9	4.09	2.31	-13.7	0.43
	Campagne 2- échant. 2	7.4	2.78	0.61	-13.8	-0.45

Afin d'évaluer la similarité des processus de rétention dans les systèmes à grande échelle avec ceux observés dans les colonnes de laboratoire, des images par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des échantillons du lit de filtration pour les filtres A, B et C. Les micrographies (voir annexes) ont révélé une surface poreuse avec une morphologie proche de celle d'un granulé brut dans tous les cas. Quelques traces de particules cristallines ont également été observées sur la surface des granules mais une couche de précipité enveloppant les granules n'était pas présente comme cela a été observé dans Delgado-González et al. (2021).

La différence mentionnée peut être comprise à partir de la comparaison des deux images de la Figure 23. La Figure 23a montre une surface poreuse avec quelques résidus et particules cristallines d'un granulé du filtre B. L'apparence de la surface des granules des autres filtres était également similaire à celle de la Figure 23.a. La Figure 23b montre une micrographie d'un échantillon prélevé dans la colonne de laboratoire alimentée avec une forte concentration de calcium (Delgado-González et al., 2021). Une morphologie complètement différente de la surface est clairement observée ; une couche de dépôt s'est formée sur le granule, qui a été identifié comme un HAP carbonaté dans Delgado-Gonzalez et al. (2021). Par conséquent, concernant les échantillons des filtres à échelle réelle, il n'y a pas d'éléments indiquant une précipitation effective des phosphates de calcium à la surface des granules.

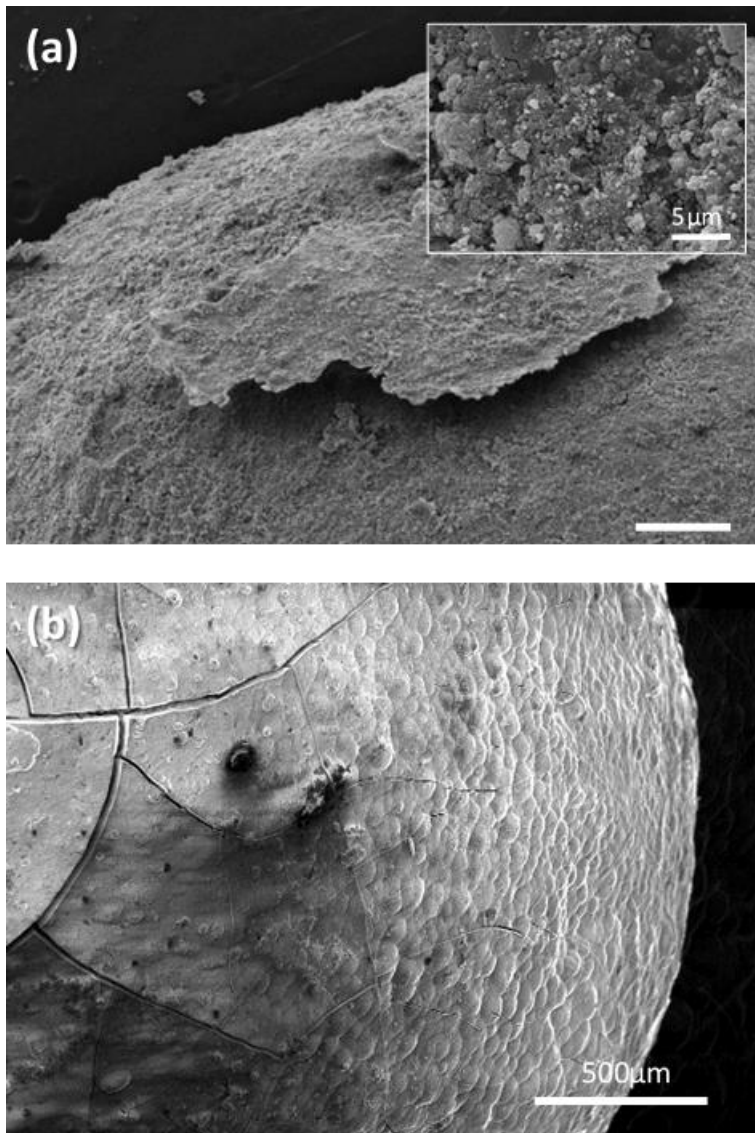


Figure 23 Image MEB de la surface d'un granule prélevé sur la station B (image a) et sur colonne de laboratoire alimentée avec une eau enrichie en calcium.

