



HAL
open science

Adsorption et désorption du phosphore des eaux usées par des adsorbants à base d'alumine

Nafissatou Idrissa

► **To cite this version:**

Nafissatou Idrissa. Adsorption et désorption du phosphore des eaux usées par des adsorbants à base d'alumine. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2023. Français. NNT : 2023EMAC0021 . tel-04860576

HAL Id: tel-04860576

<https://theses.hal.science/tel-04860576v1>

Submitted on 1 Jan 2025

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

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

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE



En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Nafissatou IDRISSA

le 13 décembre 2023

Titre :

**Adsorption et désorption du phosphore des eaux
usées par des adsorbants à base d'alumine**

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeur et Directrice de thèse :

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi

Nathalie LYCZKO, Chargée de Recherche, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Annabelle COUVERT, Professeure, Université de Rennes, Rapporteur

Pascal MOLLE, Directeur de recherche, INRAE REVERSAAL Lyon, Rapporteur

Hélène CARRERE, Directrice de recherche, INRAE Montpellier, Présidente

François CORNET, Président, MAANEO, Examineur

Raphaël CORNET, Directeur Général, MAANEO, Invité

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au centre RAPSODEE à IMT Mines Albi. La réalisation de ces travaux a nécessité l'aide et la collaboration de plusieurs personnes. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude en leur dédiant cette section.

Je tiens à remercier énormément mon directeur de thèse Monsieur Ange NZIHOU, qui m'a accueillie au sein de son équipe et m'a encadrée tout au long de cette thèse bien qu'il ait un agenda très chargé. Ses encouragements, sa rigueur scientifique et son perfectionnisme m'ont permis de brillamment mener mes travaux de recherche.

Je remercie grandement ma co-directrice de thèse, Madame Nathalie LYCZKO, pour toute son aide et ses sacrifices. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. La qualité de son encadrement scientifique et humain m'a permis de finir cette thèse en beauté alors que j'attendais un événement heureux.

Je souhaite remercier chaleureusement Madame Annabelle COUVERT et Monsieur Pascal MOLLE de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie Madame Hélène CARRERE d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Leurs remarques et suggestions ont énormément contribué à l'amélioration de mon manuscrit.

Monsieur François CORNET et Monsieur Raphaël CORNET de MAANEO, je leur adresse toute ma gratitude et mes remerciements les plus distingués pour avoir financé ces travaux, pour leur confiance, leur disponibilité, la qualité des échanges et leur générosité.

Je remercie chaleureusement les enseignant-chercheurs, chercheurs, techniciens et personnels administratifs. Leur compétence, bonne humeur et réactivité ont permis de mener à bien ma thèse.

Je remercie tous mes amis doctorants, postdoctorants, ingénieurs et stagiaires du centre RAPSODEE et du centre GENIE INDUSTRIEL pour leurs aides, leurs conseils avisés et pour tous les bons moments que j'ai passés en leur compagnie.

Table des matières

Introduction générale	10
Chapitre I : Synthèse bibliographique	12
I. Traitement des eaux usées dans les petites stations d'épuration	13
I.1 Réglementation.....	13
I.2 Filtre planté de roseaux (FPR).....	14
I.3 Fonctionnement des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (FPRV).....	15
I.4 Le phosphore	18
II. Techniques de déphosphatation	20
II.1 Traitement biologique	20
II.2 Traitement physico-chimique	22
III. Adsorption du phosphore	23
III.1 Les matériaux naturels.....	24
III.2 Les sous-produits industriels	26
III.3 Les produits synthétiques	26
III.4 Mécanisme d'adsorption du phosphore.....	29
III.5 Performances d'adsorption d'un matériau	31
III.6 Modélisations cinétiques	34
IV. Désorption du phosphore et régénération des matériaux	43
IV.1 Désorption du phosphore	43
IV.2 Régénération des matériaux.....	48
V. Conclusion	51
Chapitre II : Matériels et Méthodes	52
I. Protocoles expérimentaux	53
I.1 Matériaux adsorbants.....	53
I.2 Imprégnation à sec.....	54
I.3 Adsorption du phosphore	54
I.4 Désorption du phosphore	56
II. Techniques de caractérisation	58
II.1 Distribution granulométrique	58
II.2 Surface spécifique et porosité	58
II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	59
II.4 Désorption à température programmée (TPD)	59
II.5 Analyses thermogravimétriques (ATG-DSC)	60

II.6	Spectrométrie Mössbauer	60
II.7	Analyse élémentaire par spectrométrie à couplage inductif (ICP-AES)	61
II.8	Carbon organique total (COT).....	61
II.9	Phase liquide	62
II.10	Phase solide	62
III.	Caractérisation des matériaux adsorbants	62
III.1	Caractérisation physique	63
III.2	Caractérisation chimique	66
III.3	Analyse thermique	69
III.4	Caractérisations après imprégnation.....	70
IV.	Conclusion	79
Chapitre III : Adsorption		80
I.	Adsorption en batch	81
I.1	Influence de la concentration initiale en phosphore.....	81
I.2	Influence du pH initial de la solution	83
I.3	Influence du rapport solide/liquide	85
I.4	Influence de la vitesse d'agitation	86
I.5	Influence de la taille des particules	87
I.6	Influence de la composition d'effluent.....	89
I.7	Modélisation cinétique et équilibre d'adsorption du P.....	92
I.8	Adsorption avec les alumines imprégnées	98
II.	Adsorption en colonne	104
II.1	Influence de la hauteur du lit.....	104
II.2	Modélisation de l'adsorption du phosphore dans les essais en colonne.....	108
II.3	Distribution du P dans la colonne	110
III.	Conclusion	112
Chapitre IV : Désorption.....		113
I.	Désorption du phosphore à l'échelle laboratoire	114
I.1	Influence du désorbant.....	114
I.2	Influence du rapport solide/liquide	119
I.3	Influence de la concentration de NaOH	120
I.4	Influence du temps de contact sur la désorption avec du NaOH.....	122
I.5	Distribution du phosphore après désorption	124
II.	Désorption à l'échelle pilote et analyse économique préliminaire	125
III.	Expériences préliminaires de régénération des alumines	128

IV. Conclusion	130
Conclusions générales et perspectives	132
I. Conclusions générales	132
II. Perspectives.....	133
Références bibliographiques.....	136
Annexes : Chapitre III	147
I. Annexe 1 : Cinétique d'adsorption du P.....	147
I.1 Concentration initiale en phosphore	147
I.2 Rapport solide/liquide	147
I.3 Eaux usées traitées	148
I.4 Cinétique d'adsorption à une vitesse d'agitation de 200 tr/min	148
II. Annexe 2 : Alumine imprégnée	148
II.1 Cinétique du P adsorbé par les Al-Fe non calcinées	148
II.2 Cinétique du P adsorbé par les Al-Fe calcinées	149
II.3 Comportement des aluminés imprégnés	151
III. Annexe 3 : adsorption en colonne	152
III.1 Evolution du P adsorbé et du pH	152
III.2 Modélisation des courbes de percée.....	153
Annexes : Chapitre IV	155
I. Annexe 4 : Influence du désorbants sous différentes conditions opératoires	155
II. Annexe 5 : Cinétique de désorption du P.....	156

Liste des figures

Figure 1 : Carte des zones sensibles à l'eutrophisation en France et échéance d'applications (Directive 91/271/CEE).....	14
Figure 2 : Coupe transversale d'un filtre à écoulement horizontal (Molle, 2003).....	15
Figure 3 : Coupe transversale d'un filtre à écoulement vertical (Molle, 2003)	15
Figure 4 : Schéma d'un FPRV (Iwema et al., 2005).....	16
Figure 5 : Profils granulométriques (Molle, 2012)	17
Figure 6 : Spéciation des ions phosphates en fonction du pH (Boyd, 1982)	20
Figure 7 : Principe de la déphosphatation biologique (Moletta, 2002)	21
Figure 8 : Surface requise par EH pour une élimination de P par les végétaux (Molle et al., 2012).....	22
Figure 9 : Différentes configurations possibles pour les FPR (Besnault et al., 2023)	23
Figure 10 : Mécanisme de rétention des phosphates par le calcium des laitiers d'aciérie (Prigent, 2012).....	30
Figure 11 : Mécanisme d'adsorption du phosphore à partir d'un aluminosilicate dopé avec des nanoparticules d'oxydes de fer : (1) attraction électrostatique, (2) échange d'ions, (3) interactions acide-base de Lewis, (4) compétition avec les ions hydroxyde, (5) et (6) répulsion électrostatique (Almasri et al., 2019).....	31

Figure 12 : Digramme de solubilité des complexes Ca-P, Fe-P et Al-P en fonction du pH. (Stumm and Morgan, 1996)	32
Figure 13 : Adsorption du P à différentes concentrations initiales en P à 20°C par la dolomie (Karaca et al., 2004a).....	33
Figure 14 : Effet de différents ions compétiteurs sur l'adsorption du P (Zhang et al., 2016)..	33
Figure 15 : Effet des acides humiques sur l'adsorption par la goethite (Antelo et al., 2007) .	34
Figure 16 : Courbe de percée (Le Cloirec, 2003)	41
Figure 17 : Désorption du phosphore en présence de précipités (Kunaschk et al., 2015).....	48
Figure 18 : a) alumine pure initiale ; b) alumine dopée initiale ; c) alumine pure saturée en phosphore ; d) alumine dopée saturée phosphore	53
Figure 19 : Montage expérimental des essais d'adsorption en batch	55
Figure 20 : Montage expérimental des essais d'adsorption en colonne	56
Figure 21 : Réacteurs du pilote de MAANEO	56
Figure 22 : Montage expérimental des essais à l'échelle laboratoire.....	57
Figure 23 : Montage expérimental des essais de désorption à l'échelle pilote.....	58
Figure 24 : Programme d'analyses TPD.....	60
Figure 25 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines (Eymery and Teillet, 1994)	61
Figure 26 : Distributions granulométriques des aluminés	63
Figure 27 : Distribution granulométrique des aluminés saturés en phosphore	64
Figure 28 : Isothermes d'adsorption a) alumine ; b) alumine dopée.....	65
Figure 29 : Isothermes d'adsorption des aluminés saturés	65
Figure 30 : Analyse MEB de l'alumine	66
Figure 31 : Analyse MEB de l'alumine dopée.....	66
Figure 32 : Particule d'alumine dopée coupée	67
Figure 33 : Distribution du P dans les particules d'aluminés saturés en phosphore : a) alumine, b) alumine dopée	67
Figure 34 : Courbes de désorption a) sites acides b) sites basiques.....	69
Figure 35 : Analyses thermiques des aluminés	70
Figure 36 : Analyses thermiques des aluminés saturés en phosphore.....	70
Figure 37 : Analyses thermiques des aluminés imprégnés avec l'acétate de fer	72
Figure 38 : Analyses thermiques des aluminés imprégnés avec du nitrate de fer	73
Figure 39 : Analyses thermiques des aluminés imprégnés avec du sulfate de fer	73
Figure 40 : Distribution granulométrique des aluminés dopés avec de l'acétate de fer : a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée	74
Figure 41 : Distribution granulométrique des aluminés dopés avec du nitrate de fer a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée	74
Figure 42 : Distribution granulométrique des aluminés dopés avec du sulfate de fer a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée	75
Figure 43 : Exemple d'isotherme d'adsorption pour l'alumine dopée avec de l'acétate de fer non calcinée (0,5% Fe)	76
Figure 44 : Particules d'alumine imprégnés avec de l'acétate de fer coupés (2% Fe) : a) non calcinée ; b) calcinée	77
Figure 45 : Spectres Mössbauer de l'échantillon calciné d'alumine dopée à l'acétate de fer (2% Fe) ; analyse réalisée à 293 K	78
Figure 46 : Spectre Mössbauer de l'échantillon non calciné d'alumine dopée à l'acétate de fer (2% Fe) ; analyse réalisée à 293 K	79

Figure 47 : Quantité de phosphore adsorbée en fonction du temps	81
Figure 48 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du P	83
Figure 49 : Influence du pH pour l'alumine pure	84
Figure 50: Influence du pH pour l'alumine dopée	84
Figure 51 : Influence du rapport solide/liquide avec l'alumine	85
Figure 52 : Influence du rapport solide/liquide avec l'alumine dopée	85
Figure 53 : Influence de la vitesse d'agitation avec l'alumine	87
Figure 54 : Influence de la vitesse d'agitation avec l'alumine dopée	87
Figure 55 : Distribution granulométrique des alumines broyées et non broyées	88
Figure 56 : Influence de la taille des particules avec l'alumine	89
Figure 57 : Influence de la taille des particules avec l'alumine dopée	89
Figure 58 : Comparaison du comportement de l'alumine dans l'ES et l'EUT	91
Figure 59 : Comparaison du comportement de l'alumine dopée dans l'ES et l'EUT	92
Figure 60 : Cinétique d'adsorption du phosphore par l'alumine	93
Figure 61 : Cinétique d'adsorption du phosphore par l'alumine dopée	93
Figure 62 : Courbes de Morris et Webber par l'alumine à différentes concentrations en P ..	96
Figure 63 : Courbes de Morris par l'alumine dopée à différentes concentrations en P	96
Figure 64 : Isotherme d'adsorption pour l'alumine	98
Figure 65 : Adsorption avec Al-Fe non calcinée (acétate de fer)	99
Figure 66 : COT de l'alumine dopée avec acétate de fer	100
Figure 67 : adsorption avec Al-Fe non calcinée (nitrate de fer)	100
Figure 68 : Adsorption du P par l'alumine pure	100
Figure 69 : Influence de la concentration en nitrate de fer (calcinée à 450 °C)	103
Figure 70 : Influence de la concentration en sulfate de fer (calcinée à 450 °C)	103
Figure 71 : Influence de la concentration en sulfate de fer (calcinée à 450 °C)	104
Figure 72 : Courbes de percée des différentes hauteurs de lit	106
Figure 73 : Evolution de la quantité de P adsorbé et du pH _{sortie} de la colonne (H = 7,5 cm) .	106
Figure 74 : Evolution de la concentration en sortie de l'aluminium en fonction de la hauteur du lit	107
Figure 75 : Evolution de la concentration de sodium (Na) en sortie des colonnes pour les 3 hauteurs	107
Figure 76 : Phénomènes observés pour un temps < 1200 min	108
Figure 77 : Phénomène observé au-delà de 1200 min	108
Figure 78 : Modélisation de la courbe percée pour la hauteur de 7,5 cm	109
Figure 79 : Points de prélèvement du solide dans la colonne	110
Figure 80 : Distribution du P dans la colonne (H = 5 cm)	111
Figure 81 : Observation des particules coupées (h = 5cm)	112
Figure 82 : Désorption du P avec différents désorbants (0,5 mol/L, S/L 40) avec Al pure	114
Figure 83 : Désorption du P avec différents désorbants (0,5 mol/L, S/L 40) avec Al-Fe	115
Figure 84 : Désorption du P (Al, 0,5 mol/L, 24h)	117
Figure 85 : Désorption du P (Al-Fe, 0,5 mol/L, 24h)	117
Figure 86 : Désorption du P à différentes concentrations des désorbants (Al, S/L 40, 24h) .	117
Figure 87 : Désorption du P à différentes concentrations des désorbants (Al-Fe, S/L 40, 24h)	118
Figure 88 : Dissolution de l'aluminium en fonction du désorbant	118
Figure 89 : Influence du rapport solide/liquide	120
Figure 90 : Influence de la concentration du NaOH sur la désorption (alumine saturée)	121

Figure 91 : Influence de la concentration du NaOH sur la désorption (alumine dopée saturée)	121
Figure 92 : Couleur des solutions de NaOH au contact avec l'alumine saturée	122
Figure 93 : Cinétique de désorption du P à 0,5 mol/L NaOH	123
Figure 94 : Cinétique de dissolution de l'Al à 0,5 mol/L de NaOH	123
Figure 95 : Caractérisation de l'alumine après désorption avec du NaOH 1M, S/L = 5	124
Figure 96 : Caractérisation de l'alumine après désorption avec du NaOH 1M, S/L = 5	125
Figure 97 : Désorption à l'échelle pilote et laboratoire pour un S/L = 10 et NaOH de 0,5 mol/L	126
Figure 98 : Influence de la concentration de NaOH sur la désorption pour S/L de 10 et 40.	127
Figure 99 : Analyse économique préliminaire	127
Figure 100 : Réutilisation de la solution de NaOH à 0,5 mol/L pour la désorption du phosphore	128
Figure 101 : Comparaison des quantités de P adsorbées par les alumines	130
Figure 102 : Cinétique d'adsorption avec l'alumine	147
Figure 103 : Cinétique d'adsorption avec Al-Fe	147
Figure 104 : Adsorption avec l'alumine	147
Figure 105 : Adsorption avec l'alumine dopée	148
Figure 106 : Cinétique d'adsorption dans des eaux usées traitées	148
Figure 107 : Cinétique d'adsorption à 200 tr/min	148
Figure 108 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe non calcinée	149
Figure 109 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe non calcinée	149
Figure 110 : Cinétique d'adsorption par l'alumine dopée calcinée à 450 °C	150
Figure 111 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe calcinée 2% Fe (acétate de fer)	150
Figure 112 : Cinétique d'adsorption avec Al-Fe calcinée	151
Figure 113 : Dissolution du nitrate de l'alumine dopée avec du nitrate de fer non calcinée	151
Figure 114 : Adsorption avec l'alumine dopée avec acétate de fer calcinée (2%)	152
Figure 115 : Dissolution du soufre de l'alumine dopée avec du sulfate de fer calcinée à 450°C	152
Figure 116 : Evolution de la quantité de P adsorbée et du pH _{sortie} (hauteur = 5 cm)	152
Figure 117 : Evolution de la quantité de P adsorbée et du pH _{sortie} (hauteur = 10 cm)	153
Figure 118 : Modélisation de la courbe de percée	153
Figure 119 : Observation des particules coupées (h = 7,5cm)	154
Figure 120 : Observation des particules coupées (h = 10 cm)	154
Figure 121 : Désorption avec différents désorbants à 1 mol/L (Al pure)	155
Figure 122 : Désorption avec différents désorbants à 1 mol/L (Al-Fe)	155
Figure 123 : Cinétique de désorption du P à 0,05 mol/L NaOH	156
Figure 124 : Cinétique de désorption du P à 0,2 mol/L NaOH	156
Figure 125 : Cinétique de désorption du P à 1 mol/L NaOH	157

Liste des tableaux

Tableau 1 : Matériaux naturels	25
Tableau 2 : Déchets industriels	26
Tableau 3 : Matériaux synthétiques	28
Tableau 4 : Désorption du phosphore	45
Tableau 5 : Exemples de régénération	50
Tableau 6 : Diamètres caractéristiques des alumines initiales	63

Tableau 7 : Diamètres caractéristiques des alumines saturées.....	64
Tableau 8 : Surfaces spécifiques et diamètres des pores des alumines initiales.....	64
Tableau 9 : Surfaces spécifiques et diamètres des pores des alumines saturées	65
Tableau 10 : Composition chimique des alumines initiales	67
Tableau 11 : Composition chimique des alumines saturées en phosphore	68
Tableau 12 : sites actifs des alumines brutes.....	68
Tableau 13 : Quantification du fer	71
Tableau 14 : Diamètres des alumines imprégnées à sec	75
Tableau 15 : Les résultats des analyses de surface spécifique, diamètre de pore et volume de pore des alumines imprégnées	76
Tableau 16 : Les paramètres hyperfins	78
Tableau 17 : Vitesse d'adsorption et % P adsorbé.....	82
Tableau 18 : Influence du pH initial sur la vitesse, le pH final et l'efficacité de l'adsorption ..	84
Tableau 19 : Influence du rapport solide/liquide.....	86
Tableau 20 : Propriétés physiques des alumines broyées et non broyées.....	88
Tableau 21 : Comparaison des performances.....	89
Tableau 22 : Caractéristiques chimiques de l'eau usée traitée avant et après adsorption.....	91
Tableau 23 : Paramètres des modèles cinétiques	93
Tableau 24 : Coefficients de diffusion du P.....	94
Tableau 25 : Temps caractéristiques en fonction de la concentration initiale en P.....	94
Tableau 26 : Coefficient de diffusion intra-particulaire	97
Tableau 27 : Paramètres des trois modèles d'équilibre d'adsorption du P par l'alumine	97
Tableau 28 : Vitesse d'adsorption des Al-Fe non calcinées	101
Tableau 29 : Vitesse d'adsorption des Al-Fe calcinées	104
Tableau 30 : Capacité d'adsorption du P en fonction de la hauteur du lit	107
Tableau 31 : Paramètres des modèles	109
Tableau 32 : Composition chimique de l'alumine après adsorption	111
Tableau 33 : Distribution du P dans les colonnes	111
Tableau 34 : Dissolution de l'aluminium en fonction du désorbant.....	119
Tableau 35 : Dissolution du Fer en fonction du désorbant à une concentration de 0,5 mol/L	119
Tableau 36 : Dissolution de l'aluminium (%) en fonction de la concentration en NaOH	122
Tableau 37 : Résultats des adsorptions après désorption et régénérations des alumines ...	130

Glossaire :

Al pure : alumine pure
Al-Fe : alumine dopée avec du fer
BA : boues activées
DBO₅ : demande biochimique en oxygène sur 5 jours
COT : carbone organique total
CI : carbone inorganique
CT : carbone total
DCO : demande chimique en oxygène
d_p : diamètre de pore (nm)
EH : équivalent habitant
ES : effluent synthétique
EUT : effluent d'eaux usées traitées

FPR : filtre planté de roseaux
FPRV : filtre planté de roseaux à écoulement vertical
HAP : hydroxyapatite
MES : matière en suspension
P : phosphore
PZC : point de charge nulle
S : surface spécifique (m^2/g)
STEP : station d'épuration des eaux usées
S/L : rapport solide/liquide (g/L)
 V_p : volume poreux (cm^3/g)

Introduction générale

Le phosphore (P) est un élément indispensable à la vie des êtres vivants et à la croissance des végétaux. Le phosphore est connu dans le domaine médical pour son rôle dans la construction et la rigidité osseuses en association avec le calcium. Il participe également à la formation d'un certain type de lipides (les phospholipides), essentiels à la constitution des membranes cellulaires. Il assure un rôle important dans la production d'énergie, en tant que composant essentiel de l'adénosine triphosphate (ATP) qui est un transporteur d'énergie dans la cellule vivante. Enfin, il contribue à neutraliser les composés acides issus du métabolisme énergétique, et participe par là-même à l'équilibre acide-base de l'organisme. Du point de vue environnemental, les cultures agricoles nécessitent l'apport d'engrais contenant du phosphore afin d'obtenir de meilleurs rendements. Le phosphore (P) n'a pas de substitut et dépend des ressources en minerais de phosphate (roches phosphatées). L'extraction mondiale en roche phosphatée est estimée à 210 millions de tonnes, dont 90% de la production sont utilisés à des fins de fertilisation agricole, et les 10% restant sont employés pour la fabrication des détergents et additifs alimentaires (Ober, 2016).

Cependant le rejet de phosphore dans les milieux aquatiques peut entraîner une dégradation de la qualité des eaux. En effet, le phosphore est le nutriment qui est généralement considéré comme la cause principale de l'eutrophisation des milieux aquatiques (Perciasepe, 1998; Selman, 2007; US EPA, 1993) car il est le nutriment limitant (Bitton, 2005). Les autres nutriments (azote (N) et carbone (C)) sont naturellement disponibles.

Cette eutrophisation aussi appelée « vieillissement des masses d'eau » se manifeste par une prolifération excessive d'algues qui par leur respiration nocturne et décomposition absorbent une grande quantité de d'oxygène. Ils appauvrissent ainsi le milieu aquatique et conduisent à l'effondrement de la biodiversité. L'eutrophisation entraîne des pertes économiques en affectant des industries telles que la pêche, le traitement de l'eau, les loisirs et le tourisme (Ingrid Chorus, 2000; Pretty et al., 2003; US EPA, 2015; Wu, 1999). La dégradation de la qualité de l'eau due à l'eutrophisation a été reconnue comme ayant des impacts économiques dans de nombreux pays du monde (Hoagland et al., 2002; Moxey, 2012). La réduction des concentrations de phosphore (P) dans les masses d'eau est nécessaire pour lutter contre l'eutrophisation des eaux douces (Correll, 1998; Schindler et al., 2016). Pour cela une réglementation (La Directive Européenne du 21 mai 1991, 271/91/EEC) a été mise en place et cette réglementation impose une concentration maximale de $1 \text{ mg P}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les stations d'épurations ayant une capacité supérieure à 100 000 Equivalent-Habitant (EH) et une concentration maximale de $2 \text{ mg P}_{\text{total}} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les stations d'épuration de capacité comprise entre 100 000 Equivalent-Habitant et 10 000 Equivalent-Habitant. Cette réglementation ne s'applique pas aux stations d'épuration ayant des capacités inférieures à 10 000 Equivalent-Habitant. Cependant des arrêtés préfectoraux peuvent imposer une concentration maximale de rejet en phosphore à ces stations lorsque le milieu récepteur est considéré comme une zone sensible à l'eutrophisation. Les petites stations, particulièrement les filtres plantés de roseaux (inférieur à 2000 Equivalent-Habitant), sont alors confrontées à des problèmes technico-économiques pour faire face à cette contrainte. Les filtres plantés de roseaux à écoulement sont en effet des systèmes épuratoires efficaces et peu coûteux, qui ne nécessitent pas beaucoup d'entretien et sont

efficaces pour éliminer les matières en suspension, les matières organiques et l'azote organique, mais ne sont pas adaptés pour éliminer le phosphore. Pour cela, une technique adaptée au traitement du phosphore doit être incrémentée aux filtres plantés de roseaux. Cette technique doit être simple, moins coûteuse et facile à mettre en œuvre. C'est dans ce sens que l'élimination du phosphore, à partir des adsorbants, attire de plus en plus l'attention (Drizo et al., 1999).

Outre le problème de l'eutrophisation des masses d'eau, les réserves mondiales actuelles en phosphore pourraient être épuisées dans 50 à 100 ans (Cordell et al., 2009). A cela s'ajoute l'inégalité de la répartition des roches phosphatées (source du phosphore) dans le monde. La Chine, les Etats Unis, le Maroc et la Russie sont les principaux pays producteurs du phosphore. Ils sont responsables de 75 % de la production mondiale en phosphore. Les pays de l'Europe n'ont quasiment pas de réserve en phosphate naturel, ils importent quasiment 100% de leur besoin en phosphore minéral. La récupération du phosphore à partir des eaux usées des stations d'épuration permettrait de couvrir 26% de la demande en phosphore (Li and Li, 2017).

Dans ce contexte, cette étude porte sur l'élimination et la récupération du phosphore à partir des eaux usées traitées par des filtres plantés de roseaux. Elle est menée en partenariat avec la société **MAANEO**, une société toulousaine spécialisée dans la construction des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. **MAANEO** développe actuellement un procédé innovant de traitement et de récupération de phosphore. Ce procédé utilise des adsorbants à base d'alumine. La désorption du phosphore à partir des alumines saturées ouvre une voie de valorisation du phosphore désorbé et de réutilisation des alumines pour un nouveau cycle adsorption-désorption.

Les objectifs de cette étude sont de comprendre les mécanismes mis en œuvre lors l'adsorption et la désorption du phosphore. Pour atteindre ces objectifs, nous avons opté pour une méthodologie expérimentale à différentes échelles complétée par un travail de modélisation cinétique des processus mis en œuvre. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en réacteur batch et dans une colonne sous différentes conditions opératoires. Les expériences de désorption ont été effectuées à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote.

Ce manuscrit de thèse présente une synthèse des résultats obtenus au cours des 3 années de recherche. Il se divise en 4 chapitres :

Le premier chapitre (chapitre I) consiste à l'état de l'art qui présente la problématique liée au traitement du phosphore et les différentes études réalisées afin de trouver une technique de traitement du phosphore adaptée aux filtres plantés de roseaux. Ce chapitre synthétise les matériaux utilisés pour l'adsorption du phosphore des effluents des filtres plantés de roseaux. Les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption du phosphore et la désorption du phosphore sont également présentés.

Le chapitre II porte sur les protocoles expérimentaux, les outils de caractérisation utilisés au cours de cette thèse et la caractérisation des adsorbants (alumine pure et alumine dopée au fer).

Le chapitre III étudie les mécanismes mis en œuvre lors de l'adsorption du phosphore. Le rôle du fer et l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du phosphore ont été également étudiés.

Le chapitre IV se concentre sur la désorption du phosphore à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Les résultats des expériences préliminaires de régénération des alumines sont présentés dans ce chapitre. Ce chapitre aborde également des aspects économiques au regard des résultats obtenus.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration d'eaux usées (station ayant une capacité inférieure à 2000 équivalent habitant, EH). Ce chapitre présente la problématique liée au traitement du phosphore et les différentes études portant sur les techniques de traitement de phosphore adaptées à ce type de stations.

Dans la section I, le traitement des eaux usées dans les petites stations ainsi que leurs limites pour le traitement du phosphore seront présentés. La section II décrit les différentes techniques de déphosphatation classiquement utilisées. La section III synthétise les différents matériaux utilisés pour le traitement du phosphore dans les petites stations d'épurations des eaux usées, les mécanismes d'adsorption mis en jeu ainsi que les modèles mathématiques permettant de décrire la diffusion et la dynamique d'adsorption. La dernière section présente les différentes techniques de désorption du phosphore suivie de la régénération de ces matériaux.

I. Traitement des eaux usées dans les petites stations d'épuration

I.1 Réglementation

La gestion de l'eau sur l'ensemble du territoire français a débuté le 16 décembre 1964 lorsque la première loi a été votée donnant lieu à la création de 6 agences de l'eau (*Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution*, 1964). La politique générale de ces établissements publics se basait prioritairement sur l'assainissement des grosses agglomérations (supérieure à 2000 EH). Ensuite des stations de capacité inférieure à 2000 EH ont vu le jour.

La qualité de l'eau passe entre autres par l'élimination du phosphore qui est responsable de l'eutrophisation des milieux aquatiques. L'eutrophisation est un phénomène de plus en plus important dans les cours d'eaux européens et en France en particulier. En effet, 74% du territoire français est en effet soumis aux problèmes d'eutrophisation (Figure 1). Les coûts annuels des dommages dus à l'eutrophisation de l'eau douce ont été estimés entre 105 et 160 millions de dollars en Angleterre et au Pays de Galles (Pretty et al., 2003). Les coûts annuels globaux engendrés par l'eutrophisation des eaux douces américaines ont été estimés à 2,2 milliards de dollars (Dodds et al., 2009). Les dépenses annuelles en France liées à l'eutrophisation sont estimées entre 100 et 150 millions d'euros (Bommelaer and Devaux, 2011). Une législation européenne a été introduite afin de limiter le phénomène d'eutrophisation (*Directive 91/271/CEE du Conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires*, 1991) et stipule que dans les zones définies comme sensibles par chaque Etat ($[P] > 50 \mu\text{g/L}$ et chlorophylle $> 30 \mu\text{g/L}$), qu'après épuration les eaux rejetées doivent contenir des concentrations en phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2mg/L pour les agglomérations de 10.000 à 100.000 Equivalent Habitant (EH.)
- 1mg/L pour les agglomérations de plus de 100.000 EH.
- Pas de norme concernant les petites agglomérations (< 2000 EH).

En raison des risques d'eutrophisation des milieux récepteurs, un arrêté préfectoral peut rendre les normes de rejets plus strictes pour les stations d'épuration de capacité inférieure à 2000 EH et un traitement complémentaire du phosphore peut alors être exigé (*Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau*, 2000).

Pour lutter contre le phénomène d'eutrophisation, les méthodes d'élimination du phosphore peuvent être scindées en deux catégories : celles qui agissent *in-situ* (dans les sites aquatiques) considérées comme la lutte en aval, et celles qui agissent *ex-situ* (la lutte en amont). Dans ce travail nous nous intéressons particulièrement aux méthodes d'élimination *ex-situ* appliquées aux filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (station d'épuration d'eaux usées de capacité inférieure à 2000 EH).

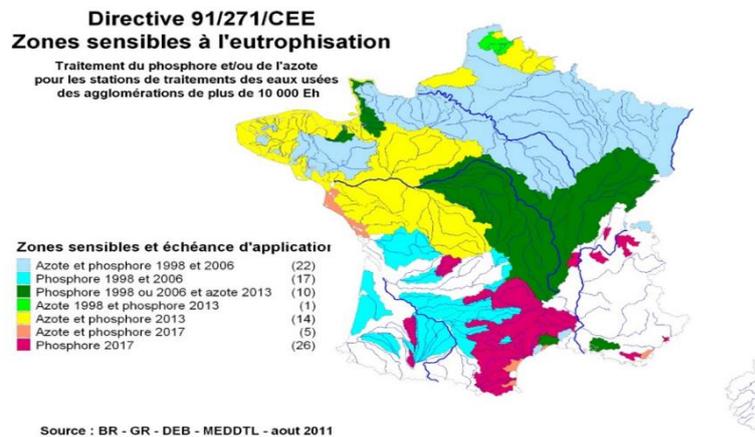


Figure 1 : Carte des zones sensibles à l'eutrophisation en France et échéance d'applications (Directive 91/271/CEE)

I.2 Filtre planté de roseaux (FPR)

Les zones humides naturelles (lagunes) ou artificielles (filtre planté de roseaux) possèdent une capacité à épurer les eaux usées. Différents critères permettent de classer les zones humides artificielles à savoir :

- les végétaux dominants comme les jacinthes d'eau, les lentilles d'eau, les roseaux, *Phragmites australis*, *Egeria densa* (Brix, 1993);
- le régime hydraulique du système (Langergraber, 2008) : écoulement de surface (comme par exemple le lagunage) et écoulement souterrain (filtre à écoulement horizontal présenté sur la Figure 2 et filtre à écoulement vertical présenté sur la Figure 3).

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. En effet, en France la majorité des petites stations (< 2000 EH) comprennent 2 étages à écoulement vertical (Grunenberger, 2012). Les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical ont été conçus pour le traitement des eaux usées domestiques des agglomérations inférieures à 2000 EH (Agence de l'eau RMC, 1999; Hammer, 1989; Kadlec, 2000; Molle et al., 2005a; Vymazal, 2007, 1998). Ils assurent en effet des très bons niveaux de rejet pour ce qui concerne la demande chimique en oxygène (DCO < 90 mg/L), les matières en suspension (< 15mg/L) et la nitrification (< 8 mg/L d'azote Kjeldhal).

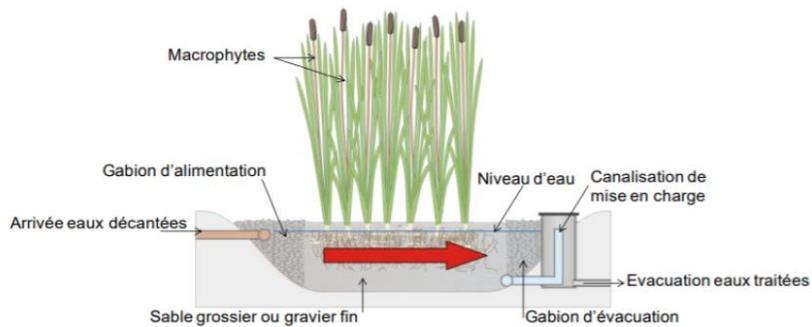


Figure 2 : Coupe transversale d'un filtre à écoulement horizontal (Molle, 2003)

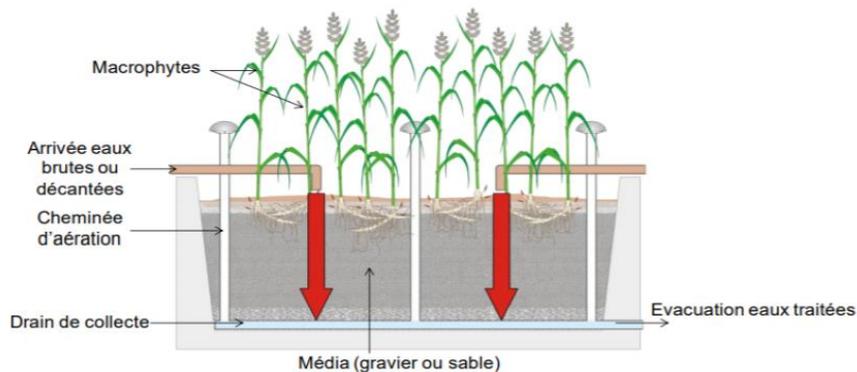


Figure 3 : Coupe transversale d'un filtre à écoulement vertical (Molle, 2003)

I.3 Fonctionnement des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (FPRV)

Les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (FPRV) classiques comprennent deux étages en séries (Figure 4). Chaque étage est un bassin imperméabilisé, garni de plusieurs couches de granulats. Le bassin du premier étage est généralement garni de 3 couches de graviers (Figure 5) :

- 1 couche filtrante en graviers de 2 à 6 mm, de 30 à 60 cm d'épaisseur ;
- 1 couche de graviers de séparation de granulométrie et d'épaisseur adaptées permettant d'éviter l'entraînement du gravier filtrant vers la couche drainante ;
- 1 couche drainante de graviers grossiers, habituellement de 20 à 40 mm.

Le bassin du deuxième étage comprend 3 à 4 couches superposées :

- 1 couche filtrante en sable de 0 à 4 mm, de 30 à 60 cm d'épaisseur ;
- 1 à 2 couches de séparation de granulométrie et épaisseur adaptées ;
- 1 couche drainante.

Les granulats sont de taille croissante de la surface vers le fond. Des végétaux sont plantés à la surface des bassins. Les végétaux les plus fréquemment rencontrés sont les roseaux (*Phragmites Australis*) ou les massettes (*Typha latifolia*) (Molle et al., 2006; Vymazal, 2011). Les FPRV sont alimentés en surface et les eaux percolent verticalement à travers les couches de granulats. L'alimentation des FPRV se fait par bâchées. Une bâchée est un système d'alimentation qui consiste à stocker les effluents à traiter dans un réservoir (bâche). L'alimentation n'est réalisée que lorsqu'un volume suffisant d'effluent s'est accumulé dans la bâche. Les eaux traitées sont collectées au fond du bassin par un système de drains qui

sont ensuite rejetées dans un milieu aquatique naturel. Le dimensionnement standard d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical nécessite une surface de $1,2 \text{ m}^2/\text{EH}$ pour le premier étage et $0,8 \text{ m}^2/\text{EH}$ pour le deuxième.

Les FPRV ont la particularité de tolérer des eaux usées brutes directement à la surface des filtres ce qui permet un traitement simultané des eaux et des boues, favorisant la gestion de ces dernières. Les eaux usées sont stockées dans une cuve en amont de la station puis sont ensuite acheminées sur le premier étage de traitement dans un réseau de canalisations sous pression avec un fort débit. Lors de cette phase d'alimentation, chaque filtre du premier étage est alimenté pendant une durée de 3-4 jours, avant d'être mis au repos pendant 7 jours. Après le traitement au premier étage, les eaux sont collectées au fond par le réseau de drainage puis envoyées vers la bêche qui alimente le deuxième étage.

Le premier étage assure l'élimination de la plus grosse partie des matières en suspension (MES : 78-86%), de la demande chimique en oxygène (DCO : 71%), et la nitrification (50-60%) tandis que le deuxième étage finalise le traitement des MES (65% des MES restant), un abattement de 50% de la DCO restante et 7% de nitrification (Molle et al., 2004).

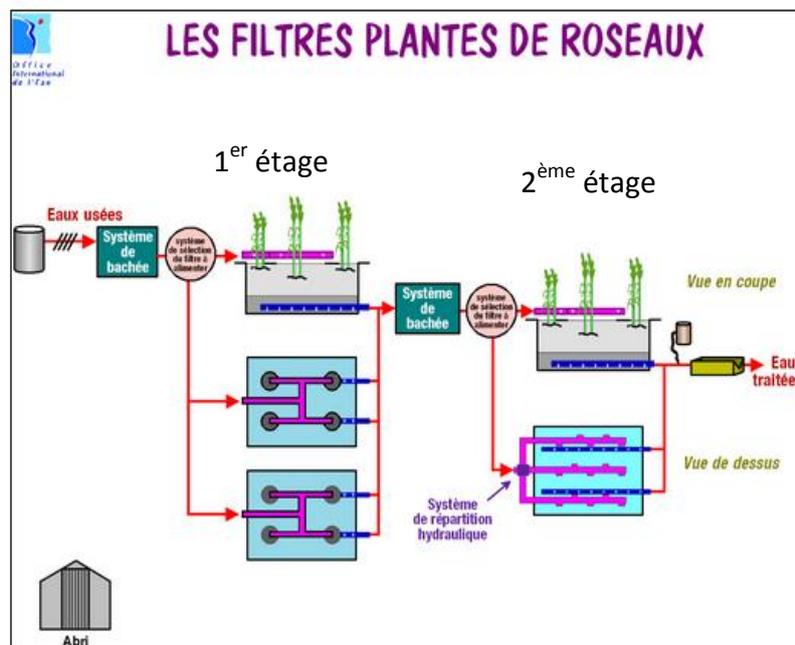


Figure 4 : Schéma d'un FPRV (Iwema et al., 2005)

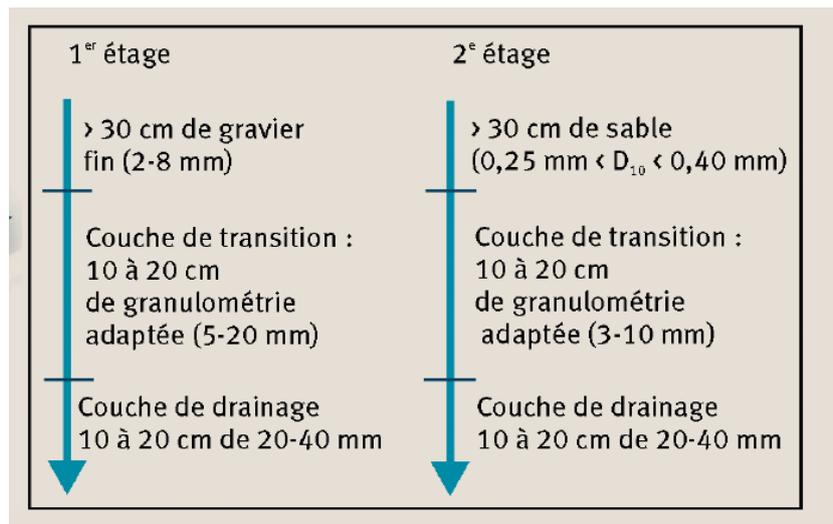


Figure 5 : Profils granulométriques (Molle, 2012)

I.3.1 Mécanismes mis en jeu

Les filtres plantés de roseaux assurent l'abattement de la pollution des eaux usées et la minéralisation des boues (Cooper, 2009). Ils fonctionnent sur le principe des cultures fixées sur supports fins (culture de bactéries sur des granulats fins, sable ou gravillons) et ont besoin d'une importante emprise au sol, d'où leur qualification de filière extensive. Les différents mécanismes mis en jeu lors de l'épuration des eaux usées dans un filtre planté sont (Molle, 2003) : filtration des MES, dégradation biologique par la flore bactérienne de la pollution carbonée et azotée et transformations chimiques (adsorption, précipitation). Le traitement biologique a lieu généralement dans les 10 à 30 premiers centimètres du filtre (Lieu, 2010; Stefanakis & Tsihrintzis, 2012; Wanko, 2005), dans le biofilm qui enveloppe les granulats (Cooper, 2009) et dans la couche de dépôts qui se forme en superficie du filtre (Molle et al., 2006).

I.3.1.1 Filtration des matières en suspension (MES)

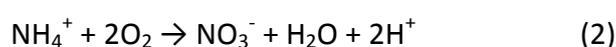
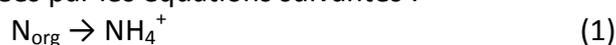
La rétention des MES dépend de la granulométrie de la couche de surface ainsi que de l'âge des filtres. Le premier étage a été conçu dans le but de retenir la majorité des MES de grande taille et un traitement de finition est assuré au niveau du deuxième étage qui dispose d'une couche de filtration de granulométrie plus faible. Les MES s'accumulent à la surface du premier filtre (15 mm/an) et forment ce qu'on appelle des « dépôts du premier étage » ou « boues ». 61 à 65% de ces boues retenues seront minéralisées par la biomasse bactérienne se trouvant sur les granulats (graviers) et la couche de dépôts (Molle et al., 2004). Après 10 à 15 ans, ces boues sont curées et ensuite compostées ou réutilisées comme amendement organique pour les espaces verts.

I.3.1.2 Traitement de la pollution carbonée

La dégradation de la pollution carbonée a lieu dans le réacteur biologique (10 à 30 cm premiers centimètres du filtre). 71% de la pollution carbonée est éliminée au premier étage et le deuxième étage élimine 56% des 29% de la pollution carbonée restante (Molle et al., 2004). Les hydrates de carbone ainsi que les acides carboxyliques sont aisément assimilés lorsque les filtres sont en fonctionnement (Chazarenc et al., 2010). De même, Molle (2003) et Molle et al. (2004) ont observé un meilleur abattement de la DCO lorsque les bâchées sont rapprochées (espacement de l'ordre de 30 minutes).

I.3.1.3 Nitrification

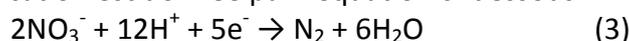
La nitrification est un processus conditionné par la présence d'oxygène et a lieu dans la couche superficielle du filtre et au fond du lit où l'oxygène est présent. Elle se fait en deux temps en fonction du rythme d'alternance (repos ou alimentation) des filtres. Les ions ammoniums NH_4^+ , provenant de la transformation rapide de l'azote organique (Deronzier et al., 2002; Duchene and Vanier, 2002) se fixent à la matière organique lors de la phase d'alimentation et ensuite sont oxydés en nitrates NO_3^- pendant la phase de repos. Les communautés microbiennes (biomasse bactérienne aérobie fixée sur le support non-saturé ainsi que sur la couche de dépôt accumulée en surface) présentes dans les filtres semblent mieux assimiler les composés aminés et phosphatés pendant les périodes de repos (Chazarenc et al., 2010). La réaction de libération du NH_4^+ par la matière organique et de nitrification sont données par les équations suivantes :



I.3.1.4 Dénitrification

La dénitrification consiste à transformer les nitrates en azote gazeux et se fait dans un milieu anoxique (environnement pourvu de nitrates mais dépourvu d'oxygène libre). Cependant les configurations classiques d'un FPRV ne sont pas conçues pour la dénitrification. En effet, elles ne présentent pas des conditions anoxiques. Néanmoins la création d'une étape de traitement anoxique reste possible en adaptant la conception du FPR.

La réaction de dénitrification est donnée par l'équation ci-dessous :



I.3.1.5 Traitement du phosphore

Le phosphore particulaire est éliminé lors de la filtration tandis que le phosphore dissous reste dans l'effluent. La quantité de phosphore particulaire, éliminée par filtration, est négligeable au vu de la charge totale reçue et ne représente que 0,2 à 1,1% de la charge totale reçue (Stefanakis and Tsihrintzis, 2012). Le FPRV est donc limité en ce qui concerne le traitement du phosphore ce qui pose un souci de rejet. Ainsi, de nombreuses études sont en cours afin d'identifier une technique de traitement du phosphore adéquate aux FPRV. Cette technique doit être (i) efficace, (ii) simple à exploiter et (iii) économiquement viable pour les petites collectivités. C'est dans ce contexte que la société *MAANEO* a développé un procédé innovant (Phos-4) qui permet de déphosphater (retirer le phosphore) les eaux en sortie des FPRV.

I.4 Le phosphore

I.4.1 Origine du phosphore dans les milieux aquatiques

Les origines du phosphore dans les eaux milieux aquatiques peuvent être classées en quatre groupes (Stricker and Hédouit, 2010) :

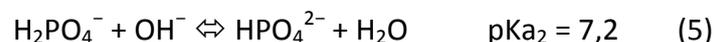
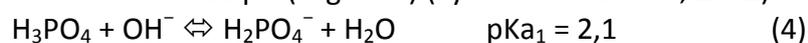
- naturelles : de nombreuses roches, notamment sédimentaires, contiennent du P en concentrations plus ou moins importantes (les apatites naturelles en font partie). Ils

constituent une source diffuse de P. Les roches sont en effet soumises au phénomène d'altération (physique, chimique ou biologique) qui les conduit à relarguer du phosphore dans les milieux aquatiques.