En conclusion, il apparaît que la rétention du P s'effectue de manière similaire à celle des solutions faiblement sursaturées des filtres à l'échelle du laboratoire. La dynamique de rétention pourrait alors être assimilée à un processus de sorption plutôt qu'à un processus de précipitation, raison pour laquelle les données sont relativement bien corrélées avec les modèles d'adsorption. Les principales différences dans les performances et la cinétique de rétention du P par rapport aux expériences sur colonne sont les suivantes : (1) l'effet d'échelle qui expliquerait une réduction de la performance hydraulique ; (2) l'impact de la concentration en ions et en molécules organiques et inorganiques sur la sursaturation de la solution ; (3) la réduction de la surface disponible due à l'adsorption de molécules organiques et/ou au développement de la biomasse sur les granules.

IV. CONCLUSION – DISCUSSION

Le retour d'expérience des filtres plantés de roseaux dont la filière comporte un filtre garnis d'apatite Phosclean® de première génération (Phosclean®1G) en France a permis de mettre en évidence certains problèmes critiques qui devraient être pris en compte dans la conception et la mise en œuvre de ces systèmes.

En termes de performance hydraulique, l'utilisation de plusieurs mesures et techniques différentes (tests de traçage, mesures au pénétromètre et échantillonnages ponctuels) a permis de déterminer la présence de volumes morts dans les quatre filtres de cette étude. Puisque la configuration horizontale a conduit à des hétérogénéités importantes dans le média et dans le flux d'eau, un filtre vertical avec une lame d'eau permanente en surface semble être une meilleure configuration assurant la saturation hydraulique du filtre. Néanmoins, une attention particulière doit être portée à la conception et à l'installation du système de distribution hydraulique et de collecte pour éviter la présence de zones mortes. D'une manière générale, un filtre à écoulement vertical à flux descendant est à privilégier dans la mesure où la zone d'entrée qui se charge le plus vite en phosphore est facile d'accès. Un remplacement partiel de cette zone est donc envisageable en cas de colmatage chimique ou de perte d'efficacité. Au regard de l'importance de l'optimisation hydraulique des ouvrages sur les performances de traitement, on pourrait imaginer qu'un traçage hydraulique pourrait être réalisé lors de la phase de réception de l'ouvrage afin de valider son opérationnalité.

Le suivi du pH pour le filtre de Tarcenay, en début de vie, a montré une augmentation significative du pH de l'effluent. Environ 420 m³ d'eau par mètre cube de filtre ont été nécessaires pour réduire le pH aux limites réglementaires en considérant les zones mortes. Il est donc nécessaire en début de vie des ouvrages de tamponner le pH de sortie.

La capacité de rétention maximale du Phosclean en conditions réelles a été estimée à 7,4 g PO₄-P /kg sur la base du filtre A et en considérant la présence de zones mortes. En fonction des caractéristiques spécifiques du filtre et des eaux usées, cela se traduit par une durée de vie effective de la rétention de cinq à six ans. Cependant, le manque de données historiques a introduit des incertitudes importantes dans les estimations, ainsi la CRP maximale peut varier de 4,6 à 10,7 g PO₄-P /kg de Phosclean. Cette capacité de rétention maximale déterminée pour les filtres à apatite granulée en grandeur réelle est cohérente avec les résultats des colonnes de laboratoire (environ 10 g PO₄-P/kg).

Les valeurs de kv pour les filtre de Phosclean à échelle réelle sont généralement plus faibles mais proches de celles obtenues pour les expériences en laboratoire de Delgado-González et al. (Delgado-González et al. 2021). Les hétérogénéités

d'écoulement et l'influence des eaux usées peuvent être responsables de ces différences. Le calcul des indices de saturation et l'observation de micrographies MEB de la surface des granules ont permis de montrer que la rétention du P a lieu par adsorption et précipitation au sein de la porosité des granules sans que l'on puisse former de précipitation durable à leur surface. En conséquence, le comportement du système peut être comparable à un processus d'adsorption : une fois la microporosité interne des granules saturée la rétention du P est inopérante.

Au regard de l'incapacité du matériau à retenir le phosphore sur le long terme le projet APPROVE a orienté la suite des travaux sur l'étude d'apatite naturelle afin de préciser leurs performances sur le long terme ainsi que les conditions de mise en œuvre, au regard d'une granulométrie relativement fine, dans des ouvrages de traitement.

V. ANNEXE

Tableau 16 : Caractéristiques des eaux entrée filtre apatite (valeur moyenne \pm écart-type (nombre d'échantillons)).