- agricoles : cette source représente la deuxième source principale du P (~30%) des milieux aquatiques (Fardeau and Dorioz, 2000). Lors d'un apport en engrais, les plantes n'assimilent que 10% de la quantité du phosphore épanchée (Haygarth et al., 1998; Haygarth & Sharpley, 2000; Haygarth & Jarvis, 1999; Turner & Haygarth, 2001). Les 90% restant sont piégés par les métaux (fer, aluminium, calcium) dans les sols. Ils vont se retrouver plus tard dans le milieu aquatique après un lessivage des sols par les eaux de pluies.
- domestiques : les effluents domestiques contiennent du phosphore issu du métabolisme humain et des produits lessiviels. La quantité totale de phosphore rejetée par personne est estimée à 2 g P/EH/j (Billen et al., 1999).
- industrielles : certaines activités industrielles produisent des effluents contenant du phosphore : laiteries, industries agro-alimentaires, élevage à travers la production de lisiers (Piveteau et al., 2017).

1.4.2 Spéciation du phosphore dans les eaux usées

Le phosphore dissout ou particulaire dans les eaux usées peut se trouver sous trois formes principales : les phosphates, les polyphosphates et le phosphore organique. Chacune de ses formes présente une réactivité et affinité différentes pour les processus d'élimination du phosphore (précipitation, adsorption et biologique). Par conséquent, l'efficacité de la technique d'élimination du P dépend considérablement de la forme prédominante du phosphore dans les eaux usées. Le phosphate est la forme dominante et peut se trouver sous trois espèces en fonction du pH (Figure 6) (Syers and Iskandar, 1981) :



Avec $\text{pKa}_i = -\log(\text{ka}_i)$ et Ka la constante de dissociation ou d'équilibre de la réaction.

Les ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} sont les formes les prédominantes (Kadlec & Knight, 1996) car les eaux usées ont habituellement un pH compris entre 6 et 8. Ainsi ce sont ces ions qui seront ciblés lors de la déphosphatation des eaux en sortie des FPRV (Rittmann and McCarty, 2001; Tchobanoglous et al., 2003).

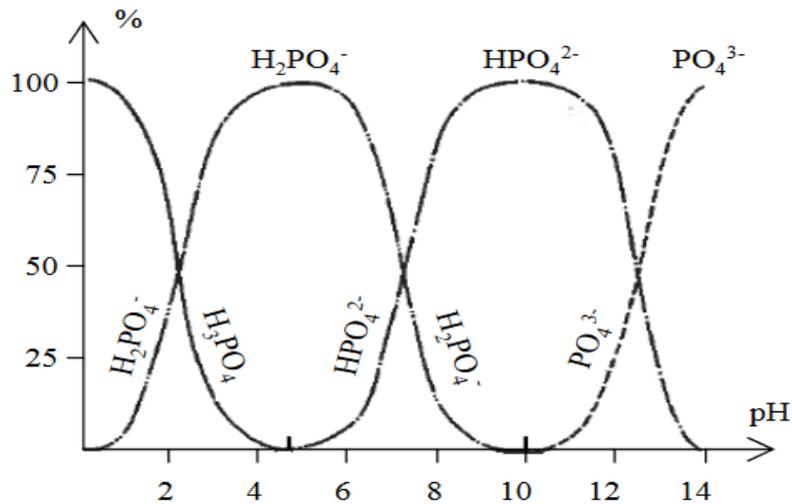


Figure 6 : Spéciation des ions phosphates en fonction du pH (Boyd, 1982)

II. Techniques de déphosphatation

La déphosphatation peut être : physique, biologique ou chimique. Le traitement biologique est assuré soit par le métabolisme microbien soit lors de son assimilation par les plantes. Les méthodes physiques comprennent la séparation du phosphore particulaire basée sur l'exclusion par la taille et comprennent la filtration sur membrane (Erickson et al., 2007; Leo et al., 2011; Wathugala et al., 1987; Yildiz, 2004). Les méthodes chimiques utilisées pour éliminer le phosphore comprennent la précipitation ou la floculation (Clark et al., 1997; Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Langer et al., 2017; Laridi et al., 2005). L'utilisation d'une seule méthode est souvent insuffisante pour atteindre des concentrations de 2 mg P/L. Ainsi plusieurs études utilisent une combinaison de ces méthodes (méthode physico-chimique par exemple) pour atteindre la concentration de phosphore désirée (Bolton and Menk, 2016; Janssen et al., 2006; Kim et al., 2008; Mitchell and Ullman, 2016).

II.1 Traitement biologique

II.1.1 Déphosphatation par les microorganismes

Cette technique est réalisée dans des bioréacteurs et est basée sur la suraccumulation de phosphore (une accumulation de P au-delà des besoins métaboliques) au sein des bactéries accumulatrices de P. Le P est accumulé sous forme de polyphosphates qui constituent une réserve d'énergie au sein de leur organisme (Nicholls and Osborn, 1979). Les bactéries impliquées dans la déphosphatation sont appelées organismes accumulateurs de phosphore PAO (Polyphosphate Accumulating Organisms) (Wagner et al., 2002). Pour que ces bactéries puissent accumuler le P, elles doivent être placées alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant et al., 1999; Moletta, 2002). La Figure 7 présente le principe de la déphosphatation biologique. Lorsque les bactéries sont placées en phase anaérobie, elles relarguent des polyphosphates dans la solution et aussitôt qu'elles sont replacées en phase aérobie, elles vont reconstituer leurs stocks en polyphosphates. La quantité de P réabsorbée est plus importante que celle qui avait été relarguée lors de la phase anaérobie (Comeau et al., 1986; Moletta, 2002; Smolders et al., 1994). Une accumulation progressive du P dans ces

bactéries, à travers un enchaînement de phases anaérobie-aérobie, assure une élimination du P de l'ordre de 50 à 65%. Ainsi il faut un traitement complémentaire afin d'éliminer les 50% de P restant. La mise en œuvre n'est possible qu'aux procédés de traitement par culture libre permettant de contrôler les phases aérobies et anaérobies (Cooper, 2009). Comme susmentionné dans le paragraphe précédent les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (FPRV) classiques ne présentent pas des conditions anaérobies. Il est donc impossible de mettre œuvre ce procédé sur les FPRV classiques.

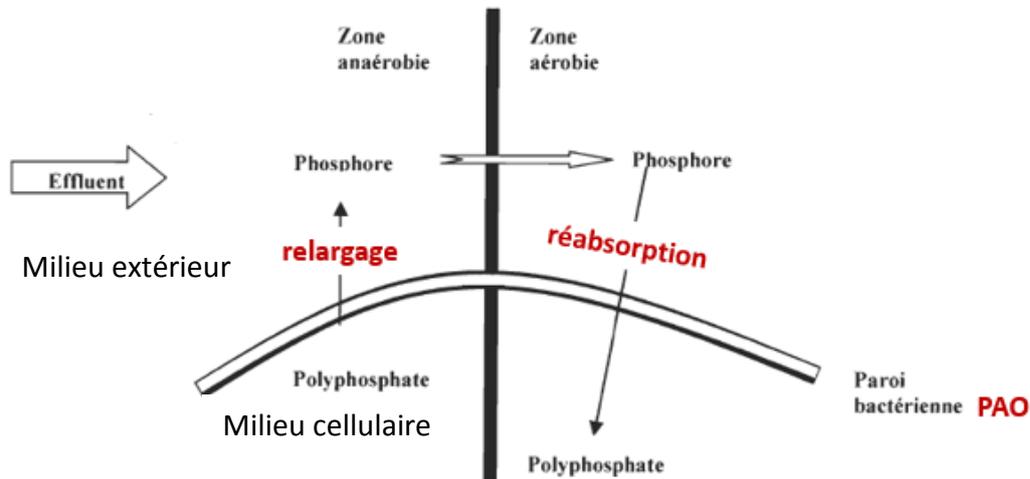


Figure 7 : Principe de la déphosphatation biologique (Moletta, 2002)

II.1.2 Assimilation par les plantes dans les filtres plantés de roseaux

Les végétaux, pour leur croissance et prolifération, assimilent des phosphates. Les roseaux puisent le phosphore dont ils ont besoin dans l'effluent des couches composant le FPRV, mais la quantité puisée P est très insuffisante pour atteindre les concentrations limites de phosphore lors des rejets en raison des faibles surfaces mises en jeu. En effet, ils absorbent $4 \cdot 10^{-3}$ g P/EH/j pour une charge hydraulique de 2g P/EH/j (Molle, 2003). Pour contourner ce problème, il est nécessaire de planter des végétaux à forte production de biomasse comme les saules, les macrophytes émergents, les bambous et les jacinthes en aval du FPRV. Pour différentes espèces végétales aquatiques (Tanner, 1996) a trouvé des taux compris entre 1 – 4 et 2 – 8 mgP/g de biomasse sèche pour respectivement la partie aérienne et la partie souterraine. Cependant la quantité P dans la partie aérienne change au cours de la saison. Par ailleurs il faut noter que la mise en place de ces végétaux demande un espace considérable par équivalent habitant. Sur la base d'un chargement de 2,2 g P/EH/jour, les surfaces nécessaires à mettre en place pour respecter un rejet de 2 mgP/l sont présentées dans la Figure 8. Les saules permettent une exportation de moins de 50 kg P/ha/an (Larsson et al., 2003; LIFE, 2001) mais demandent une surface de 350 m²/EH. Compte tenu de la surface que requiert cette technique, l'attention s'est tournée vers la déphosphatation par un traitement physico-chimique.

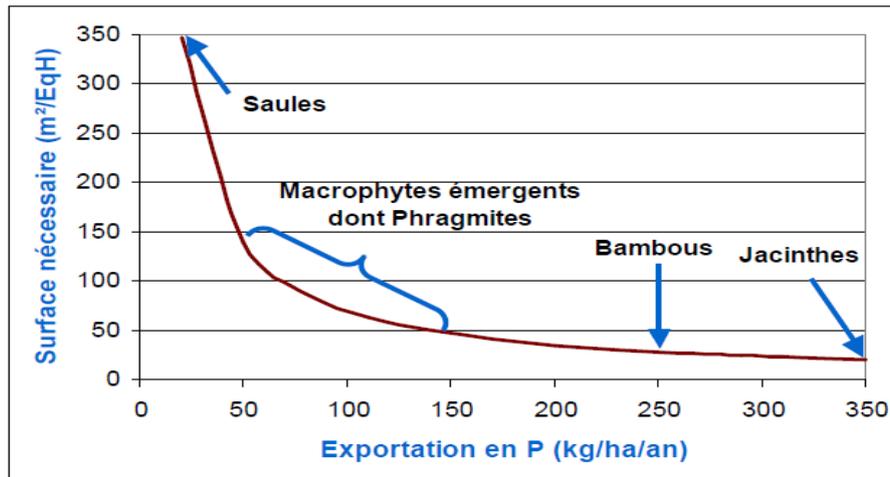


Figure 8 : Surface requise par EH pour une élimination de P par les végétaux (Molle et al., 2012)

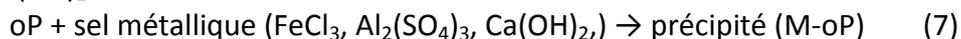
II.2 Traitement physico-chimique

La déphosphatation physico-chimique est une méthode permettant une élimination allant jusqu'à 92% du phosphore présent dans les eaux usées (Deronzier and Choubert, 2004). L'élimination du phosphore s'effectue par précipitation en ajoutant un réactif chimique et les précipités formés sont ensuite séparés par décantation ou filtration.

En fonction de la position de la déphosphatation au sein de la station d'épuration, on peut envisager :

- un phénomène de coagulation/floculation en entrée de la station ;
- un traitement tertiaire : réalisé sur l'eau traitée ;

Le principe de la déphosphatation reste similaire pour la coagulation/floculation et le traitement tertiaire. Le principe consiste à précipiter les ions phosphates sous forme de sels phosphorés très insolubles par ajout de réactif dans la solution (Sedlak, 1991). Le réactif peut être (i) un sel métallique à base de fer ou d'alumine (comme par exemple le chlorure ferrique FeCl_3 ou le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), (ii) la chaux CaO ou (iii) l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

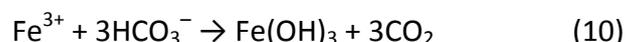


Avec : oP pour le phosphore et M pour le métal

Par exemple avec le FeCl_3 qui est le sel métallique le plus utilisé dans les stations d'épuration l'équation (7) devient :



Le chlorure ferrique doit être mis en excès à cause des réactions parasites qui peuvent avoir lieu parallèlement à la déphosphatation (Whalley et al., 2013). L'ion ferrique peut être consommé par les ions hydroxyde (OH^-) et les hydrogénocarbonates (HCO_3^-) pour former des précipités d'hydroxyde de fer. Ces réactions sont données par les réactions suivantes :



La quantité de phosphore éliminée est proportionnelle à la masse de réactif utilisée qui a un impact sur la quantité de boue formée. Un traitement supplémentaire par décantation gravitaire ou filtration est requis afin d'éliminer les boues des eaux traitées. Des concentrations de 1 mgP/L peuvent être atteintes après une décantation sous l'effet des forces gravitaires (Burton et al., 2014).

Le procédé de déphosphatation physico-chimique peut être appliquée aux FPR selon 3 configurations (Besnault et al., 2023). La première configuration consiste à une injection de chlorure ferrique entre les deux étages de FPR suivie d'un décanteur lamellaire, comme le montre la Figure 9 (FPR-1 et 2). Pour la deuxième configuration, le chlorure ferrique est injecté en sortie du deuxième étage puis les boues sont séparées par décantation dans un décanteur lamellaire et renvoyées sur le premier étage de FPR (FPR-3). Dans la troisième configuration, l'injection du chlorure ferrique est effectuée en tête de station suivie d'une rétention des boues physico-chimiques sur le premier étage de FPR (FPR-4).

L'application de ce procédé aux FPRV présente plusieurs inconvénient : (i) les réactifs coûtent trop cher et ne peuvent être régénérés, (ii) un traitement supplémentaire pour éliminer les boues est nécessaire (Oleszkiewicz, 2015), (iii) le coût de transport des boues ainsi que leur gestion entraînent un surcoût et (iv) les réactions parasites (équations 9 et 10) conduisent en effet à l'abaissement du pH qu'il faudra corriger avant le rejet dans le milieu aquatique récepteur des eaux traitées (Blaney et al., 2007a; Xiong and Peng, 2008).

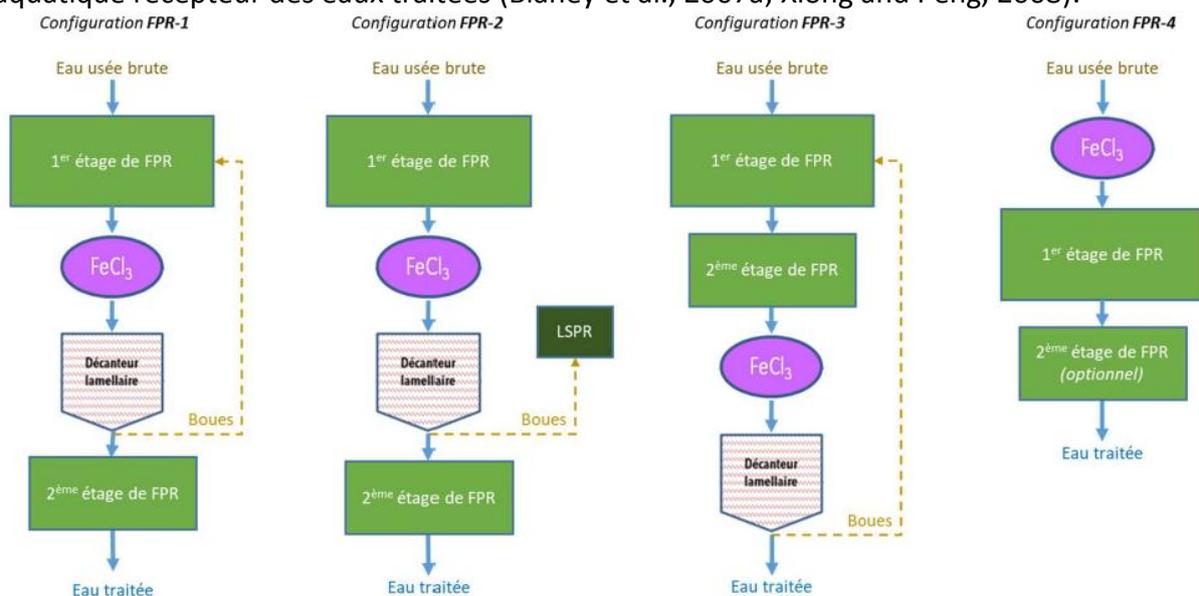


Figure 9 : Différentes configurations possibles pour les FPR (Besnault et al., 2023)

De nouvelles options offrent un bon équilibre entre simplicité, efficacité et durabilité à des petites collectivités. Il s'agit des matériaux adsorbants (comme la zéolithe et les apatites) qui retiennent le phosphore par une simple filtration. Certains matériaux peuvent être réutilisés pour plusieurs cycles d'adsorption du phosphore (de-Bashan and Bashan, 2004).

III. Adsorption du phosphore

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur les matériaux adsorbants du phosphore afin de trouver des matériaux adéquats garantissant sur le long terme des

niveaux de rejet compatibles avec la réglementation (Brix et al., 2000; Comeau et al., 2001; Drizo et al., 2006, 2002, 1999; Gustafsson et al., 2008; Hermann et al., 2014; Shilton et al., 2006). Le principe de la déphosphatation repose sur la capacité du matériau à retenir le phosphore de manière ciblée lors d'une filtration des eaux usées (Arias et al., 2003). Les matériaux adsorbants peuvent être classés en 3 catégories en fonction de leur origine : naturels, sous-produits industriels ou synthétiques (Johansson Westholm, 2006).

III.1 Les matériaux naturels

Un grand nombre de matériaux naturels ont été étudiés dans la littérature (Tableau 1). On peut citer l'apatite, la dolomie et l'opoka. Parmi tous les matériaux l'apatite s'est avérée être celui qui possède la capacité d'adsorption de phosphore la plus élevée ($> 13,9 \text{ g P/kg solide}$, (Molle et al., 2005b). Son application à grande échelle a montré des résultats prometteurs permettant de respecter le niveau de rejet de 2 mg P L^{-1} mais sa stabilité à long terme n'a pas été encore prouvée (Bellier et al., 2006).

Tableau 1 : Matériaux naturels

Matériaux	Conditions opératoires	pH	Capacité d'adsorption maximale (mg P /g solide) /Efficacité (%)	Références
Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$	Essai en batch, Solution de KH_2PO_4 de 0 à 500 mg de P L^{-1} avec un t_c compris entre 1 à 48 h	7	13,9 mgP/g	(Molle et al., 2005b)
	Essai sur une colonne, Solution synthétique 20 mgP L^{-1} avec taux de charge hydraulique 1,35 L j^{-1} en 550 jours (TRH 5,6 h)		Valeur de saturation après 550 j 13,9 mg P/ g ; [P] en sortie de la colonne < 2mg P L^{-1} à la sortie	
Dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,2 g de matériau dans 100 mL de solution 10–60 mg $\text{PO}_4\text{-P L}^{-1}$, différents temps d'adsorption, température, matériel de Turquie	1 – 11	7,34 mg P /g (à pH 1) 52,02 mg P /g (à pH 11)	(Karaca et al., 2004a)
Bauxite Al_2O_3	Essai en batch, 1 g de substrat et 100 mL solution, 10 mg P L^{-1} et agité pendant 2 h	4,5	Élimination maximale de PO_4^{3-} 67,3%	(Altundoğan and Tümen, 2002)
Opoka 20% CaO	Essai en batch, 1 g de matériau, solutions P (5 à 25 mg P L^{-1})	8,3	Efficacité P < 20%, adsorption 0 – 0,1 mg P/ g	(Johansson, 1999)
Opoka chauffé 30% CaO	Essai en batch, Solutions artificielles de P (K_2HPO_4), eau distillée	12,6	119,6 mg P/g	(Brogowski and Renman, 2004)
Wollastonite CaOSiO_2	Eau issue d'un traitement secondaire, essai sur colonne PVC (d=0,15m et h=1,5m), courant ascendant ; l'effluent contient entre 0,14 et 2,54 mg P. L^{-1}		85% (411 jours)	(Brooks et al., 2000)

III.2 Les sous-produits industriels

Divers sous-produits industriels ont été testés pour l'élimination du phosphore dans le but de les valoriser comme par exemple les scories des industries sidérurgiques (Grüneberg and Kern, 2001; Johansson Westholm, 2010; Mann and Bavor, 1993; Sakadevan and Bavor, 1998), les cendres des usines d'incinération (He et al., 2007; Mann and Bavor, 1993; Yan et al., 2007) ou les boues rouges de l'industrie de l'alumine. Le Tableau 2 présente des études d'adsorption avec les déchets industriels. Parmi ces études, les cendres volantes et les scories présentent de très bonnes performances à grande échelle (efficacité à hauteur de 80% pendant 14 semaines pour les cendres volantes ; efficacité à hauteur de 70% pendant 12 mois pour les scories). En tant que déchets, ces matériaux sont relativement peu coûteux par rapport aux matériaux synthétiques. Cependant la disponibilité à grande échelle et des approvisionnements constants peuvent être difficiles à garantir en quantité et en qualité.

Tableau 2 : Déchets industriels

Matériaux	Conditions opératoires	Efficacité (%)	Références
Cendres volantes	Grande échelle, Eau de rivière eutrophique, système à 3 étages, un rempli de cendres volantes, débit = $60 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$;	83 (14 semaines)	(He et al., 2007)
Laitier de four à arc électrique	Synthétique (KH_2PO_4), essais sur colonne, $[\text{P}] = 20 \text{ mg P L}^{-1}$ Débit = 3 L/jour Temps de rétention hydraulique : 24h	> 99 (114 jours)	(Drizo et al., 2006)
Cendre schiste bitumeux	Expérience en batch ; Effluent synthétique $V_{\text{solution}} = 100 \text{ mL}$ $m_{\text{solide}} = 1000 \text{ mg}$ $[\text{P}] = 98 \text{ mg P L}^{-1}$ Temps de contact = 48 h	67	(Kaasik et al., 2008)
Scories	Application aux FPRV (grande échelle avec une surface de 28830 m^2 et une profondeur de 0,5 m) ; $[\text{P}] = 8,2 \text{ mg/L}$; débit = $2000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$; temps de rétention hydraulique : 3 jours	77 (12 mois)	(Shilton et al., 2006)

III.3 Les produits synthétiques

Plusieurs matériaux dont les agrégats d'argile, des résines échangeuses d'ions et les hydroxydes/oxydes métalliques ont été synthétisés spécifiquement pour l'élimination du phosphore dans les eaux usées. Les résines échangeuses d'ions ont l'avantage de capter

beaucoup plus rapidement le phosphore par rapport aux oxydes/hydroxydes métalliques mais elles sont très sensibles à la présence d'ions compétiteurs comme le sulfate, chlorure, nitrate ou encore le carbonate (Awual et al., 2011; Awual and Jyo, 2011; Blaney et al., 2007b). Le métal des hydroxydes/oxydes métalliques peut être l'aluminium, le fer, le calcium, le manganèse, le zirconium et parfois même un mélange de différents oxydes métalliques (Chitrakar et al., 2006; Fang et al., 2017a; Kuzawa et al., 2006a; Liu and Hesterberg, 2011; Schneider et al., 2017; Sibanda and Young, 1986; Zhang et al., 2009). Les oxydes et/ou hydroxydes métalliques sont chimiquement stables. Une autre particularité de ces matériaux est qu'ils peuvent être régénérés après saturation en phosphore (cf paragraphe « Désorption du phosphore et régénération des matériaux »). Ils peuvent de ce fait, être réutilisés pour plusieurs adsorption-désorption (Drenkova-Tuhtan et al., 2017). D'où le choix de MAANEO pour des adsorbants à base d'alumines.

Le Tableau 3 présente des études effectuées et montre que la quantité de P adsorbée par le charbon actif imprégné d'hydroxyde de fer (ACF-FeOH) est plus importante (25%) que celle adsorbée par le charbon actif imprégné (ACF-FeO). Les hydroxydes métalliques sont connus pour être plus efficaces pour l'adsorption du P que les oxydes métalliques (Zhang et al., 2016).

Tableau 3 : Matériaux synthétiques

Matériaux	Conditions opératoires	pH	Capacité d'adsorption (mg P/g)	Références
Filtralite™ Pure (filtre à base d'argile expansée)	Systèmes à petite échelle (953 g) : Débit = 5,0 L j ⁻¹ , Temps de séjour = 0,21 j. Filtre à méso-échelle (359 kg) : Débit = 71 L j ⁻¹ , temps de séjour = 3,6 J. Système à grande échelle : filtre VF et HF (volume du réacteur = 180m ³) ; Débit = 1,6m ³ j ⁻¹ Temps de séjour = 18 j ; [P] ₀ = 15 mg/L ; pH = 11	10	Petite échelle : 3,887 ; Méso-échelle : 4,5 ; Grande échelle : 0,052	(Ádám et al., 2006)
Silice mésoporeuse combinée à l'alumine	R _{molaire} (Si : Al) = 2 à pH 10; Essai en batch ; 5 mg de matériau et 8 mL de solution de P, t _c = 4h, 25 °C, agitation 200 tr/min		64,2	(Li et al., 2013)
Oxyde de Fe modifié	Essai en batch, Effluent synthétique 5 g de matériau dans 1 L de solution à 140 mg P/L, vitesse d'agitation 150 tr/min à 21 °C	7	38,8	(Lalley et al., 2016)
Matériau composite : oxyde Mn/Fe 6/1 mol	Essai en batch, 10 mg de matériau et 50 mL de solution synthétique, à 25°C et la vitesse d'agitation 140 tr/min pour 24h	5,6	36	(Zhang et al., 2009)
Charbon actif imprégné à l'hydroxyde de Fe (ACF-FeOH)	Synthétique (KH ₂ PO ₄), essais en batch 1 g dans 1000 ml solution [P] = 30 mg P L ⁻¹ , vitesse d'agitation 120 tr/min	5,6	60	(Zhang et al., 2016)
Charbon actif imprégné d'oxyde de Fe (ACF-FeO)			45	

III.4 Mécanisme d'adsorption du phosphore

Tous ces matériaux, quelle que soit leur origine, contiennent au moins un des éléments (calcium, aluminium ou fer) ayant une forte affinité avec P (Johansson Westholm, 2006; Molle et al., 2005). L'analyse de la bibliographie permet de classer les différents matériaux en deux familles : les matériaux à base de Ca et les matériaux à base de métaux autres que le Ca. Les matériaux à base de Ca adsorbent le phosphate à travers un mécanisme de dissolution/précipitation. Quant aux autres matériaux, ils adsorbent les phosphates par d'autres mécanismes tels que l'échange d'ion, les forces électrostatiques, les interactions acide et base de Lewis, et la diffusion.

Suivant la nature de la réaction d'adsorption, on peut distinguer une :

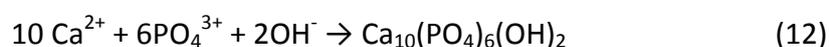
- **Physisorption** : due à des interactions interatomiques (de type liaison hydrogène), intermoléculaires (interaction de type Van der Waals) ou bien électrostatiques. Ces interactions sont le plus souvent réversibles et d'une intensité faible ou modérée (< 100 kJ/mol) (Gaspard, 1982).
- **Chimisorption** : implique la formation de liaisons chimiques qui se traduisent par un partage d'électrons (liaisons covalentes ou donneur-accepteur) ou un transfert complet d'électrons (liaisons ioniques), entre deux atomes (adsorbant et adsorbat). Ces liaisons sont sélectives quant aux sites actifs et peuvent être irréversibles. La chimisorption met en jeu des énergies de l'ordre de 100 à 400 kJ/mol (Gaspard, 1982).

Ces différents types d'adsorption (physisorption et chimisorption) ne s'excluent pas mutuellement et on peut trouver ces deux types de liaisons pour un même système adsorbant-adsorbat donné.

III.4.1 Adsorption par dissolution/précipitation

Les matériaux à base de calcium sont principalement d'origine naturelle ou des sous-produits industriels.

La rétention du phosphore passe d'abord par la dissolution du Ca (contenu dans le matériau), ce Ca en solution va réagir avec les ions phosphates pour former un complexe solide (P-Ca) qui va se déposer sur le matériau (Chazarenc et al., 2010; Harouiya et al., 2011; Khadhraoui et al., 2002; Prigent, 2012). Les équations ci-dessous (11) et (12) illustrent ce mécanisme et présentent respectivement la dissolution et la précipitation. Le précipité résultant, sous forme d'hydroxyapatite (HAP), va se déposer sur le matériau. Le mécanisme mis en jeu avec des laitiers d'aciérie (CaO-SiO₂-Fe₂O₃ composé majoritairement de CaO) est présenté sur la Figure 10. (Barca, 2012; Chazarenc et al., 2010). Ces expériences ont été réalisées à un pH 13. Le pH des expériences est hors des normes de rejet (pH compris entre 6 et 8). En plus, il a été prouvé que les matériaux contenant du Ca se colmatent très rapidement dans le procédé à cause de la formation de précipités très insolubles qui vont se déposer à la surface du matériaux à base de Ca. Le temps de saturation de ces matériaux est ainsi réduit à cause du colmatage.



Avec X : le matériau

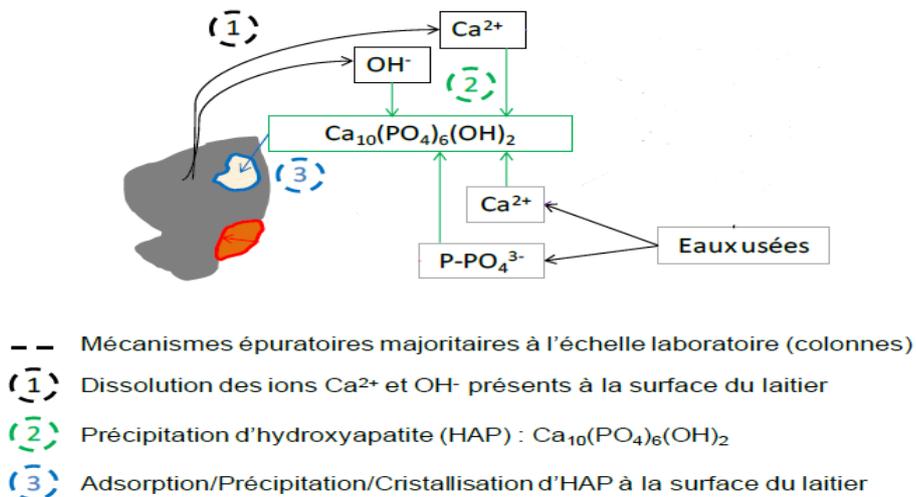


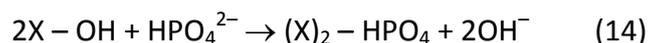
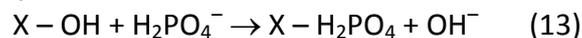
Figure 10 : Mécanisme de rétention des phosphates par le calcium des laitiers d'aciérie (Prigent, 2012)

III.4.2 Autres mécanismes

Les mécanismes d'adsorption du P par les matériaux à base d'autres métaux dépendent du pH de l'effluent et de la surface chimique de ces matériaux. Quatre mécanismes ont pu être identifiés : échange d'ions (Awual et al., 2014; Chen et al., 2016; Dong et al., 2017a; Zhou et al., 2012), forces électrostatiques (Loganathan et al., 2014; Yang et al., 2014), interactions acide-base de Lewis (Almasri et al., 2019; Blaney et al., 2007c) et diffusion (De Flora and Wetterhahn, 1989). La Figure 11 présente les mécanismes d'adsorption du P mis en jeu avec un aluminosilicate dopé au fer (Almasri et al., 2019). Ces mécanismes d'adsorption sont les suivants :

- Échange d'ions

L'échange d'ions s'effectue entre les ions hydroxyde à la surface du matériau et les ions phosphate dans l'effluent (Cui et al., 2020; Wu et al., 2020a). Le mécanisme d'échange d'ions entraîne une augmentation du pH de l'effluent en raison de l'échange des groupes hydroxyles avec deux formes de phosphore : H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . La présence de ces formes de phosphore et leurs proportions dans l'effluent dépendent fortement du pH (Figure 6) de l'effluent (Liu et al., 2011). Ainsi, la liaison chimique peut être une liaison monodentée pour H_2PO_4^- ou une liaison bidentée pour HPO_4^{2-} (Figure 11). Les complexations formées sont les suivantes (Li et al., 2013a) :



Avec X : le matériau.

- Force électrostatique

Les forces électrostatiques entre la surface du matériau et les ions phosphates dans l'effluent dépendent de deux paramètres : le point de charge nulle (PZC) du matériau et le pH de l'effluent. Lorsque le pH de l'effluent est inférieur au point de charge nulle du matériau, la surface du matériau est chargée positivement et favorise l'attraction

électrostatique entre la surface du matériau et les ions phosphate dans l'effluent (Su et al., 2015).

- Interactions acide-base de Lewis

A pH alcalin, les sites actifs à la surface du matériau sont déprotonés et peuvent agir comme des bases faibles (base de Lewis) alors que les ions phosphate sont des acides faibles (acide de Lewis). Cela implique que des interactions acide-base de Lewis peuvent avoir lieu (Almasri et al., 2019). En plus des interactions acide-base de Lewis, les sites actifs du matériau pourraient réagir avec les oxygènes des ions phosphates pour former des liaisons de coordination X-O (Acelas et al., 2015; He et al., 2011).

- Diffusion

La diffusion est un processus beaucoup plus lent où les ions phosphates se déplacent par diffusion dans les pores du matériau (Trivedi and Axe, 2006).

Ces 3 mêmes mécanismes ont été identifiés dans d'autres travaux de recherche (Chen et al., 2016; Zhang et al., 2016).

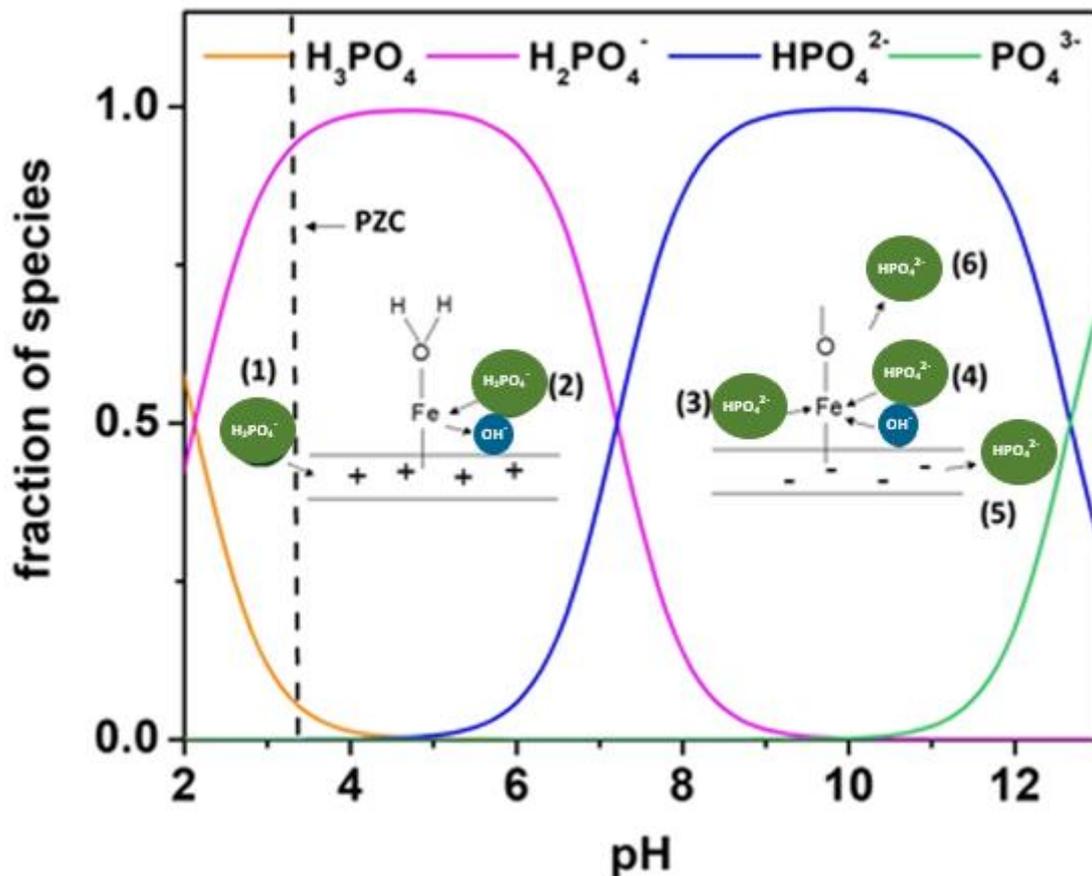


Figure 11 : Mécanisme d'adsorption du phosphore à partir d'un aluminosilicate dopé avec des nanoparticules d'oxydes de fer : (1) attraction électrostatique, (2) échange d'ions, (3) interactions acide-base de Lewis, (4) compétition avec les ions hydroxyde, (5) et (6) répulsion électrostatique (Almasri et al., 2019)

III.5 Performances d'adsorption d'un matériau

La capacité du matériau à adsorber le phosphore dépend de la composition de l'effluent, du pH de l'effluent, de la concentration initiale en phosphates et des propriétés physico-chimiques du matériau.

III.5.1 Effet du pH sur le mécanisme d'adsorption

Des interactions entre les phosphates et les espèces métalliques ont lieu en fonction du pH entraînant la formation de complexes tels que le Fe-P, Ca-P et Al-P (Figure 12). L'adsorption du phosphate atteint généralement un optimum lorsque le pH favorise son attraction électrostatique avec le matériau adsorbant. Cela se produit lorsque le pH de la solution est inférieur au point de charge nulle (PZC) du matériau. L'optimum d'adsorption du phosphate se situe souvent à des pH acides pour de nombreux matériaux ayant leur point de charge zéro proche du pH neutre (PZC compris entre 5,5 et 9,5 pour la goethite (oxyde-hydroxyde de fer) ; PZC compris entre 8 et 9 pour l'alumine de type γ (γ - Al_2O_3)), (Fang et al., 2017b; Gerritse, 1993; Grubb et al., 2000; He et al., 2017; Nieminen and Jarva, 1996; Wen et al., 2014). Les complexes P-Al et P-Fe sont favorisés à des pH acides comme le montre la Figure 12 ($\text{pH} < 6$) et les complexes P-Ca à des pH basiques (Antelo et al., 2015).

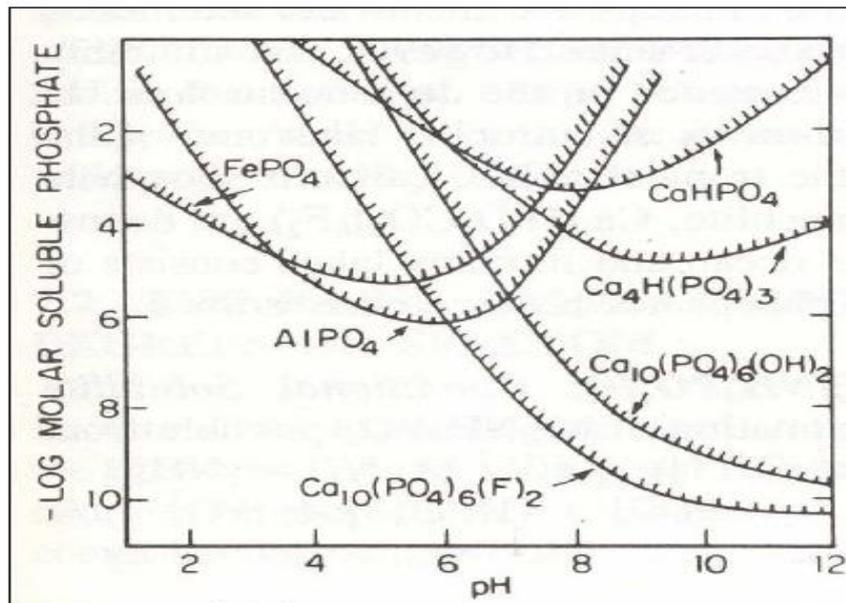


Figure 12 : Digramme de solubilité des complexes Ca-P, Fe-P et Al-P en fonction du pH. (Stumm and Morgan, 1996)

III.5.2 Effet de la concentration initiale en phosphore

La capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration initiale en phosphore dans la solution augmente (Akhurst et al., 2006; Karaca et al., 2004a). La Figure 13 présente des courbes qui illustrent bien l'augmentation de la capacité d'adsorption du P sur la dolomie en fonction de la concentration initiale en P. Cette augmentation est due au gradient de concentration élevé en début d'adsorption qui représente une force motrice importante pour le transfert du phosphate de la solution à la surface de l'adsorbant. Cependant, l'augmentation de la capacité d'adsorption du P n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la concentration initiale du P.

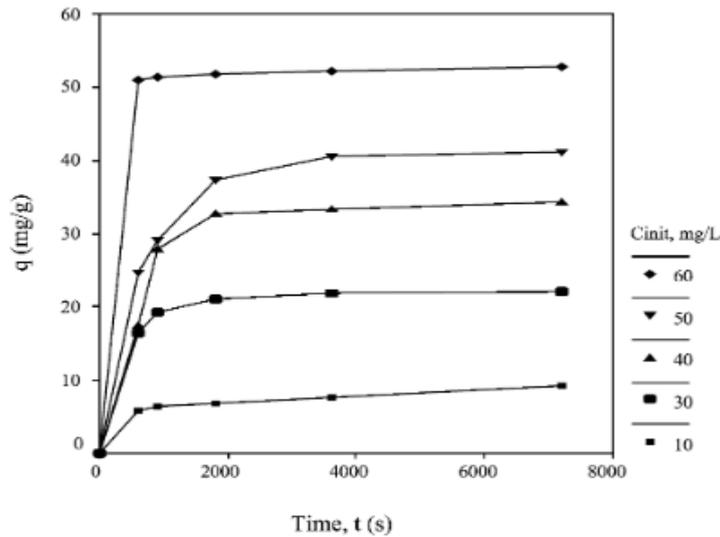


Figure 13 : Adsorption du P à différentes concentrations initiales en P à 20°C par la dolomie (Karaca et al., 2004a)

III.5.3 Effet de la composition de l'effluent

➤ Ions compétiteurs :

Les ions compétiteurs sont des anions tels que Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} qui sont présents dans les eaux usées et qui peuvent entrer en compétition avec le phosphate lors de son adsorption sur les sites actifs du matériau diminuant ainsi la capacité d'adsorption du matériau (Zhang et al., 2016). La Figure 14 présente des résultats trouvés par Zhang et ses collègues. On peut voir sur la figure que dans leurs conditions opératoires l'ion CO_3^{2-} est celui qui a le plus d'impact sur l'adsorption du P par les charbons actifs dopés à l'oxyde ou hydroxyde de fer. Cette forte influence des ions CO_3^{2-} s'explique par une forte affinité de ces ions avec les charbons actifs dopés à l'oxyde ou hydroxyde de fer.

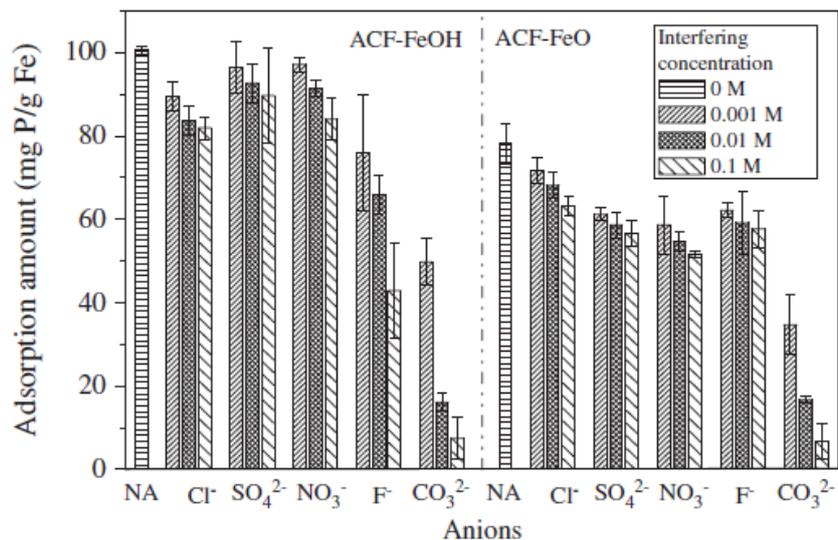


Figure 14 : Effet de différents ions compétiteurs sur l'adsorption du P (Zhang et al., 2016)

Avec NA : la quantité de P adsorbée en l'absence des anions.

➤ Les acides humiques :

Les acides humiques sont présents dans les eaux usées. La présence des acides humiques pourrait entraîner une diminution de la capacité d'adsorption des matériaux. Cette baisse de la capacité d'adsorption du P est due à une compétition entre les ions phosphate et les acides humiques. Antelo et al., (2007) ont montré qu'en présence d'acide humique la capacité d'adsorption de la goethite (α -FeOOH) diminue de 45 % (Figure 15).

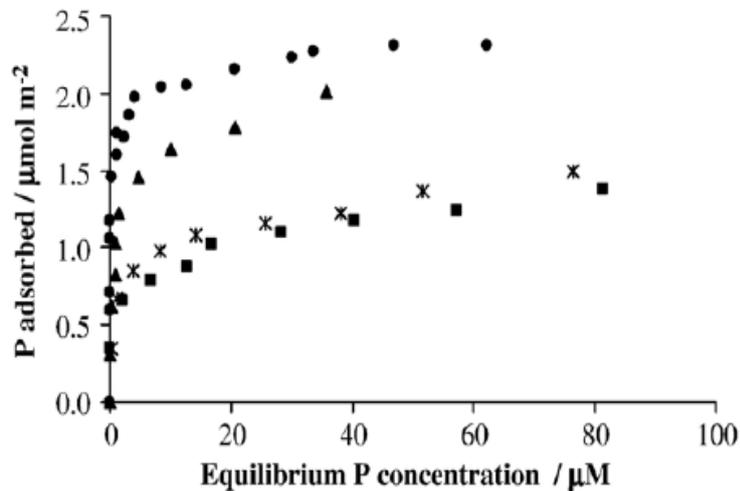


Figure 15 : Effet des acides humiques sur l'adsorption par la goethite (Antelo et al., 2007)

Avec : (●) et (▲) quantité de P adsorbée en l'absence des acides humiques ; (□) et (▪) quantité de P adsorbée en présence des acides humiques.

III.6 Modélisations cinétiques

Les résultats des expériences d'adsorption en batch et en colonne ont été modélisés afin d'identifier les mécanismes impliqués dans l'adsorption du phosphore et le comportement dynamique de l'adsorption du P par l'alumine.

III.6.1 Essais d'adsorption en batch

III.6.1.1 Equilibre d'adsorption aux interfaces solide-liquide

Dans un système adsorbat-adsorbant le comportement isotherme permet décrire les phénomènes d'adsorption. A l'équilibre, la quantité de soluté (P) adsorbée à l'équilibre par le matériau (alumine pure et alumine dopée au Fe) se calcule selon l'équation suivante (Drenkova-Tuhtan et al., 2017) :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (15)$$

Avec :

q_e : la quantité de P adsorbée à l'équilibre par g de matériau (mg P/g) ;

C_e : la concentration en P à l'équilibre (mg/L) ;

C_0 : la concentration initiale en P (mg/L) ;

m : la masse du matériau (g) ;

V : le volume de la solution en L.

Plusieurs modèles d'adsorption en batch ont été proposés dans le but de caractériser les processus impliqués dans le mécanisme d'adsorption. Ces modèles sont Langmuir, Freundlich, et Langmuir-Freundlich.

- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir permet de prédire la capacité maximale d'adsorption du phosphore d'un adsorbant. Les hypothèses sont :

- Tous les sites actifs sont identiques ;
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- Le matériau présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;

Le modèle de Langmuir est exprimé selon l'équation suivante (Langmuir, 1916) :

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (16)$$

Avec : q_e (mg P/g de matériau adsorbant) la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m (mg P/g de matériau adsorbant) la capacité d'adsorption maximale, K_L (L/mg) la constante de d'équilibre de Langmuir et C_e (mg/L) la concentration de phosphore à l'équilibre.

Après linéarisation de l'équation (16) on obtient :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} \quad (17)$$

Le tracé de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ permet de déterminer q_m et K_L .

Une constante adimensionnelle du modèle de Langmuir connue aussi sous le nom du facteur de séparation (R_L) peut se définir selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (18)$$

- Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ;
- Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables ;
- Si $R = 1$ l'adsorption est linéaire ;
- Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

- Modèle de Freundlich

A l'inverse du modèle de Langmuir, l'isotherme de Freundlich considère les possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant (n_F). Ce modèle s'exprime par l'équation suivante (Haghsresht and Lu, 1998) :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (19)$$

q_e (mg P/g d'adsorbant) la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e (mg/L) la concentration de phosphates à l'équilibre, n_F (adimensionnel) le nombre de couche et k_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{P.L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$ de matériau) est une constante relative à la capacité d'adsorption.