Filtre	Débit (m ³ /j)	Charge hydraulique	pH	Cond. (μS/cm)	Redox (mV)	Concentration (mg/L)					
						PO ₄ -P	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	DCO*	DBO ₅	MES
A	53 \pm 40(7)	71%	7.6 \pm 0.4 (6)	993 \pm 302 (4)	371 \pm 128 (4)	4.4 \pm 1.4 (5)	122 \pm 31 (4)	245 \pm 52 (4)	31 \pm 20 (7)	4 \pm 1 (5)	7 \pm 8 (6)
	B**					44 \pm 18 (9)	77%	6.6 \pm 0.3 (9)	703 \pm 177 (9)	278 \pm 259 (7)	3.4 \pm 0.9 (8)
C***	664 \pm 194 (6)	71%	7.5 \pm 0.4(6)	1398 \pm 158 (6)	247 \pm 158 (6)	4.2 \pm 1.7 (6)	136 \pm 4 (6)	349 \pm 28 (3)	66 \pm 28 (6)	26 \pm 18 (4)	25 \pm 11 (6)

*non filtré; ** Mesures réalisées avant la couche de calcite; ***Mesures en entrée du filtre planté à écoulement horizontal.

Tableau 17 : Comparaison des coefficients de réactions cinétiques volumétriques (kv) et des concentrations de fond (C*) calculées à partir d'échantillons internes prélevés dans la masse des filtres étudiés.

	Filtre A				Filtre B				Filtre C				Filtre D			
	Oct-17		Fev-18		Juin-17		Oct-17		Avril-18		Juil-17		Juin-18		Mars-18	
profils	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
C* (mg/L)	1.3	0.52	1	1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.46
kv (h ⁻¹)	0.69	0.15	0.08	0.06	0.02	0.19	0.26	0.17	0.19	0.07	0.04	0.02	0.04	1.36	0.62	
C_in (mg/L)	7.50	7.60	4.25	4.23	3.04	2.96	4.29	4.63	2.67	2.68	5.92	3.58	4.24	0.63	2.95	
C_out (mg/L)	1.90	3.79	3.26	3.30	2.58	0.74	0.45	0.87	0.47	1.50	0.18	0.74	0.12	0.07	0.47	
Q (m ³ /j)	60	60	60	60	40	40	65	65	53	53	350	464	464	113	113	
HRT (h)	5	5	5	5	10	10	6	6	8	8	40	30	30	8	8	
PRC*	7.4	7.4	7.4	7.4	2.2	2.2	2.2	2.2	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	2.2	2.2	
R ²	0.96 8	0.93 3	0.99 4	0.98 7	0.49 4	0.90 7	0.95 6	0.96 7	0.88 8	0.96 7	0.82 0	0.66 0	0.86 9	0.98 3	0.94 5	

*en considérant les volumes morts définis par les tracages

Tableau 18 : Indices de saturation des eaux d'entrée du filtre A pendant les campagnes de mesure (échantillons proportionnels au débit). Les valeurs vertes indiquent une sursaturation, les valeurs rouges une sous-saturation.

	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ACP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ TCP	CaHPO ₄ :2H ₂ O Brushite	CaCO ₃ Calcite	CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH HAP	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O OCP
Solution 1	-0.4	1.87	-13.57	0.09	0.17	9.7	4.22
Solution 2	-0.3	2.22	-13.76	0.31	0.49	9.89	4.03
Solution 3	-0.27	2.31	-13.71	0.43	0.74	9.88	4.09
Solution 4	-1.64	0.61	-13.77	-0.45	-0.94	7.45	2.78

Tableau 19 : Indices de saturation des eaux d'entrée du filtre B pendant les campagnes de mesure (échantillons proportionnels au débit). Les valeurs vertes indiquent une sursaturation, les valeurs rouges une sous-saturation.

	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ACP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ TCP	CaHPO ₄ :2H ₂ O Brushite	CaCO ₃ Calcite	CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH HAP	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O OCP
Solution 1	-4.92	-2.67	-14.71			1.86	-1.41
Solution 2	-5.89	-3.64	-14.89	-2.93	-4.89	0.11	-2.57
Solution 3	-4	-1.73	-14.47			3.39	-0.28
Solution 4	-3.8	-1.54	-14.46	-1.78	-2.56	3.82	-0.07

Solution 5	-4.31	-14.6	-14.6			2.81	-0.77
Solution 6	-4.6	-2.26	-14.67	-2.18	-3.45	2.32	-1.12
Solution 7	-5.28	-3.02	-14.7	-2.56	-4.2	1.09	-1.79

Tableau 20 : Indices de saturation des eaux d'entrée du filtre C pendant les campagnes de mesure (échantillons proportionnels au débit). Les valeurs vertes indiquent une sursaturation, les valeurs rouges une sous-saturation.