Pour exploiter ce modèle il faut linéariser l'équation (19) :

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + (1/n_F) \cdot \ln(C_e) \quad (20)$$

La pente de la droite correspond à $1/n_F$ et l'origine de la droite correspondra à $\ln(k_F)$.

L'exposant de l'équation de Freundlich (n_F) peut être lié à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée :

- $1/n_F$ est égal à 1 : l'adsorption est linéaire et signifie qu'il n'y a aucune interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant (comme pour le modèle de Langmuir) ;
- $1/n_F$ est inférieur à 1 : l'adsorption est favorable. La capacité d'adsorption augmente dans ce cas, de nouveaux sites d'adsorption sont accessibles ;
- $1/n_F$ est supérieur à 1 : l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant devient faible et l'adsorption est dans ce cas défavorable.

- Modèle de Freundlich-Langmuir

Comme le modèle de LANGMUIR ne permet pas de prédire correctement les équilibres de mélange, plusieurs auteurs ont modifié cette équation en la combinant avec celle de Freundlich pour obtenir l'équation suivante pour un composé pur (Ruthven, 1984) :

$$q_e = Q_0 \frac{K_{FL} C_e^{\frac{1}{n_{FL}}}}{1 + K_{FL} C_e^{\frac{1}{n_{FL}}}} \quad (21)$$

K_{FL} ($\text{mg}^{-1/n_{LF}} \text{P.L}^{1/n_{LF}}$) la constante de Freundlich-Langmuir, n_{FL} le nombre de couche, et Q_0 ($\text{mg}^{1-1/n_{LF}} \text{P.L}^{1/n_{LF}} \cdot \text{g}^{-1}$ de matériau) la capacité d'adsorption maximale Freundlich-Langmuir.

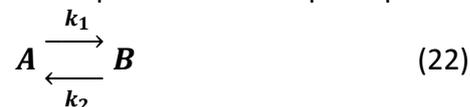
III.6.1.2 Cinétique et mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un soluté dépend de nombreux paramètres tels que l'hétérogénéité des sites actifs de l'adsorbant et les conditions opératoires auxquelles l'adsorption a lieu. L'étude de la cinétique permet de prédire et d'optimiser la quantité de phosphore qui sera adsorbée à une concentration initiale donnée pour une masse connue d'alumine et dans des conditions opératoires données.

Des hypothèses sont émises sur les mécanismes intervenants lors de l'adsorption afin de pouvoir écrire les équations correspondantes. Plusieurs modèles cinétiques de la littérature ont été utilisés dans le but de modéliser les expériences de cinétique réalisées au cours de cette thèse. Les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des polluants sont des équations cinétiques du 1^{er} ordre réversible ou non ou du 2nd ordre irréversible et les modèles de diffusion intra-particulaire (Karaca et al., 2004b; Panayotova, 2001; Rengaraj and Moon, 2002).

Modèle du 1^{er} ordre réversible

L'équilibre entre le soluté et le solide peut être décrit par équation ci-dessous :



Avec : k_1 réaction directe.

k_2 réaction inverse.

$$\frac{d(C)}{dt} = -\frac{d(C_0 - C)}{dt} = k(C_0 - C_t) \quad (23)$$

$$\text{Avec : } k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_t} \quad (24)$$

Où

C_0 : concentration initiale en phosphore en solution (mg/L)

C_t : concentration en phosphore en solution à un temps t (mg/L)

k : taux de la réaction globale (1/min)

Comme k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de réaction directe et inverse, le taux peut s'écrire :

$$\frac{d(C)}{dt} = k_1(C_0 - C) - k_2C \quad (25)$$

Si on note C_e la concentration finale de soluté adsorbé à l'équilibre :

$$k_1(C_0 - C_e) - k_2C_e = 0 \quad \text{car} \quad \frac{d(C)}{dt} = 0 \quad (26)$$

Ce qui équivaut à :

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (27)$$

Avec k_c la constante d'équilibre.

Donc l'équation devient :

$$\frac{d(C)}{dt} = (k_1 + k_2)[C_e - C] \quad (28)$$

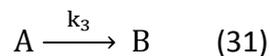
L'intégration de l'équation donne :

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_e}{C_e - C} \quad (29)$$

Donc :

$$\ln \left(1 - \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \right) = - (k_1 + k_2)t \quad (30)$$

Modèle du 1^{er} ordre irréversible



$$\frac{d(C)}{dt} = k_3C \quad (32)$$

On obtient :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_3t \quad (33)$$

C_0 : concentration initiale en phosphore en solution (mg/L)

C : concentration en phosphore en solution à un temps t (mg/L)

k_3 : taux de la réaction globale (1/min)

Modèle du 2nd ordre irréversible

$$\frac{dC}{dt} = k_4(C_0 - C)^2 \quad (34)$$

Et donc :

$$\frac{C_0 - C}{C_0 C} = k_4t \quad (35)$$

C_0 : concentration initiale en phosphore en solution (mg/L)

C : concentration en phosphore en solution à un temps t (mg/L)

k_4 : taux de la réaction globale ($\text{mg}^{-1} \text{L min}^{-1}$)

Le modèle du second ordre est irréversible, cela implique un mécanisme de chimisorption.

Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été développé par Weber and Morris, (1963). Ce modèle permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans l'adsorption. La théorie suppose une particule sphérique et une diffusivité constante. Les auteurs ont établi expérimentalement que lorsque la concentration de l'adsorbat est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps. Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_i t^{0,5} + E \quad (36)$$

Où K_i est la constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{0,5}$) et E l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

Temps caractéristique

Le temps caractéristique correspond au temps nécessaire pour atteindre la saturation de l'adsorbant. Ce temps caractéristique permet de prédire la quantité de phosphore qui peut être adsorbée pour une concentration initiale en P, une masse d'alumine et dans des conditions opératoires données. Le temps caractéristique est obtenu à partir d'une combinaison de modèle de diffusion locale au sein des particules, qui rend compte du transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, et un bilan de matière sur le soluté (le phosphore dans notre cas) qui permet de déterminer la concentration de ce dernier dans le liquide à chaque instant (Chiarle et al., 2000).

Les hypothèses émises pour ce modèle sont les suivantes :

1. Le système est isotherme ;
2. La réaction chimique d'adsorption du soluté n'est pas l'étape limitante : réaction chimique instantanée ;
3. En conséquence de l'hypothèse 2, l'équilibre local entre le soluté en phase liquide et celui en phase solide est supposé atteint à chaque instant ;
4. La compétition avec d'autres anions est négligeable et aucun effet de pH n'est considéré. Les données de l'adsorption sont donc représentées comme une fonction de l'espèce adsorbée uniquement ;
5. La relation d'équilibre d'isotherme d'adsorption est donnée par la relation de Freundlich ;
6. Les particules du solide sont sphériques de même dimension et de même porosité ;
7. La résistance de la diffusion externe a été prise en compte car elle a un effet non négligeable au début du procédé ;
8. L'accumulation du soluté (phosphore en solution) dans la phase liquide est négligeable.

Le comportement dynamique est alors décrit par les équations suivantes :

L'équation de diffusion dans la phase solide :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad (37)$$

C : concentration en P (mg/L) ;

D_e : la diffusivité effective (m^2/s) ;

ρ : masse volumique (g/m^3) ;

r : rayon des particules (m) ;

t : temps (s) ;

q : quantité de P adsorbée par g de matériau (mgP/g) ;

En considérant l'hypothèse 8 de non-accumulation du soluté dans la phase liquide, l'équation devient :

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (38)$$

En considérant l'hypothèse que les particules de l'alumine et l'alumine dopée sont sphériques et que leurs dimensions et porosités sont uniformes, l'équation devient :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \left(\frac{1-\varepsilon}{\rho} \right) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (39)$$

ε_p : porosité du matériau ;

Le bilan de matière dans la phase liquide s'écrit (Brunauer, 1945) :

$$\frac{dC^{ext}}{dt} = -m \frac{dq}{dt} \quad (40)$$

m : masse du matériau (g) ;

C^{ext} : concentration du phosphore en solution (mg/L).

L'équilibre local forcé pour le modèle de diffusion à travers la particule est donné par la relation de Freundlich (équation 19).

Les conditions initiales et les conditions d'équilibre sont les suivantes :

$$C = C_0 \quad \text{et} \quad q = 0 \quad \text{à} \quad t = 0 \quad (41)$$

$$q_e = \text{constante} \quad (42)$$

$$q = (q_e/C_e)C_s \quad (43)$$

Lorsqu'on applique les conditions de couche initiale (équation 41) et limite (équations 42 et 43) à l'équation modifiée (équation 39), cela donne le temps caractéristique (Baillez et al., 2007) :

$$t_c = t_c = \frac{(1-\varepsilon)C_e r_p^2}{D_e C_0} \quad (44)$$

t_c : temps caractéristique en s ;

r_p : rayon des particules (m) ;

D_e : la diffusivité effective (m^2/s) ;

La diffusivité effective (D_e) est la diffusion dans un milieu poreux qui prend en compte la forme des pores. La diffusivité effective est calculée à partir de l'équation suivante (Ruthven, 1984) :

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right]^{-1} \quad (45)$$

Avec :

ε : porosité

τ : facteur de tortuosité ; La valeur de la tortuosité est généralement comprise entre 2,1 et 7,5 (Villiermaux, 1995).

D_K : le coefficient de Knudsen (m^2/s)

D_m : la diffusivité moléculaire (m^2/s)

Le coefficient de Knudsen intervient lorsque la taille des molécules est plus grande que la taille des pores. Ainsi, des collisions avec les parois sont alors fréquentes et vont influencer significativement la diffusion. Le coefficient de Knudsen peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_K = 9700r_p \left(\frac{T}{M} \right)^{0,5} \quad (46)$$

La diffusion moléculaire intervient lorsque la taille des molécules de l'adsorbat est très faible par rapport à la taille des pores du matériau adsorbant. La diffusion moléculaire peut être calculée à partir de l'équation de Wilke and Chang, (1955) :

$$D_m = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi_f M)^{0,5}}{\eta V_p^{0,6}} \quad (47)$$

T : la température (K)

Φ_f : le facteur de d'association 2,26

M : masse molaire du fluide (g/mol)

η : la viscosité du fluide (cP)

V_p : volume molaire du P ($11,44 \text{ cm}^3 / \text{g mol}$) (Singman, 1984)

III.6.2 Essai en colonne

La modélisation cinétique de la courbe de percée a pour objectif de prédire le comportement de la dynamique d'adsorption en colonne, la capacité d'adsorption et le temps de saturation. La cinétique d'adsorption du phosphore en colonne est étudiée en traçant la courbe de percée qui correspond au rapport de la concentration du P en sortie de la colonne et sa concentration en entrée fonction du temps. L'allure caractéristique de la courbe de percée est représentée sur la Figure 16. En fonction du temps, la zone de transfert de matière se déplace d'une zone d'adsorption complète (à un temps inférieur au temps de percée) jusqu'à la zone de saturation. A saturation du lit, la concentration en sortie (C_t) est égale à celle de l'entrée (C_0) et le lit est complètement saturé.

La capacité d'adsorption est calculée selon l'équation suivante (Lalley et al., 2016) :

$$q_a = \frac{Q}{m} \int_0^t (C_0 - C_t) dt \quad (48)$$

Avec :

q_a : capacité d'adsorption (mgP/g)

C_0 : concentration du P en entrée de la colonne (mg/L)

C_t : concentration du P en sortie de la colonne (mg/L)

m : masse de l'alumine (g)
 Q : débit de la solution de phosphore (L/min)
 t : temps (min)

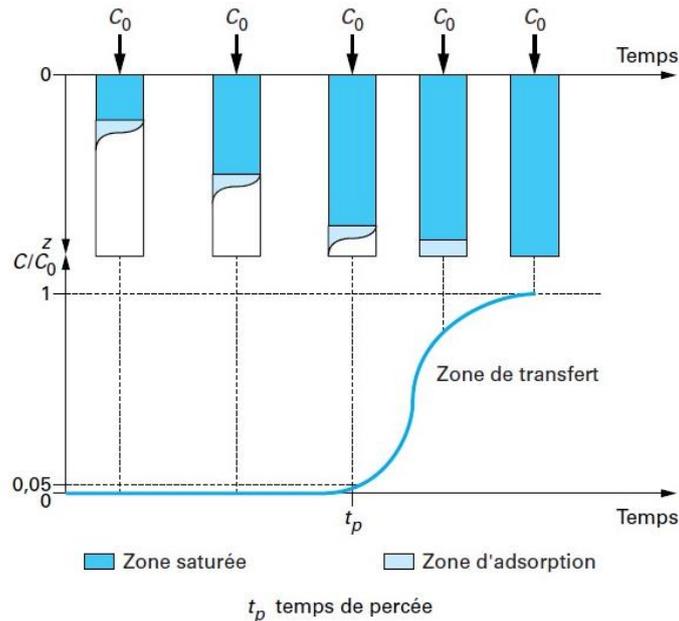


Figure 16 : Courbe de percée (Le Cloirec, 2003)

Des modèles mathématiques sont appliqués aux résultats expérimentaux afin de prédire le comportement dynamique d'adsorption et la performance d'adsorption en colonne. La performance d'adsorption en colonne peut être évaluée à travers les paramètres suivants : la capacité d'adsorption de l'alumine, la cinétique d'adsorption, la quantité de masse d'absorbant nécessaire pour éliminer le phosphore, le temps de saturation.

➤ Modélisation des courbes de percée

Trois modèles sont principalement employés pour décrire la cinétique d'adsorption en colonne (Mekonnen et al., 2021; Pap et al., 2020; Sun et al., 2014a). Il s'agit des modèles suivants : modèle de Thomas, modèle BDST (Bed Depth Service Time), et modèle de Yoon et Nelson (Hutchins, 1973; Thomas, 1944; Yoon and Nelson, 1984).

- Modèle de Thomas :

Le modèle de Thomas est l'un des modèles très fréquemment utilisé pour estimer la capacité d'adsorption d'un adsorbant et prédire le comportement dynamique d'adsorption. Ce modèle repose sur deux hypothèses : (i) l'isotherme d'adsorption est décrite par la loi de Langmuir (cf paragraphe III.6.1.1) et la cinétique d'adsorption obéit au modèle du second ordre réversible ; (ii) l'adsorption est limitée par le transfert de masse à l'interface solide-liquide plutôt que par les interactions chimiques des molécules. Ce modèle s'applique généralement aux systèmes dans lesquels les résistances à la diffusion externe et interne sont extrêmement faibles (Aksu and Gönen, 2004). L'équation de ce modèle est :

$$\frac{C_0}{C_t} - 1 = \exp\left(\frac{K_{th}q_{th}m}{Q} - K_{th}C_0t\right) \quad (49)$$

Avec K_{th} : constante de vitesse du modèle de Thomas (L /mg min)

q_{th} : capacité d'adsorption prédite (mg/g)

C_0 : concentration du P en entrée de la colonne (mg/L)
 C_t : concentration du P en sortie de la colonne (mg/L)
 Q : débit de la solution de phosphore (L/min)

La forme linéaire de ce modèle est définie par l'équation ci-dessous (Thomas, 1944) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th}q_{th}m}{Q} - K_{th}C_0t \quad (50)$$

A partir de la forme linéaire, le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ en fonction du temps permet d'obtenir une droite linéaire dont la pente est égale à $K_{th}C_0$ et l'origine est égale à $\frac{K_{th}q_{th}m}{Q}$.

Après avoir déterminé la constante de vitesse et la capacité d'adsorption du modèle de Thomas, le rapport C_t/C_0 peut être extrait de l'équation linéaire du modèle (50) afin de le confronter aux résultats expérimentaux. Le rapport C_t/C_0 du modèle de Thomas est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}q_{th}m}{Q} - K_{th}C_0t\right)} \quad (51)$$

- Le modèle BDST (Bed Depth Service Time)

Dans les systèmes d'adsorption en colonne en lit fixe, le principal critère de conception consiste à prévoir le temps au bout duquel l'adsorbant est saturé (ou temps d'équilibre). Ce modèle permet de prédire la relation entre la hauteur de lit de l'adsorbant et le temps de saturation de l'adsorbant (Hutchins, 1973). L'équation de ce modèle est :

$$\frac{C_0}{C_t} - 1 = \exp\left(-K_{BDST}C_0t + \frac{N_0Z}{U_0}K_{BDST}\right) \quad (52)$$

Avec N_0 : la capacité d'adsorption (mgP/L)

Z : la hauteur de lit utile (cm)

U_0 : vitesse du fluide (cm/min) qui est définie par le rapport entre le débit du fluide (solution de phosphore, cm³/min) et la surface du lit (cm²)

K_{BDST} : constante de vitesse du modèle BDST (L / mg min)

La forme linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln\left[\frac{C_0}{C_t} - 1\right] = -K_{BDST}C_0t + \frac{N_0Z}{U_0}K_{BDST} \quad (53)$$

A partir de la forme linéaire, le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ en fonction du temps permet d'obtenir une droite linéaire dont la pente est égale à $K_{BDST}C_0$ et l'origine est égale à $\frac{N_0Z}{U_0}K_{BDST}$.

Après avoir déterminé la constante de vitesse et la capacité d'adsorption du modèle de BDST, le rapport C_t/C_0 peut être extrait de l'équation linéaire du modèle afin de le confronter aux résultats expérimentaux. Le rapport C_t/C_0 du modèle de BDST est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{N_0Z}{U_0}K_{BDST} - C_0K_{BDST}t\right)} \quad (54)$$

- Le modèle Yoon et Nelson

Yoon et Nelson propose un modèle pour décrire la dynamique d'adsorption sur une colonne à lit fixe d'adsorbant (Yoon and Nelson, 1984). Ce modèle est appliqué pour prédire le temps qu'il faut pour que l'adsorbat (le phosphore dans notre cas) occupe 50 % des sites actifs de l'adsorbant (alumine).

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité d'adsorption d'adsorbat et à la probabilité de percée d'adsorbat sur l'adsorbant. L'équation de ce modèle est ci-dessous :

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = \exp(K_{YN}t - t_{0,5}K_{YN}) \quad (55)$$

Avec K_{YN} : constante de vitesse du modèle de Yoon-Nelson (min^{-1})

$t_{0,5}$: temps requis pour obtenir une percée de 50 % d'adsorbat (le P)

La forme linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN}t - t_{0,5}K_{YN} \quad (56)$$

A partir de la forme linéaire, le tracé $\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right)$ en fonction du temps permet d'obtenir une droite linéaire dont la pente est égale à K_{YN} et l'origine est égale à $t_{0,5}K_{YN}$.

Après avoir déterminé la constante de vitesse et le temps requis pour obtenir une percée de 50 % d'adsorbat, le rapport C_t/C_0 peut être extrait de l'équation linéaire du modèle afin de le confronter aux résultats expérimentaux. Le rapport C_t/C_0 du modèle de Yoon-Nelson est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - t_{0,5}K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - t_{0,5}K_{YN})} \quad (57)$$

IV. Désorption du phosphore et régénération des matériaux

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, et la régénération est le processus permettant de réactiver les sites actifs afin de pouvoir restaurer la capacité d'adsorption du matériau. La désorption et la régénération permettent de : i) récupérer la molécule d'intérêt, c'est-à-dire le phosphore pour une éventuelle valorisation, ii) régénérer les sites actifs du matériau afin de le réutiliser pour un nouveau cycle adsorption, désorption et régénération. Par ailleurs la réutilisation du matériau rend le processus global plus économique. La désorption peut se faire par un traitement chimique, un traitement thermique dans une solution alcaline. L'étape de régénération intervient directement après la désorption du phosphore. Le matériau peut être régénéré par un lavage avec de l'eau déionisée, une solution acide ou une solution saline. Quant au phosphore désorbé, il peut être valorisé en le récupérant sous forme de précipité insoluble.

IV.1 Désorption du phosphore

IV.1.1 Traitement chimique

Selon les mécanismes de rétention du phosphore par le matériau (cf paragraphe III.4), un lavage avec une solution désorbante peut être effectué directement en libérant les

complexes de P adsorbés, ou après avoir dégagé la couche de précipités (réactions parasites ayant eu lieu pendant l'adsorption du phosphore).

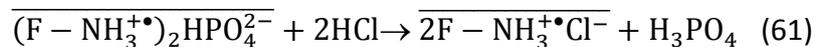
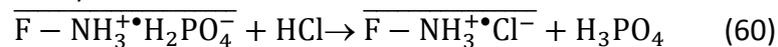
IV.1.1.1 Cas d'absence de précipités à la surface du matériau

Plusieurs désorbants (solutions alcalines, salines, acides) ont été testés pour la désorption du phosphore (Tableau 4).

La désorption du P à partir des matériaux à base d'hydroxydes (oxydes) métalliques et des matériaux échangeurs d'ions peut être réalisée en lavant le matériau avec une solution alcaline telle que l'hydroxyde de sodium (Gu et al., 2017; Yu and Paul Chen, 2015; Zhang et al., 2016). D'après les travaux de Gu et al (2017), l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) sont les solutions alcalines les plus efficaces (> 90%) pour la désorption du P, comme le montre le Tableau 4. L'efficacité de la désorption avec des solutions alcalines s'explique par un mécanisme d'échange d'ions entre les ions hydroxyde OH⁻ de la solution et les ions phosphates sur la surface du matériau selon les équations suivantes (You et al., 2018) :



Des désorbants acides ont été testés avec succès (100% du P désorbé) sur des fibres échangeuse d'ions et des polymères échangeurs d'ions (Awual et al., 2011; Awual and Jyo, 2011). Les équations suivantes ont été proposées comme réactions de désorption en milieu acide (You et al., 2018) :



Avec F, une fibre échangeuse d'ion.

La désorption en milieu salin permet aussi d'obtenir des efficacités de désorption exceptionnellement élevées, en particulier pour les échangeurs d'ions. 100 % du P a été désorbé en utilisant du NaCl (Xu et al., 2011, 2010). Cependant, de très faibles efficacités (< 13%) de désorption ont été observées dans d'autres études pour des matériaux comme les coquilles d'œuf calcinées, les noyaux de dattes granuleux et de fibres de palmier (Ismail, 2012; Köse and Kivanç, 2011; Ye et al., 2006). Ces résultats faibles indiquent que les liaisons formées entre les espèces de P et les matériaux sont de type chimisorption. Les liaisons dans ce cas peuvent être considérées comme quasi-irréversibles. Les solutions salines pourraient désorber efficacement le phosphore dans deux cas seulement : liaison faible et d'adsorption réversible (physisorption) ou en cas de forte affinité entre les ions chlorure et le matériau (Xu et al., 2011; Ye et al., 2006).