	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ACP	CaSO ₄ Anhydrite	CaCO ₃ Aragonite	CaSO ₄ :0.5H ₂ O Bassanite	Ca ₃ (PO ₄) ₂ TCP	CaHPO ₄ :2H ₂ O Brushite	CaCO ₃ Calcite	CaMg(CO ₃) ₂ Dolomite	CaSO ₄ :2H ₂ O Gypsum
Solution 1	3.75	0.74		0.09	6	-12.03			1.01
Solution 2	3.16	0.52	2.63	-0.13	5.41	-12.19	2.78	5.91	0.79
Solution 3	5.3	0.34		-0.3	7.64	-11.75			0.54
Solution 4	5.29	0.32		-0.32	7.63	-11.76			0.52
Solution 5	4.28	0.61	3.24	-0.04	6.54	-12.31	3.38	7.15	0.88
Solution 6	2.54	0.59	2.18	-0.06	4.83	-12.07	2.32	5	0.8

Tableau 21 : Indices de saturation des eaux d'entrée du filtre D pendant les campagnes de mesure (échantillons proportionnels au débit). Les valeurs vertes indiquent une sursaturation, les valeurs rouges une sous-saturation.

	Ca ₅ (PO ₄) ₃ H HAP	CaMg ₃ (CO ₃) ₄ Huntite	MgCO ₃ Magnésite	CaCO ₃ :H ₂ O Monohydrocalcite	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O OCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ Whitlockite	CO ₂ (g)	NO(g)
Solution 1	16.5					9.92	5.73	
Solution 2	15.47	5.46	1.44	1.95		9.16	5.13	
Solution 3	19.53					11.82	7.67	
Solution 4	19.52					11.8	7.67	
Solution 5	17.83	7.96	2.08	2.56		10.16	6.21	
Solution 6	14.26	3.78	1.02	1.48		8.72	4.78	0.22 0.14