Tableau 4 : Désorption du phosphore

Matériau	Echelle	Conditions opératoires	Efficacité de la désorption (%) ; Temps de contact	Références
Palygorskite modifié (Mg,Al) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH)·4(H ₂ O)	Laboratoire, batch agité S/L = 1 V = 100 mL	Chlorure de potassium KCl (0,01 mol/L) V = 120 tr/min; pH = 7	10 24h	(Ye et al., 2006)
TiO ₂ /zéolite	Laboratoire, batch agité S/L = 10 V = 50 mL	Mélange de chlorure de sodium NaCl (1 mol/L) et d'hydroxyde de sodium NaOH (10 ⁻⁴ mol/L) pH = 10	> 96 24h	(Alshameri et al., 2014)
Ferrite de zinc incorporant du cérium Zn-Ce _x Fe _{2-x} O ₄	Laboratoire, batch agité S/L = 1 V = 50 mL	Essais avec différentes solutions alcaline	NH ₄ OH 21,73% (0,5 mol/L) Na ₂ CO ₃ 40,01% (0,5 mol/L) NaOH 91,22% (0,5 mol/L) ; KOH 93,99% (0,5 mol/L) ; 24h	(Gu et al., 2017)
Ferrite de zinc incorporant du cérium Zn-Ce _x Fe _{2-x} O ₄	Laboratoire, batch agité S/L = 1 V = 50 mL	Essais avec différentes concentrations de NaOH	34,44% (0,05 mol / L); 48,98% (0,1 mol / L); 91,22% (0,5 mol / L); 92,91% (1 mol / L); 92,97% (2 mol / L) 24h	(Gu et al., 2017)
Charbon actif dopé au Fe ACF-FeOH	Laboratoire, batch agité S/L = 1	Essais avec différentes concentrations de NaOH	79,35% (0,1 mol/L); 90% (0,5 mol/L); 95,83% (1 mol/L) 24h	(Zhang et al., 2016)

Charbon actif dopé au Fe ACF-FeO	Laboratoire, batch agité S/L = 1	Essais avec différentes concentrations de NaOH	57,55% (0,1 mol/L) 75% (0,5 mol/L) 98,93% (1 mol/L) 24h	(Zhang et al., 2016)
Chitosane-calcite	Laboratoire, batch agité S/L = 2 V = 50 mL	Acide citrique (0,1 M) Acide chlorhydrique HCl (0,5 M)	100% 100% 2h	(Pap et al., 2020)
γ -Al ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ imprégné de biochar	Laboratoire, batch agité ; S/L = 1 V = 50 mL	[NaOH] = 10 ⁻⁴ M pH = 10	91,3% 24h	(Cui et al., 2020)
Nanoparticule de ZnO ₂ confinée dans du charbon mésoporeux	Laboratoire, batch agité S/L = 3,13 V = 40 mL	Hydroxyde de sodium NaOH (0,1 mol / L) pH = 13	> 75% 24h	(Ju et al., 2016)
Hydrotalcite HTAL Mg _{0.683} Al _{0.317} (OH) _{1.995} (CO ₃) _{0.028} Cl _{0.226} .0.5H ₂ O	Laboratoire, batch agité S/L = 20 V = 50 mL	Essai avec plusieurs solutions : NaCl (5 mol/L) pH = 5 NaOH (5 mol/L) pH = 14 NaCl-NaOH (0,85-0,75 mol/L) pH = 14	NaCl (5 mol/L): 14 % NaOH (5 mol/L): 80% NaCl-NaOH (0,85-0,75 mol/L): 71% 24h	(Kuzawa et al., 2006b)
Couche poreuse de nanoparticule de Fe immobilisée sur du charbon actif en granulé (nFe-GAC)	Laboratoire, colonne (h = 25 cm and d = 2,5 cm) lit fixe ; h _{utile} du lit = 2,1 cm, débit = 100 mL / min	Hydroxyde de sodium NaOH (0,05 mol/L)	~ 100% 30 min	(Zach-Maor et al., 2011)
Nanoparticules magnétiques combinées à un adsorbant ZnFeZr @ Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Pilote ; débit = 3L/min, réacteur agité avec un volume 33 L, 440 g de matériau	Hydroxyde de sodium NaOH (0,05 mol/L) (1	~ 86% 20 min	(Drenkova-Tuhtan et al., 2017)
Fibre échangeuse d'ions	q _a = 8,96 mg P/g,	0,5 mol/L de NaOH	93%	(You et al.,

	Désorption en colonne Hauteur du lit = 10 cm, diamètre du lit = 1,5 cm Débit = 2 mL/min, m = 3,5g	pH = 13,2		2018)
Coquilles d'œufs calcinées	Batch agité $q_a = 23,02$ mg P/g S/L = 10, V = 50 mL	0,5 mol/L de NaCl	0,7%	(Köse and Kivanç, 2011)
Noyaux de dattes granuleux	$q_a = 8,7$ mg P/g [P] ₀ = 50 mg/L, S/L = 5, V = 50 mL	0,01 mol/L de chlorure de potassium (KCl) pH = 7,5	11,2%	(Ismail, 2012)
Echangeurs d'ions à base de roseaux géant (Amines (NH ₃) greffés sur des roseaux géants)	Désorption en colonne $q_a = 54,67$ mg/g Débit = 5 mL/min, Hauteur du lit = 20 cm, diamètre du lit = 1,2 cm m = 1g	0,001 - 0,1 mol/L de NaCl	48% (à 0,001 mol/L) 100% (à 0,1 mol/L)	(Xu et al., 2011)
Echangeurs d'ions à base de paille de blé (Amines (NH ₃) greffés sur des)	Désorption en batch $q_a = 45,7$ mg /g V = 50 mL	0,1 mol/L de NaCl	98% 2h	(Xu et al., 2010)

IV.1.1.2 Cas de présence de précipités à la surface du matériau

La désorption dans ce cas nécessite un traitement en 2 étapes : un premier traitement acide et un deuxième traitement alcalin (Li and Stanforth, 2000). Le traitement acide permet de dissoudre les précipités à la surface du matériau.

Kunaschk et al (2015) ont étudié la désorption du phosphore à partir d'un matériau (oxyde ferrique hydraté granulaire) où une couche de précipités à base de calcium s'est déposée sur la surface. Seulement 15% du phosphore pourraient être désorbé lors d'une désorption en une seule étape avec une solution alcaline (NaOH). Cette faible performance est due à la présence des précipités qui sont insolubles en solution alcaline et bloquent le phosphore. Ainsi avant d'effectuer le lavage du matériau par une solution alcaline, un traitement acide est nécessaire afin de dégager la couche de précipités et désorber efficacement le P (Figure 17).

Des tendances similaires ont été observées dans d'autres travaux (Suresh Kumar et al., 2018).

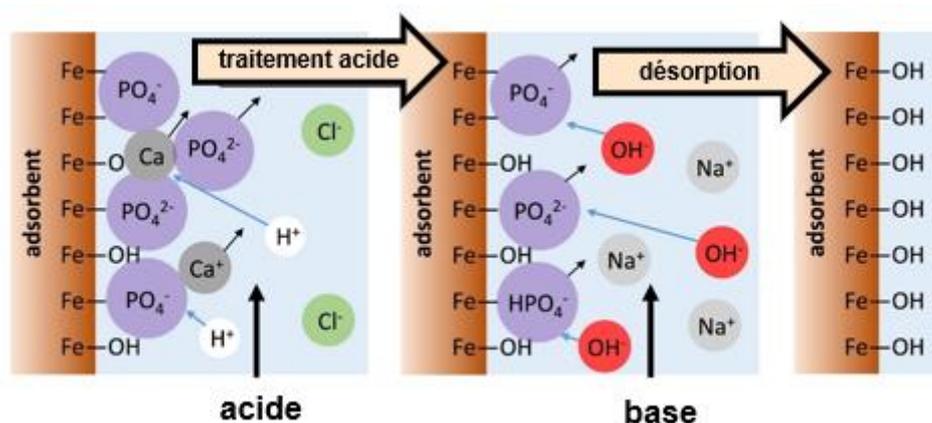


Figure 17 : Désorption du phosphore en présence de précipités (Kunaschk et al., 2015)

IV.1.2 Traitement thermique couplé à un traitement chimique

Ce type de traitement est appliqué aux matériaux à base de terres rares en raison de leur forte liaison avec le phosphore. Pour rompre ces liaisons, les chercheurs ont proposé la désorption thermique dans une solution alcaline (NaOH) comme traitement. A titre d'exemple, Xie et al., (2014b) ont montré une désorption de phosphore rapide et efficace (95,78 %) à une température de 250°C et une concentration de NaOH de 3 mol/L. Des tendances similaires sont rapportées pour la désorption du phosphate d'autres matériaux à base de terres rares tels que le lanthane et l'yttrium (Dong et al., 2017b; Kim et al., 2017).

Cette technique ne sera pas appliquée dans cette thèse car (i) elle entraîne une consommation importante de NaOH et (ii) nécessite de l'énergie pour chauffer la solution de NaOH. Ces deux paramètres vont augmenter le coût lié à la désorption du phosphore.

IV.2 Régénération des matériaux

La régénération est le processus par lequel les sites actifs à la surface sont reconstitués afin de restaurer la capacité d'adsorption du matériau. Ainsi, l'absorbant peut être réutilisé pour un nouveau cycle d'adsorption, de désorption et de régénération. L'efficacité de la régénération peut être quantifiée par le rapport entre la capacité d'adsorption initiale du

matériau et la capacité d'adsorption du matériau après sa régénération selon l'équation suivante (Zach-Maor et al., 2011) :

$$\text{Régénération (\%)} = \frac{q_{an}}{q_a} \times 100 \quad (62)$$

Avec : q_a (mgP/g) est la capacité d'adsorption initiale du matériau, et q_{an} (mgP/g) est la capacité d'adsorption du matériau régénéré au cycle n.

Le Tableau 5 présente des exemples de régénération par un lavage avec de l'eau déionisée ou une solution acide (Ju et al., 2016; Pap et al., 2020; Suresh Kumar et al., 2018; Zach-Maor et al., 2011). Le lavage permet de neutraliser le pH du matériau car lors de la désorption la solution alcaline a provoqué une augmentation du pH du matériau. La neutralisation permet une régénération complète du matériau et empêche également la formation des précipités indésirables à l'intérieur des pores pendant le cycle d'adsorption suivant. Zach-Maor et al, (2011) ont étudié la régénération d'un matériau à base de charbon actif granulé imprégné de nanoparticules magnétique de fer. Au cours de leurs expériences, ils ont observé qu'une neutralisation avec une solution acide est nécessaire afin de restaurer la capacité d'adsorption du matériau (~100%). La neutralisation avec de l'eau pourrait entraîner une consommation élevée d'eau et entraîner de grandes quantités de flux de déchets mais une neutralisation avec une solution acide (solution d'acide chlorhydrique 0,01 mol/L) est plus rapide et efficace (Suresh Kumar et al., 2018; Zach-Maor et al., 2011).

Dans le cas de certains matériaux tels que les hydrotalcites HTAL ($M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, où M^{2+} et M^{3+} sont des métaux à di- et trivalence, A^{n-} est un anion à n-valence), la régénération a été réalisée en lavant avec du sel ($MgCl_2$) (Kuzawa et al., 2006b). Ces travaux ont permis de mettre en évidence une relation entre la régénération et le lavage avec une solution de $MgCl_2$. Sans lavage avec une solution de $MgCl_2$, ils ont observé une perte de plus de 80% de la capacité d'adsorption du matériau (Tableau 5). L'efficacité de la régénération augmente avec l'augmentation de la concentration de $MgCl_2$ (la solution de régénération). 100% de la capacité d'adsorption du HTAL a été restaurée par un lavage avec 25 w/v% de $MgCl_2$ (Tableau 5). Le sel $MgCl_2$ a été utilisé lors de la synthèse du HTAL, ce qui pourrait expliquer la capacité de ce sel à régénérer les sites actifs du HTAL.

Tableau 5 : Exemples de régénération

Matériau	Echelle	Conditions opératoires	Efficacité de la régénération (%) ; nombre de cycle	Références
Nanoparticule de ZnO ₂ confinée dans du charbon mésoporeux CMK-3	Laboratoire ; batch ; S/L = 3,13 V = 40 mL	Eau déminéralisée	75 (7 cycles)	(Ju et al., 2016)
Chitosane-calcite	Laboratoire, batch agité S/L = 2 V = 50 mL	Eau déminéralisée	100 (2 cycles)	(Pap et al., 2020)
Couche poreuse de nanoparticule de Fe immobilisée sur du charbon actif en granulé (nFe-GAC)	Laboratoire, colonne (h = 25 cm and d = 2,5 cm) lit fixe ; h _{utile} du lit = 2,1 cm, débit = 100 mL / min	Acide chlorhydrique HCl (0,01 mol/L)	100 (5 cycles)	(Zach-Maor et al., 2011)
Nanoparticules magnétiques combinées à un adsorbant ZnFeZr @ Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Pilote ; débit = 3L/min, réacteur agité avec un volume 33 L, 440 g de matériau volume 33 L, 440 g matériau	Eau distillée	85 (20 cycles)	(Drenkova-Tuhtan et al., 2017)
Hydrotalcites (HTAL) Mg _{0.683} Al _{0.317} (OH) _{1.995} (CO ₃) _{0.028} Cl _{0.226} ·0.5H ₂ O	Laboratoire, batch ; S/L = 20 q _a = 48,8 mgP/g 24h	Eau distillée et solution de MgCl ₂ (1,6-2,6 mol/L)	Eau déminéralisée : 20% 1,6 mol/L MgCl ₂ : 53% 2,6 mol/L MgCl ₂ : 100% (8 cycles)	(Kuzawa et al., 2006b)

V. Conclusion

Les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (< 2000 équivalent-habitant (EH)) sont limités en ce qui concerne le traitement du phosphore. Différentes techniques de déphosphatation (élimination du P) ont été étudiées sur les filtres plantés de roseaux. L'élimination du P par adsorption sur un lit de matériaux adsorbants est la technique la plus adaptée aux FPR car cette technique est simple, facile à mettre en œuvre et à gérer. De plus le P adsorbé peut être désorbé pour une valorisation du P et une réutilisation du matériau adsorbant. Les matériaux adsorbants trouvés peuvent être d'origine naturelles, industrielles ou synthétiques et ont tous au moins un des éléments qui ont une forte affinité avec le P comme l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le fer (Fe), le manganèse (Mn) ou le magnésium (Mg).

Ces matériaux adsorbent le P par des mécanismes de dissolution/précipitation, échange d'ions, interaction acide-base de Lewis, force électrostatique et par diffusion. Différentes solutions désorbantes (saline, acide, alcaline) ont été testées pour la désorption du phosphore. Pour la majorité des matériaux la désorption est plus efficace avec une solution alcaline. Après désorption du phosphore, les matériaux nécessitent une neutralisation par un lavage à l'eau ou une solution acide afin de restaurer leur capacité d'adsorption.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

L'objectif de cette thèse est d'identifier les mécanismes mis en œuvre lors de l'adsorption et de la désorption du phosphore en solution. Dans ce chapitre nous allons présenter les matériaux adsorbants utilisés, leur caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place pour cette étude. Ce chapitre est divisé en 3 sections. La première section présente les matériaux étudiés et les protocoles expérimentaux réalisés pour étudier les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption et de la désorption du phosphore. La seconde section présente les techniques de caractérisation utilisées pour les solides et les effluents liquides. Les caractérisations physico-chimiques et thermiques des matériaux sont présentées dans la troisième section.

I. Protocoles expérimentaux

I.1 Matériaux adsorbants

Pour étudier l'adsorption et la désorption du phosphore deux types de matériaux ont été utilisés : une alumine pure (Al pure) et une alumine dopée au fer (Al-Fe) fournies par la société MAANEO. Sur la Figure 18a on peut observer une coloration homogène blanche pour l'alumine pure, alors que l'alumine dopée au fer présente une coloration hétérogène (mélange de particules blanches, jaunes et brun-rouges) (Figure 18b) due au dopage.

Pour l'étude de la désorption du phosphore, les expériences ont été réalisées avec des aluminés saturés en phosphore obtenues par MAANEO sur la station d'épuration des eaux usées de Parisot, avec un effluent réel. Cette station a une capacité de 900 équivalents habitant (EH) et est de type filtre planté de roseaux à écoulement vertical. La Figure 18c et la Figure 18d présentent respectivement l'alumine saturée et l'alumine dopée saturée. L'alumine saturée a une coloration marron qui est le résultat du contact de l'alumine pure avec les eaux usées. De même l'alumine dopée ne présente plus de particule blanche après contact avec les eaux usées.

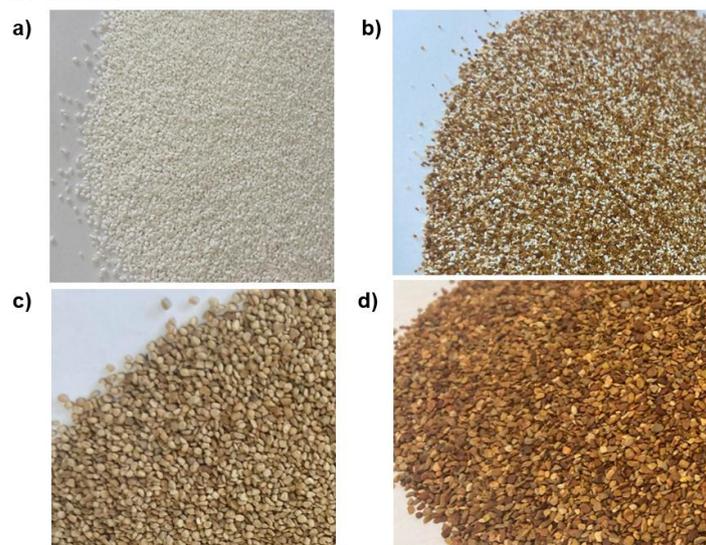


Figure 18 : a) alumine pure initiale ; b) alumine dopée initiale ; c) alumine pure saturée en phosphore ; d) alumine dopée saturée phosphore

1.2 Imprégnation à sec

L'alumine pure a été imprégnée à sec à l'échelle laboratoire avec différents sels de fer selon le protocole décrit dans le brevet MAANEO/IFPEN (Barthelet et al., 2018).

L'imprégnation a été réalisée selon le protocole suivant :

- 10 g d'alumine sont étalés dans un cristalliseur ;
- 7 mL de solution de sel de fer γ sont déposés goutte à goutte à l'aide d'une pipette plastique. Les sels de fer utilisés sont : le sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich* CAS : 7782-63-0), le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich* CAS : 7788-61-8) et l'acétate de fer ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Fe}$, *Thermo Scientific* CAS : 3094-87-9). Ces sels de fer ont été choisis pour leur solubilité dans l'eau et afin d'étudier l'influence de la nature du fer (inorganique (sulfate de fer et nitrate de fer) et organique (acétate de fer)) sur l'adsorption. L'influence de la concentration en fer sur l'adsorption a été étudiée (0,5% à 5%).
- l'ensemble est mélangé avec une spatule afin d'assurer l'homogénéité.
- le mélange est ensuite laissé à température ambiante pendant 3h pour maturation;
- puis le mélange est séché dans une étuve à 90 °C pendant 3h ;
- à la fin, certains des échantillons ont été calcinés à 450°C pendant 1h dans le but d'étudier l'influence de la calcination sur l'adsorption du phosphore.

Les différents échantillons obtenus ont ensuite été caractérisés afin de déterminer leur propriétés physico-chimiques (quantification du fer, distribution granulométrique, spéciation du fer après imprégnations) et thermiques.

1.3 Adsorption du phosphore

1.3.1 Adsorption en batch

Les expériences d'adsorption en batch ont été réalisées à température ambiante dans un réacteur de 500 mL agité avec un agitateur à 3 pales afin d'homogénéiser la solution et d'éviter les gradients de concentration au cours de l'adsorption du phosphore (Figure 19). Les solutions synthétiques de phosphore ont été préparées à partir d'une solution mère d'acide phosphorique diluée H_3PO_4 (concentration de la solution mère est de 457 mg P/L). Le pH a été ajusté à 6 avec une solution basique de NaOH (0,5 M) pour avoir un pH initial proche de celui des effluents d'eaux usées. La solution synthétique de P est mise en contact avec une masse d'alumine pure ou dopée à température ambiante pendant 24h et des prélèvements sont effectués au cours du temps. Les différents échantillons prélevés ont été analysés afin de déterminer les concentrations en P, Na, Fe et Al dans la solution. Ainsi la cinétique d'adsorption du P et la dissolution partielle des alumines sont évaluées. Le pH de la solution est également suivi au cours du temps. Au bout de 24h, l'adsorption est arrêtée et le solide est séché à l'étuve à 105°C pendant 24h avant d'être minéralisé afin de quantifier le phosphore adsorbé. Le temps d'équilibre d'adsorption du P est fixée à 24 h en accord avec les données de la littérature (Drizo et al., 1999).

Les paramètres opératoires étudiés sont les suivants :

- Le rapport solide/liquide : 3, 6 et 10 sur l'adsorption du P a été étudié.
- La vitesse d'agitation : 100, 200 et 300 tr/min
- La concentration initiale en phosphore : 5, 10, 15 et 25 mgP/L
- Le pH initial de la solution : 4, 6 et 8
- La taille des particules d'alumines
- La nature de l'effluent : eaux usées réelles et solution synthétique de phosphore

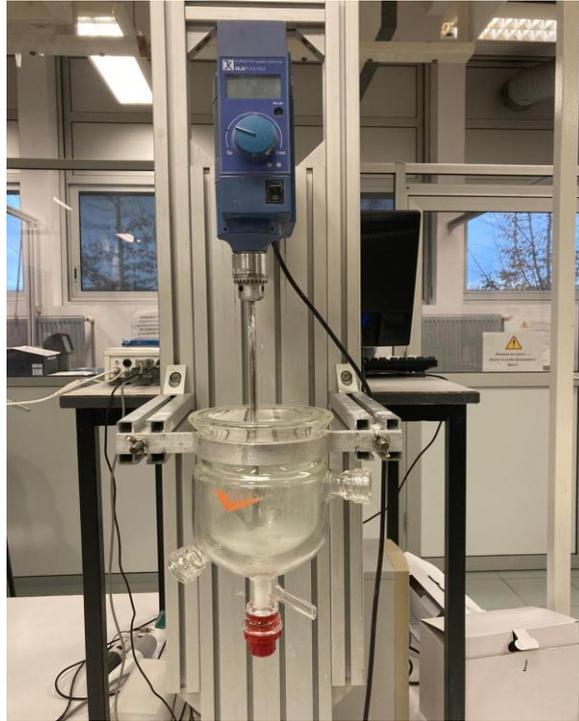


Figure 19 : Montage expérimental des essais d'adsorption en batch

I.3.2 Adsorption en colonne

Des essais en colonne ont été réalisés dans des colonnes en plexiglas de 15 cm de diamètre (Figure 20). Les colonnes ont été dimensionnées proportionnellement aux réacteurs du pilote de MAANEO avec un rapport hauteur (H) sur diamètre (d) de $H/d = 2$. La Figure 21 présente un réacteur de MAANO de diamètre de 60 cm et une hauteur de lit utile de 30 cm. Au fond du réacteur se trouve une couche de 10 cm de graviers drainants.

Les essais en colonnes ont été réalisés à température ambiante avec trois hauteurs de lit d'adsorbant (5 ; 7,5 et 10 cm). Au fond de chaque colonne une couche de gravier de 2 cm est introduite afin de retenir l'alumine. Les colonnes sont alimentées par le haut avec un système d'alimentation sous forme de pommeau de douche pour une distribution homogène de la solution de phosphore dans la colonne. Ainsi, la solution chargée en phosphore s'écoule verticalement à travers le lit de particules et en sortie la solution traitée est récupérée.

Les colonnes sont alimentées avec une solution à 10 mg/L en phosphore et avec un débit de 60 L/h. Le pH initial de la solution est corrigé avec une solution de NaOH (0,5 mol/L) pour obtenir un pH initial de 6. Des prélèvements au cours du temps sont effectués afin d'analyser la solution et de mesurer le pH au cours du temps.

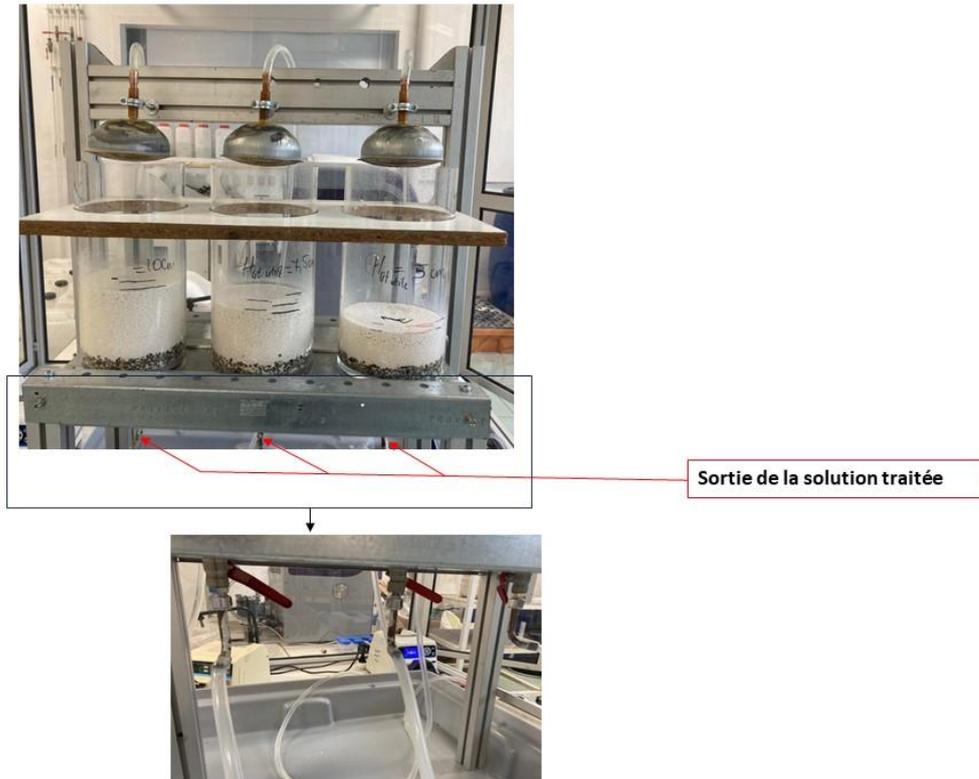


Figure 20 : Montage expérimental des essais d'adsorption en colonne



Figure 21 : Réacteurs du pilote de MAANEO

I.4 Désorption du phosphore

I.4.1 Désorption à l'échelle laboratoire

Les expériences de désorption à l'échelle laboratoire ont été réalisées dans des pots de 60 mL et à température ambiante. La désorption est réalisée en mettant en contact une masse d'alumine saturée ou d'alumine dopée saturée en phosphore avec 50 mL de solution désorbante. Le mélange est agité sur un banc de lixiviation avec une vitesse d'agitation de 22 tr/min (Figure 22). Les expériences de désorption ont été réalisées pour différents temps de contact (1, 3, 6, 12 et 24h). A la fin des expériences une filtration est effectuée afin d'analyser les phases solide et liquide.