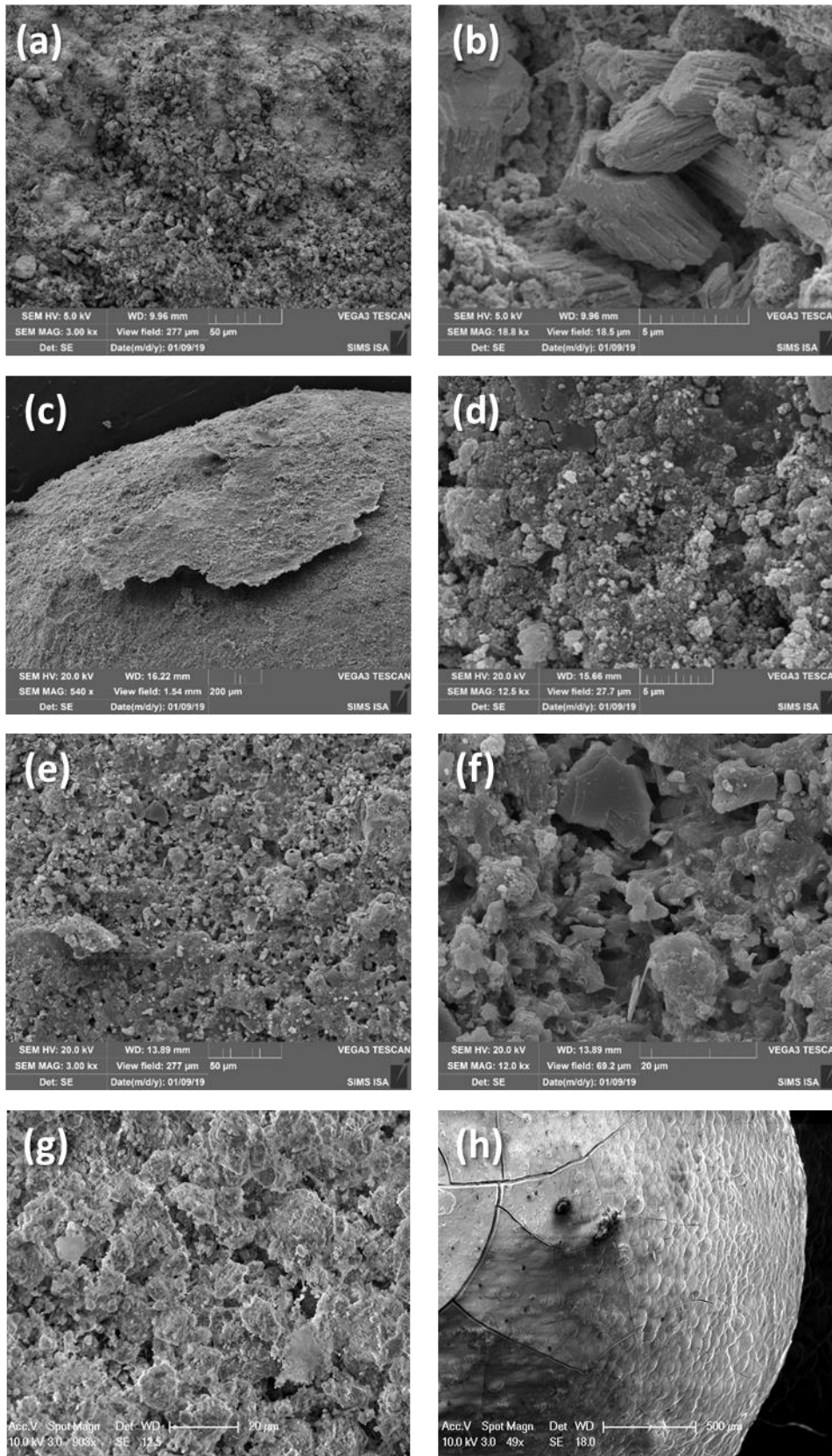


Figure 24 : Analyses SEM de la surface des granules. filtre A (a et b); filtre B (c et d); filtre C (e et f); granule avant utilisation (g); Granule issue de l'expérimentation en colonne (Delgado-Gonzalez et al., 2021) lorsque alimenté avec un excès de calcium permettant la précipitation d'hydroxyapatite carbonatée à la surface (h).

VI. REFERENCES

- Bellier, N., F. Chazarenc, and Y. Comeau, Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Res.* 2006. 40(15): p. 2965-71.
- Delgado-González L., Lartiges B., Gautier M., Molle P. (2021) Phosphorus retention by granulated apatite: assessing maximum retention capacity, kinetics and retention processes
- Dotro G., Langergraber G., Molle P., Nivala J., Puigagut J., Stein O., Von Sperling M., (2017) *Treatment Wetlands, Biological Wastewater Treatment Series (Volume 7)* 160p, IWA publisher. ISBN13: 9781780408767
- Fihri, A., C. Len, R. S. Varma and A. Solhy (2017). "Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis." *Coordination Chemistry Reviews* 347: 48-76. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.009.
- Harouiya, N., S. Martin Ruel, S. Prost-Boucle, A. Liénar, D. Esser and P. Molle (2011). "Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands for small communities: pilot and full-scale evidence." *Water Science and Technology* 63(8): 1629-1637..
- Kadlec, R.H. and S.D. Wallace, *Treatment wetlands*. 2nd ed ed. 2009, Boca Raton, FL: CRC Press. 1016 p.
- Kowacz, M., M. Prieto and A. Putnis (2010). "Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: Electrostatics and hydration forces." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(2): 469-481 Parkhurst et Appelo 2013
- Lafon, J. P., E. Champion, D. Bernache-Assollant, R. Gibert and A. M. Danna (2003). "Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72(3): 1127-1134.
- Matthews, A. and Y. Nathan (1977), The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite). *American Mineralogist*, 62: p. 565-573.
- Molle P., Liénard A., Grasmick A., Iwema A., and Kabbabi A. (2005) Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science & Technology* 2005. 51(9): p. 193-203.
- Molle, P., S. Martin, D. Esser, S. Besnault, C. Morlay and N. Harouiya (2011). Phosphorus removal by the use of apatite in constructed wetlands: Design recommendations. *Water Practice and Technology* 6(3).
- Molle P., Harouiya N., Prost-Boucle S., Morlay C., Esser D., Martin S., Besnault S. (2012) *Déphosphatation des eaux usées par filtres plantés garnis de phosphorites: Recommandations pour le développement de la filière.*

Montazeri, N., R. Jahandideh, and E. Biazar (2011) Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations. *Int J Nanomedicine*, 6: p. 197-201.