Les différentes solutions désorbantes utilisées sont : chlorure de sodium (NaCl), acide chlorhydrique (HCl), acide citrique ($C_6H_8O_7$) et hydroxyde de sodium (NaOH). Ces désorbants ont été choisis à partir des données de la littérature (Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Fang et al., 2017b; Genz et al., 2004; Sun et al., 2014a).

L'influence des paramètres opératoires tels que le rapport solide/liquide (5 à 1000 g/L), la concentration du désorbant (0,05 à 1 mol/L) et le temps de contact ont été étudiés afin d'identifier les conditions optimales de désorption du phosphore.



Figure 22 : Montage expérimental des essais à l'échelle laboratoire

1.4.2 Désorption à l'échelle pilote

Les expériences de désorption à l'échelle pilote ont été réalisées dans un réacteur présenté sur la Figure 23 et composé de :

- une cuve dans laquelle 20 L la solution désorbante sont mis en contact avec le solide saturé en phosphore ;
- un agitateur mécanique avec une vitesse de 200 tr/min permettant d'homogénéiser la suspension;
- un racloir au fond du réacteur tournant à une vitesse de 5 tr/min permettant la mise en mouvement des particules d'alumine;
- une pompe péristaltique qui assure la recirculation de la solution de désorbant à un débit de 134 L/h.

A partir des résultats obtenus lors des expériences de désorption à l'échelle laboratoire, la solution désorbante la plus efficace (solution de NaOH) a été retenue pour les expériences à l'échelle pilote avec deux concentrations (0,2 mol/L et 0,5 mol/L). Les rapports solide/liquide

retenus sont 10 et 40 (g/L). L'étude de la cinétique de désorption a été réalisée en faisant des prélèvements de 10 mL de solution à 1h, 3h et 6h.

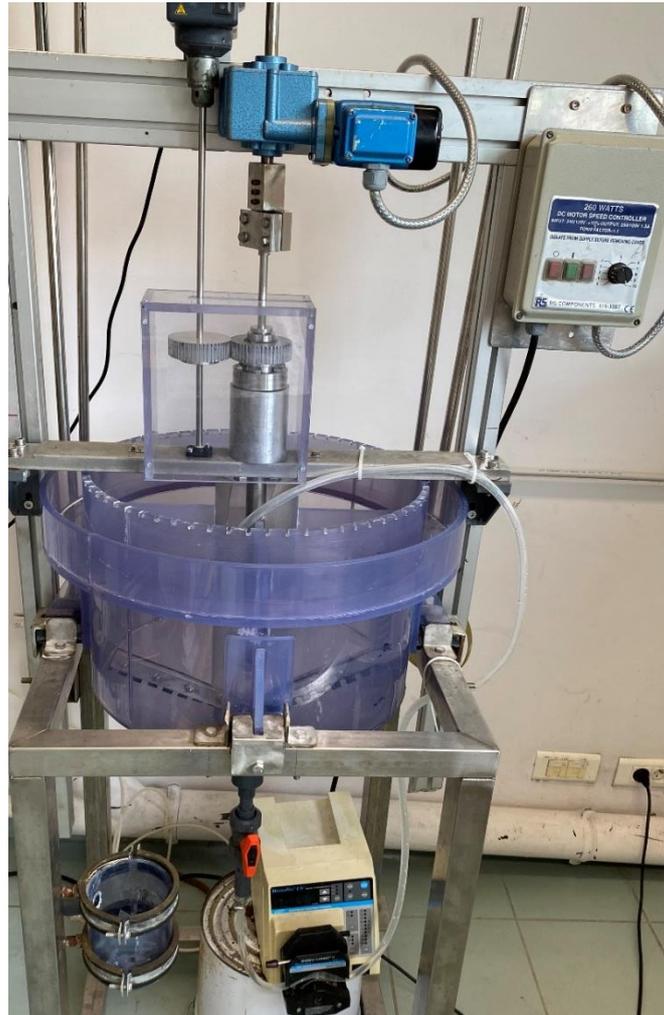


Figure 23 : Montage expérimental des essais de désorption à l'échelle pilote

II. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation des matériaux adsorbants ainsi que des phases liquides lors de l'adsorption et de la désorption sont présentées dans cette section.

II.1 Distribution granulométrique

Les mesures de distribution de tailles des particules ont été réalisées avec un appareil de type MasterSizer 3000 de chez Malvern Panalytical. Il permet de mesurer les tailles de 0,01 à 3500 microns selon la théorie de la diffraction laser (théorie de Mie ou de Fraunhofer). Il est possible de travailler en voie sèche ou en voie liquide. Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été analysés par voie sèche. Une pression d'air de 3,5 bars a été utilisée afin d'avoir une dispersion optimale de l'échantillon.

II.2 Surface spécifique et porosité

La surface spécifique et la porosité des alumines ont été mesurées en utilisant un 3Flex de chez Micromeritics. Cet appareil mesure le volume de gaz adsorbé (azote) à la surface des échantillons à la température de l'azote liquide (77K) jusqu'à une pression relative de 1 (P/P°) afin de tracer une isotherme d'adsorption.

Une étape de dégazage préliminaire à l'adsorption est nécessaire afin de « nettoyer » la surface de l'échantillon pour éliminer toute molécule pouvant obstruer l'accès aux pores. Les conditions de dégazage sont de 110°C pendant 10h. La surface spécifique a été calculée en appliquant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les volumes et les diamètres de pores ont été calculés à partir du modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH).

II.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Les alumines ont été observées au microscope électronique à balayage afin d'identifier leur composition chimique, la distribution du fer et du phosphore sur les particules d'alumine. Les analyses par microscope électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX) ont été réalisées avec un Philips XL30 ESEM FEG.

Le MEB-EDX permet d'observer (i) la morphologie des matériaux avec des images de très haute résolution (grossissement pouvant aller de 10 à 10⁵) et (ii) la composition chimique des matériaux en identifiant les éléments présents dans l'échantillon. Son principe repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 1 à 30 kV). Le faisceau d'électrons interagit avec les atomes présents sur le matériau. Cette interaction génère alors plusieurs types d'émissions : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X.

II.4 Désorption à température programmée (TPD)

La désorption à température programmée permet de quantifier les sites basiques et acides à la surface des matériaux. Le programme de température comprend une phase de préparation, une phase d'adsorption du gaz (CO₂ pour quantifier les sites basiques ou NH₃ pour quantifier les sites acides) et une phase de désorption de ces gaz (CO₂ et NH₃). La quantification des sites actifs est réalisée à partir de la mesure des quantités de gaz CO₂ et NH₃ désorbées à différentes températures.

La Figure 24 présente le programme de température auquel les analyses ont été effectuées. Le programme de température utilisé pour l'analyse des alumines est le suivant :

- A 40°C de l'hélium gazeux est injecté pendant 10 min puis une rampe de 40°C à 110°C (avec une vitesse de chauffe 10°C/min) est réalisée. A 110°C une isotherme de 30 minutes est réalisée afin de nettoyer la surface des impuretés.
- Ensuite un refroidissement est réalisé jusqu'à 40°C. A cette température de l'azote gazeux contenant soit du CO₂ (pour la quantification des sites basiques) ou NH₃ (pour la quantification des sites acides) est injecté à 25 mL/min pendant 60 minutes. Le matériau adsorbe le gaz injecté en fonction de la nature chimique de ses sites actifs présents.
- Ensuite une rampe de température est réalisée de 40°C à 900 °C afin de désorber le gaz de CO₂ ou de NH₃.

Le volume de gaz désorbé est proportionnel à la quantité de sites actifs (acide et basique) présents à la surface du matériau. L'appareil utilisé est le micromeritics AutoChem II 2920.

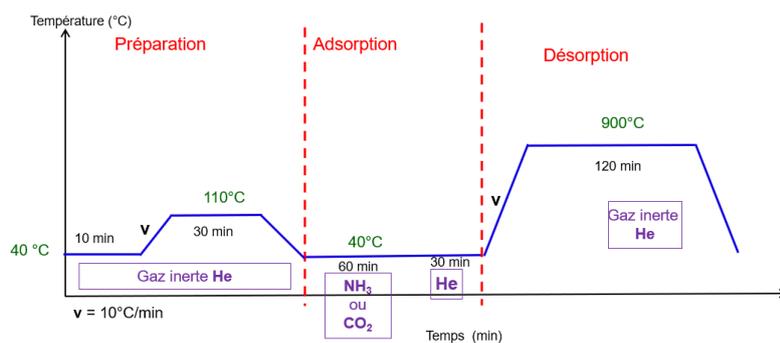


Figure 24 : Programme d'analyses TPD

II.5 Analyses thermogravimétriques (ATG-DSC)

L'analyse thermogravimétrique permet d'étudier, en fonction de la température sous atmosphère contrôlée, le comportement thermique des solides. L'appareil utilisé est une SDT-Q600 de chez TA Instruments.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un programme de température donné sous atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique est couplée à une analyse calorimétrique (DSC : Differential Scanning Calorimetry) qui permet de mesurer la variation du flux thermique de l'échantillon. Les analyses thermiques ont été réalisées sous air dans les conditions expérimentales suivantes :

- Vitesse de chauffe : 5 °C/min
- Programme de température : une rampe de la température ambiante jusqu'à 1000 °C ;
- Les analyses ont été effectuées dans un creuset en aluminium avec environ 28 mg de solide.

II.6 Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein des phases solides. Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie Mössbauer a été utilisée afin de déterminer et de quantifier les sites Fe(II)/Fe(III) du fer des alumines imprégnées calcinées et non calcinées. L'appareil utilisé est un montage maison :

- Source et détecteur : Canberra
- Banc de mesures équipé de source radioactive de ^{57}Co de 1 GBq
- Logiciel de détermination des paramètres Mössbauer : Recoil

La spectroscopie Mössbauer a recours à une source radioactive pour exciter les isotopes étudiés et observer les perturbations de leurs niveaux d'énergie nucléaire par la mesure de 3 paramètres hyperfins : le déplacement isomérique, la séparation quadripolaire et le champ hyperfin (Figure 25). Un détecteur mesure l'intensité transmise à travers l'échantillon sous forme de spectre. Les paramètres hyperfins offrent une sérieuse opportunité d'accès à de nombreuses propriétés physiques et chimiques des matériaux contenant du ^{57}Fe .

Les spectromètres Mössbauer sont étalonnés en utilisant des absorbeurs de références. Les absorbeurs de références contiennent en effet des substances chimiques synthétisées avec

du ^{57}Fe enrichi (>95%) ou du fer naturel. Les substances sont réparties de façon uniforme dans des disques de polyéthylène de 1 mm d'épaisseur et de 20 mm de diamètre, eux-mêmes placés entre deux films de polyimide et sertis d'un anneau d'aluminium.

L'appareil utilisé dans ce cas a été étalonné en utilisant les absorbants suivants : $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; αFe et Fe_2O_3 . $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})$ permet de mesurer le déplacement isomérique ou chimique et génère un pic dans le spectre d'absorption (Figure 25a). $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ permet de mesurer le couplage quadripolaire et génère 2 pics dans le spectre d'absorption (Figure 25b). αFe et Fe_2O_3 permettent de mesurer l'effet Zeeman (structure hyperfine) et génèrent 6 pics dans le spectre d'absorption (Figure 25c).

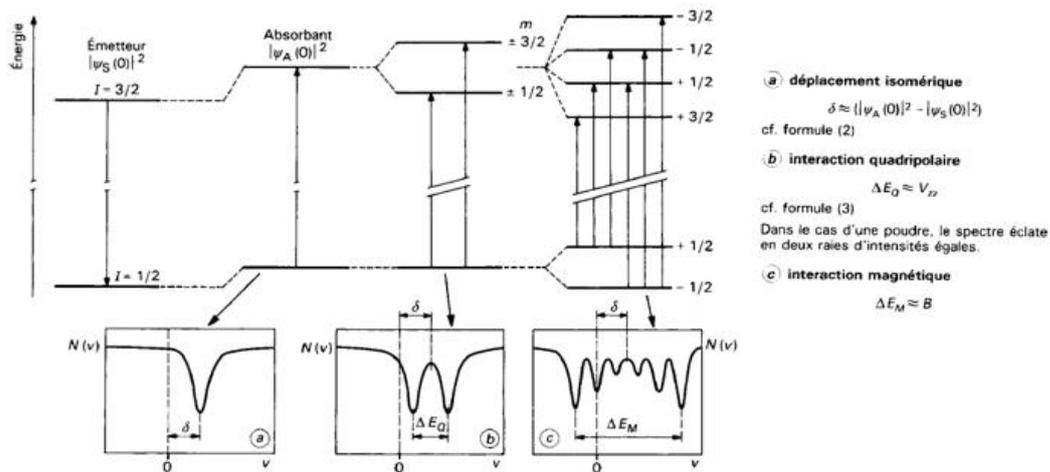


Figure 25 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines (Eymery and Teillet, 1994)

II.7 Analyse élémentaire par spectrométrie à couplage inductif (ICP-AES)

L'analyse élémentaire a été réalisée par spectrométrie à couplage inductif (ICP-AES). L'appareil utilisé au laboratoire est un HORIBA Jobin Yvon Ultima 2.

Le principe de cet appareillage repose sur l'ionisation de l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (flamme chaude 8000 K). L'ionisation entraîne une excitation des atomes qui vont émettre une énergie sous forme de rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément chimique. L'intensité de l'énergie émise est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Une étape de calibration fine est nécessaire pour une détermination précise de la concentration. La gamme de calibration est de 0,01 à 200 ppm. La limite de détection est 10 ppb.

Les éléments à analyser doivent être en solution. Lorsque l'échantillon est solide une minéralisation préalable est nécessaire. Pour notre étude environ 155 mg de solide sont introduits dans un flacon en téflon et 5 mL d'eau régale y sont ajoutés. La préparation de l'eau régale consiste en un mélange d'acide nitrique (70% soit 15,7 mol/L) et d'acide chlorhydrique (37% soit 12 mol/L). Le mélange est introduit dans un flacon en téflon, puis dans un réacteur étanche. L'ensemble est placé dans un autoclave à 220°C pendant 3h. La solution obtenue est complétée à 50 mL avec de l'eau minéralisée.

II.8 Carbon organique total (COT)

Le carbone organique total des échantillons liquide et solide a été mesuré en utilisant un appareil de marque Shimadzu, modèle TOC 5050A. Cet appareil comporte deux analyseurs permettant de faire des analyses en phase liquide avec l'analyseur COT-L et en phase solide avec à l'aide de l'analyseur SSM-5000A.

II.9 Phase liquide

Le carbone présent dans les échantillons peut être sous forme inorganique ou organique. L'appareil permet de mesurer la concentration du carbone total (CT) et celle du carbone inorganique (CI). La concentration en carbone organique total (COT) est calculée par différence entre les deux.

Le principe repose sur l'analyse de deux fractions dont :

- Une fraction de l'échantillon est envoyée dans une colonne en quartz placée dans un four à 680°C. Cette colonne est garnie avec un catalyseur à base de Pt/Al₂O₃ en billes. De l'air ultrapur y est injecté à un débit de 150 mL/min afin de permettre la combustion complète de l'échantillon. Du CO₂ gazeux se dégage de cette réaction de combustion.

En sortie de four, l'intensité de ce CO₂ gazeux est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge non dispersif. Cette intensité est proportionnelle à la concentration du carbone total.

- L'autre fraction de l'échantillon passe dans un réacteur contenant de l'acide orthophosphorique à 25%. L'acidité du milieu entraîne la transformation des carbonates et des hydrogénocarbonates en CO₂ gazeux. Celui-ci est entraîné par l'air vers le même détecteur infrarouge afin de mesurer l'intensité du CO₂ émis. Cette intensité est cette fois proportionnelle à la concentration du Carbone Inorganique (CI) car les carbonates et les hydrogénocarbonates sont des carbones inorganiques.

L'ensemble de l'analyse est automatisé et la répétabilité de la mesure est de 0,1%.

II.10 Phase solide

L'analyse se fait en deux étapes :

- La détermination de la concentration en carbone total (CT) se déroule en plaçant une masse connue de l'échantillon à analyser dans une nacelle en céramique que l'on introduit ensuite dans un tube à combustion porté à 1000°C sous courant d'air ultrapur. Le carbone est transformé en dioxyde de carbone et est quantifié une la cellule infrarouge.

- De la même manière, la concentration en carbone inorganique (CI) se fait en plaçant une masse connue de l'échantillon dans une nacelle en céramique. Celui-ci est acidifié par ajout d'acide phosphorique à 25% et puis la nacelle est introduite dans un four porté à 200°C sous courant d'air ultrapur. Les carbonates présents sont alors transformés en dioxyde de carbone et quantifiés dans une cellule infrarouge.

Le carbone organique total des différents échantillons solides a été mesuré en pesant environ 70 g de solide.

III. Caractérisation des matériaux adsorbants

Les caractérisations physique, chimique et thermique des alumines seront présentées puis ensuite celle des alumines imprégnées.

III.1 Caractérisation physique

Dans cette section, sont présentées la distribution granulométrique et les isothermes d'adsorption qui ont permis de déterminer la surface spécifique, le volume et la taille de pore des alumines brutes et saturées.

III.1.1 Mesure de la distribution granulométrique des alumines

Alumines initiales

Les résultats des analyses granulométriques des alumines sont présentés sur la Figure 26 et le Tableau 6. Pour l'alumine pure, la distribution granulométrique présente un pic principal vers les grosses particules et un pic plus petit montrant la présence de particules plus fines. Pour l'alumine dopée au fer, la distribution de taille des particules est monomodale. Les diamètres caractéristiques (d_{10} , d_{50} et d_{90}) sont du même ordre de grandeur pour les deux alumines.

Tableau 6 : Diamètres caractéristiques des alumines initiales

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Alumine	776	1390	2460
Alumine dopée	703	1240	2290

d_{10} : diamètre pour lequel 10 % en volume de la population est inférieur ou égal;

d_{50} : diamètre médian pour lequel 50 % en volume de la population est inférieur ou égal;

d_{90} : diamètre pour lequel 90 % en volume de la population est inférieur ou égal à ce diamètre.

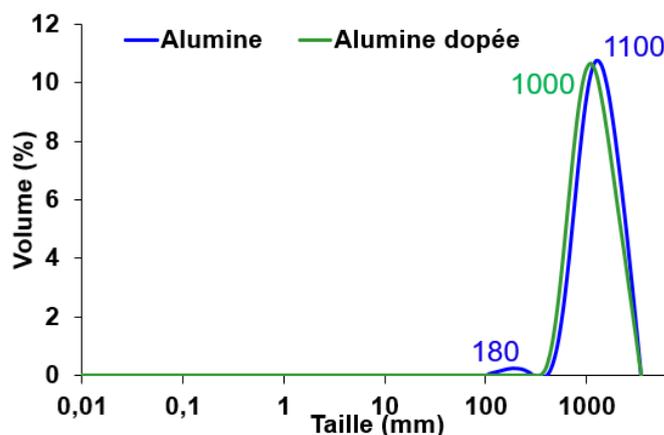


Figure 26 : Distributions granulométriques des alumines

Alumine saturée en phosphore

La Figure 27 présente la distribution granulométrique des alumines saturées en phosphore. Les alumines saturées en phosphore ont une distribution granulométrique similaire à celle des alumines brutes avec des diamètres (d_{10} , d_{50} et d_{90}) de même ordre de grandeur (Tableau 7).

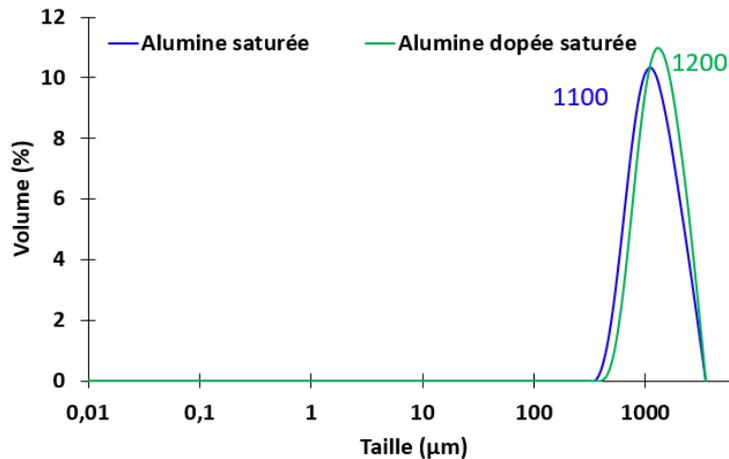


Figure 27 : Distribution granulométrique des alumines saturées en phosphore

Tableau 7 : Diamètres caractéristiques des alumines saturées

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Alumine saturée	696	1240	2320
Alumine dopée saturée	819	1430	2500

III.1.2 Surface spécifique et porosité

Alumines initiales

La Figure 28 présente les isothermes d'adsorption de l'alumine pure et dopée au fer. Les isothermes sont du type II selon la classification IUPAC, avec une hystérèse et un changement de pente à $P/P^0 = 9$. Ce type d'isotherme est caractéristique d'échantillons agglomérés et le changement de pente correspond à une mésoporosité large et étalée (mésoporosité inter-aggrégat).

Les alumines ont une surface spécifique de même ordre de grandeur malgré le dopage au fer (Tableau 8). La taille des pores des alumines est comprise entre 10 et 20 nm caractéristique de matériaux mésoporeux selon la classification IUPAC (Rouquerol et al., 1994).

Tableau 8 : Surfaces spécifiques et diamètres des pores des alumines initiales

	S (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (nm)
Alumine	$268,5 \pm 5,0$	$0,10 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,1$
Alumine dopée	$261,9 \pm 5,9$	$0,08 \pm 0,01$	$16,1 \pm 0,4$

Avec :

S : surface spécifique (m^2/g)

V_p : volume poreux (cm^3/g)

d_p : diamètre de pore (nm)

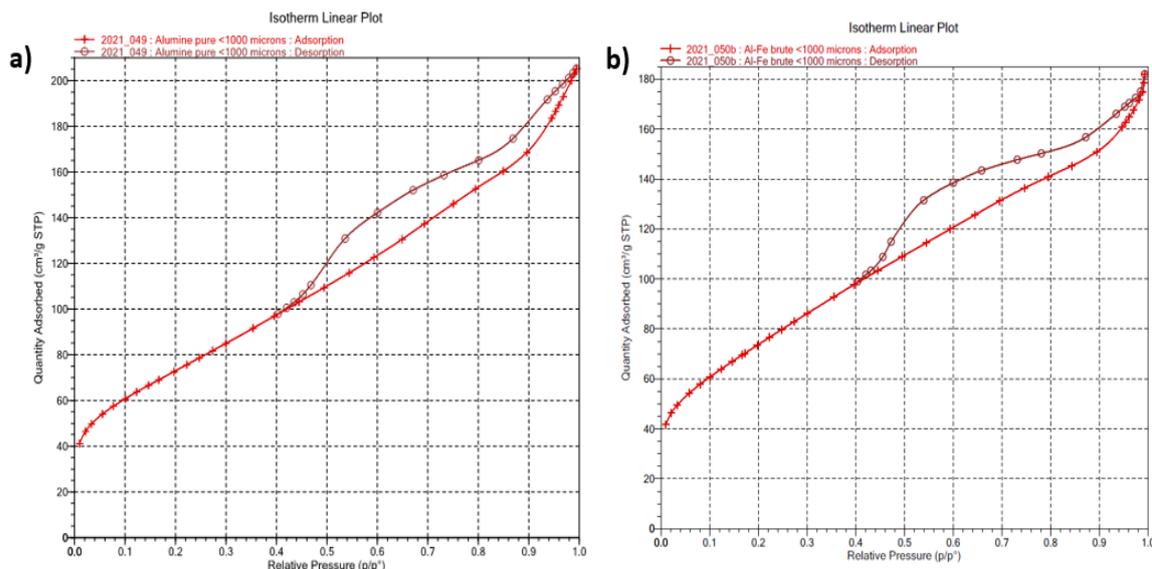


Figure 28 : Isothermes d'adsorption a) alumine ; b) alumine dopée

Alumines saturées

Les alumines saturées sont mésoporeuses et présentent une isotherme de type II (Figure 29). L'adsorption du P par l'alumine pure a diminué sa surface spécifique initiale de 35% et de 14% pour l'alumine dopée. La même évolution est observée pour les volumes poreux qui diminuent de 20% et 30% à saturation pour l'alumine et l'alumine dopée. Ceci montre que l'adsorption du phosphore se fait à la surface du solide mais qu'une diffusion du phosphore dans les pores a également lieu.

Tableau 9 : Surfaces spécifiques et diamètres des pores des alumines saturées

	S (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (nm)
Al saturée	173,2	0,08	13,1
Al dopée saturée	224,9	0,07	12,8

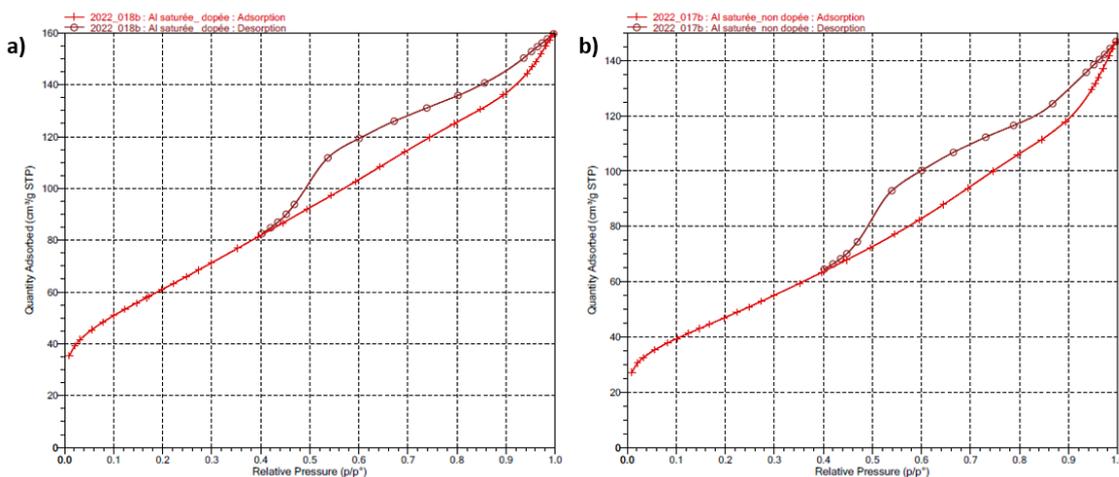


Figure 29 : Isothermes d'adsorption des alumines saturées

III.2 Caractérisation chimique

III.2.1 Distribution du phosphore

Alumines initiales

La Figure 30 et la Figure 31 présentent les résultats des analyses au microscope électronique à balayage des alumines brutes initiales. Les résultats confirment que les alumines sont composées majoritairement d'aluminium. L'alumine dopée contient également du fer et du soufre provenant d'une imprégnation avec du sulfate de fer (FeSO_4).

La Figure 32 présente les images cartographiques d'une particule dopée au fer. Lors de l'imprégnation, le fer reste majoritairement en surface.

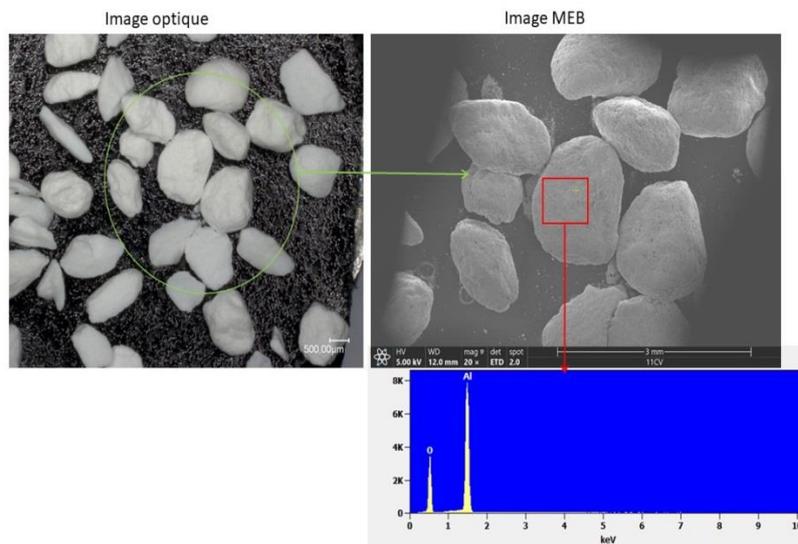


Figure 30 : Analyse MEB de l'alumine

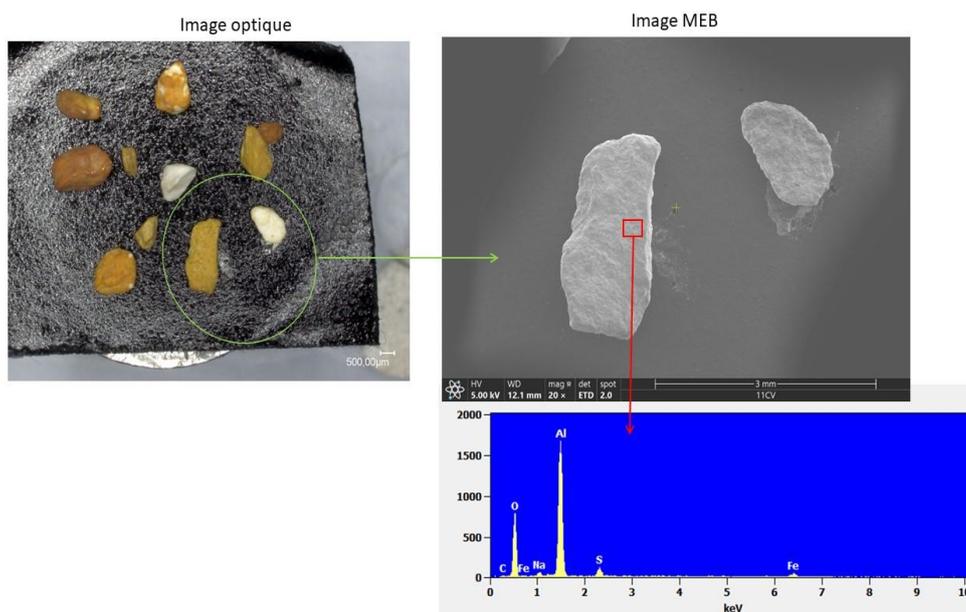


Figure 31 : Analyse MEB de l'alumine dopée

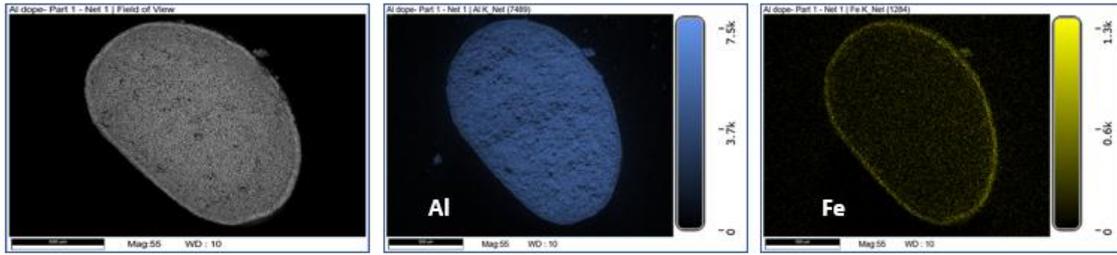


Figure 32 : Particule d'alumine dopée coupée

Alumines saturées

La Figure 33 présente une distribution homogène du phosphore à la surface et à l'intérieur des particules d'alumine saturée. Cela montre que l'adsorption du phosphore implique des réactions de surfaces et de diffusion. La distribution du Fe sur la particule de l'alumine dopée saturée reste inchangée après l'adsorption.

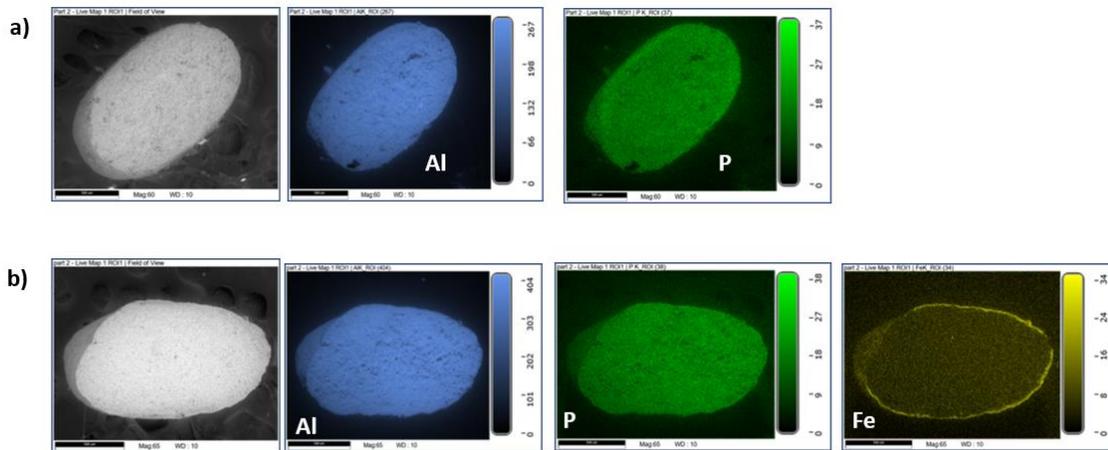


Figure 33 : Distribution du P dans les particules d'alumines saturées en phosphore : a) alumine, b) alumine dopée

III.2.2 Analyse élémentaire

Composition chimique des alumines initiales

Le Tableau 10 présente les résultats des analyses élémentaires.

L'alumine dopée contient également 3% massique Fe soit 30 g Fe/kg d'alumine dopée sèche.

Tableau 10 : Composition chimique des alumines initiales

Eléments (g/kg de solide sec)	Alumine	Alumine dopée
Al	488,6 ± 16,6	408,8 ± 6,3
Fe	0	29,3 ± 1,3
Na	5,5 ± 0,8	13,5 ± 0,0
S	0	22,6 ± 0,0

Composition chimique des alumines saturées en phosphore

Le Tableau 11 présente les résultats des analyses des alumines saturées fournies par l'industriel. L'alumine saturée et l'alumine dopée saturée contiennent respectivement 22,4

et 24,3 g P /kg de solide sec. La capacité d'adsorption est du même ordre de grandeur pour les deux alumines. La concentration en soufre de l'Al-Fe diminue très fortement après saturation (94,7%). Lors de l'adsorption, le soufre est passé en solution dû à des faibles liaisons formées avec l'alumine. Quant au fer sa concentration est restée identique avant et après saturation du solide.

Tableau 11 : Composition chimique des alumines saturées en phosphore

Éléments (g/kg de solide sec)	Alumine saturée	Alumine dopée saturée
Al	428,6 ± 10,3	402,3 ± 6,6
Fe	0,7 ± 0,4	30 ± 4,1
Na	0,4 ± 0,0	0,39 ± 0,0
P	22,4 ± 1,3	24,3 ± 1,4
S	0,6 ± 0,0	1,2 ± 0,1

III.2.3 Analyse de la surface

La Figure 34 présente les courbes de désorption obtenues pour l'alumine et l'alumine dopée. Pour l'alumine, les courbes de désorption obtenues pour les sites acides montrent la présence de 2 pics : 177 °C et à 300 °C. Quant à l'alumine dopée, les courbes de désorption obtenues pour les sites acides montrent la présence de 4 pics dont les températures sont les suivantes : 180 °C, 200 °C, 313°C et 529 °C. Des tendances similaires ont été observées pour les courbes de désorption des sites basiques. La présence de plusieurs pics montre que la surface est composée de sites actifs avec des liaisons plus ou moins fortes en fonction de la température (Azzouz et al., 2006). L'alumine comporte ainsi des sites acides de force faible et des sites acides de force moyenne.

Le Tableau 12 présente la quantité des sites actifs basiques et acides des alumines brutes. La quantification de ces sites acides et basiques montre que ces alumines ont des caractères plus basiques qu'acide avec une quantité de sites basiques 10 fois supérieure à celle des sites acides. Cela indique que pendant l'adsorption la probabilité d'interaction avec les sites basiques est plus importante que celle avec les sites acides.

Tableau 12 : sites actifs des alumines brutes

	S(m ² /g)	Sites acides (μmol/m ²)	Sites basiques (μmol/m ²)
Al pure	268,5	22,5	309,6
Al-Fe	261,9	24,7	270,9

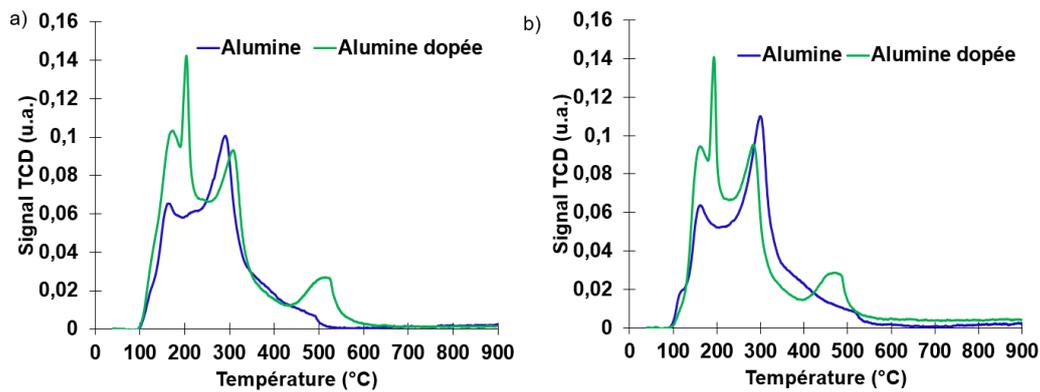


Figure 34 : Courbes de désorption a) sites acides b) sites basiques

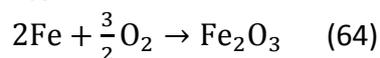
III.3 Analyse thermique

Alumines brutes

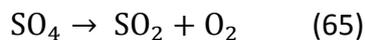
La Figure 35 présente les résultats des analyses thermiques des alumines. Les courbes en pointillés représentent le flux de chaleur. Les résultats des analyses thermiques montrent 2 pertes de masse pour l'alumine pure associées à deux pics endothermiques. La première perte de masse (8,5%) a lieu entre 0 et 200 °C et est associée à la perte en eau. La deuxième perte de masse (6,8%) entre 200 et 500 °C est associée au changement de phase de l'alumine (passage de boehmite (AlO(OH)) en alumine gamma ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)) (Maldonado et al., 2014; Tsukada et al., 1999). Ce changement est défini par l'équation suivante :



Quant à l'alumine dopée, la figure montre 3 pertes de masse dont la première (21,9%) entre 0 et 200 °C associée à la perte en eau. La deuxième perte de masse (4,7%) entre 200 et 500°C est associée à l'oxydation du fer et au changement de phase de l'alumine. L'équation de l'oxydation du fer est la suivante :



La 3^{ème} perte de masse (2,8%) entre 800 et 1000 °C est due à la décomposition des ions sulfate (Alhassan et al., 2014; Reddy et al., 2006). L'équation de cette décomposition est la suivante :



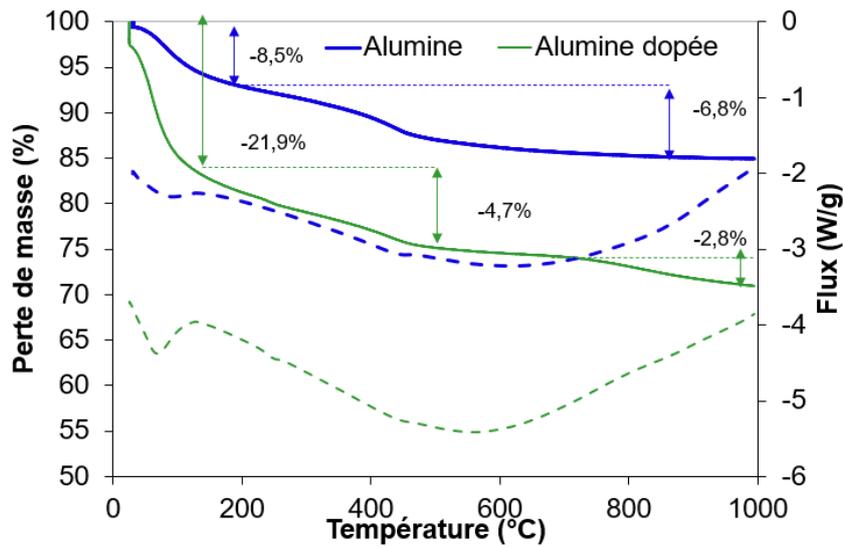


Figure 35 : Analyses thermiques des alumines

Alumine saturée

La Figure 36 présente les résultats des analyses thermiques des alumines saturées. A saturation, les alumines présentent deux pertes de masse. Dans les deux cas la première perte de masse correspond à un pic endothermique (à une température inférieure à 200 °C) est associée à la perte en eau. La deuxième perte de masse quant à elle est associée au changement de phase de l'alumine (passage de boehmite (AlO(OH)) en alumine gamma ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)).

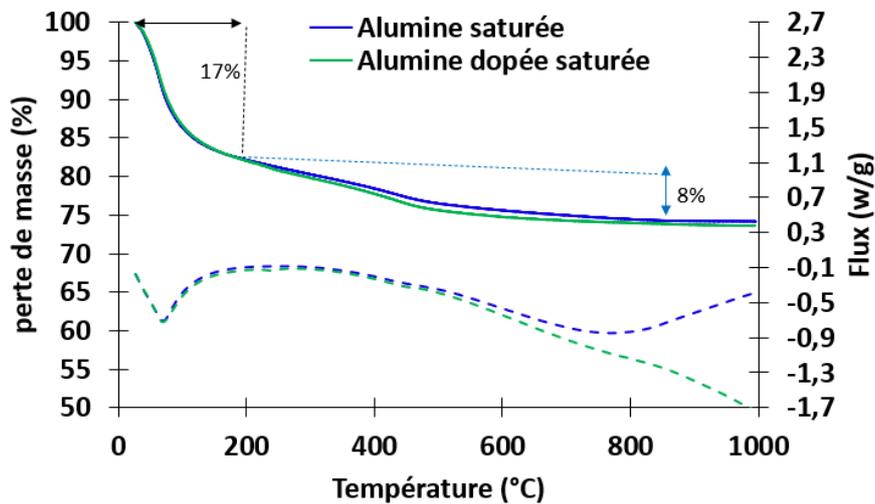


Figure 36 : Analyses thermiques des alumines saturées en phosphore

III.4 Caractérisations après imprégnation

Les alumines imprégnées ont été caractérisées afin de déterminer leur quantité en fer, leur comportement thermique, leur distribution granulométrique, leur surface spécifique et

porosité, la distribution du fer dans les particules d'alumine ainsi que la spéciation du fer après imprégnation.

III.4.1 Quantification du fer après imprégnation

Les alumines imprégnées ont été minéralisées afin de vérifier la quantité de fer contenu dans les échantillons et calculer l'écart par rapport à la quantité théorique. Les différents résultats sont présentés dans le Tableau 13. Les résultats expérimentaux montrent que les alumines imprégnées contiennent plus de 80% de la valeur théorique (valeur théorique correspond à celle calculée pour les imprégnations, la valeur expérimentale correspond à la quantité de fer mesurée dans l'alumine après imprégnation). L'écart a été calculé selon l'équation suivante :

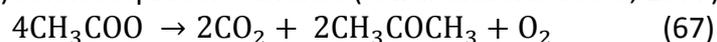
$$\text{Ecart (\%)} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{théorique}} - [\text{Fe}]_{\text{expérimentale}}}{[\text{Fe}]_{\text{théorique}}} \times 100 \quad (66)$$

Tableau 13 : Quantification du fer

Dopage	% Fe théorique	% Fe expérimental	Ecart (%)
FeSO ₄ (Al-Fe non calcinée)	2	2,1	+ 3
FeSO ₄ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	0,6	+ 28
	1	1,2	+ 19
	2	2,4	+ 19
	3	3,5	+ 16,3
	4	4,4	+ 10
	5	5,3	+ 5
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe non calcinée)	0,5	0,5	- 8
	1	1,1	+ 10
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	0,5	- 4
	1	1	- 3
	2	2,2	+ 11,5
	3	3,1	+ 2
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe non calcinée)	0,5	0,5	- 6
	1	1,1	+ 11
	2	1,8	- 11
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe calcinée à 450 °C)	2	2,1	+ 6,5

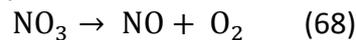
III.4.2 Analyse thermique des alumines après imprégnation

Les figures ci-dessous (Figure 37, Figure 38 et Figure 39) présentent les résultats des analyses thermiques des alumines imprégnées à sec. La Figure 37 montre une perte de masse totale de 6% pour l'alumine dopée avec l'acétate de fer calcinée et une perte de masse totale de 14% dans le cas de l'alumine dopée avec l'acétate de fer non calcinée. La perte de masse entre 30 et 200 °C est due à la déshydratation des alumines et est associée à un pic endothermique. Le pic exothermique entre 250 et 400 °C est lié à la décomposition de l'acétate (CH₃COO) selon l'équation suivante (Jewur and Kuriacose, 1977) :



Le pic endothermique entre 400 et 500 °C est associé au changement de phase de l'alumine (passage de boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ en alumine gamma $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) et l'oxydation du fer (Maldonado et al., 2014; Tsukada et al., 1999).

La Figure 38 présente une comparaison du comportement thermique des aluminés dopés avec du nitrate de fer calcinée et non calcinée. La figure laisse voir une perte de masse totale de 10% pour l'alumine dopée avec du nitrate de fer calcinée et une perte de masse totale de 14% dans le cas de l'alumine dopée avec du nitrate de fer non calcinée. Dans les deux cas, la perte de masse correspondant au pic endothermique entre 30 et 200 °C est liée à la déshydratation des aluminés. La perte de masse entre 200 et 500 °C correspond à la décomposition des ions nitrate et au changement de phase de l'alumine et à l'oxydation du fer (Xiong et al., 2010). La décomposition des nitrates est donnée par l'équation suivante :



La Figure 39 présente une comparaison du comportement thermique des aluminés dopés avec du sulfate de fer calcinée et non calcinée. La perte de masse totale est de 11,5% pour l'alumine dopée avec du sulfate de fer calcinée et de 16% dans le cas de l'alumine dopée avec du sulfate de fer non calcinée. Dans les deux cas, la perte de masse entre 30 et 200 °C est liée à la déshydratation des aluminés. La perte de masse entre 200 et 500°C est liée au changement de phase de l'alumine et à l'oxydation du fer (Maldonado et al., 2014; Tsukada et al., 1999). Dans les deux cas la perte de masse entre 800 et 1000 °C est associée à la décomposition des ions sulfate (Alhassan et al., 2014; Reddy et al., 2006).

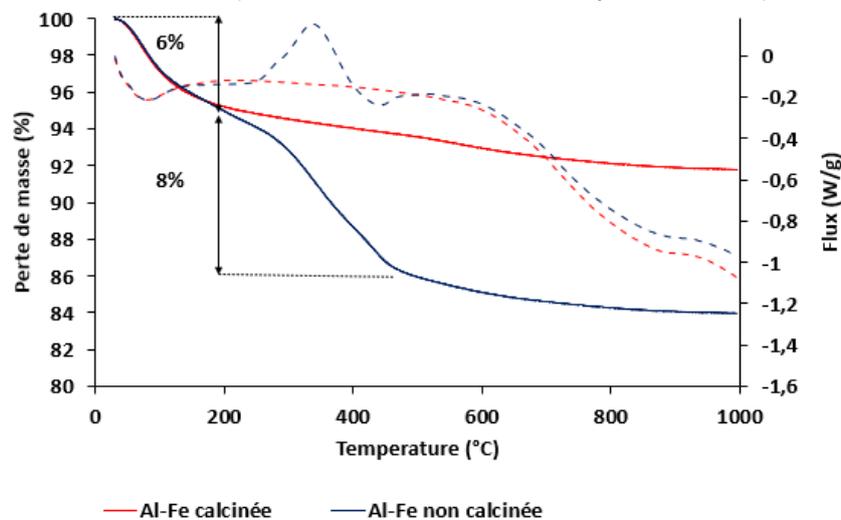


Figure 37 : Analyses thermiques des aluminés imprégnés avec l'acétate de fer

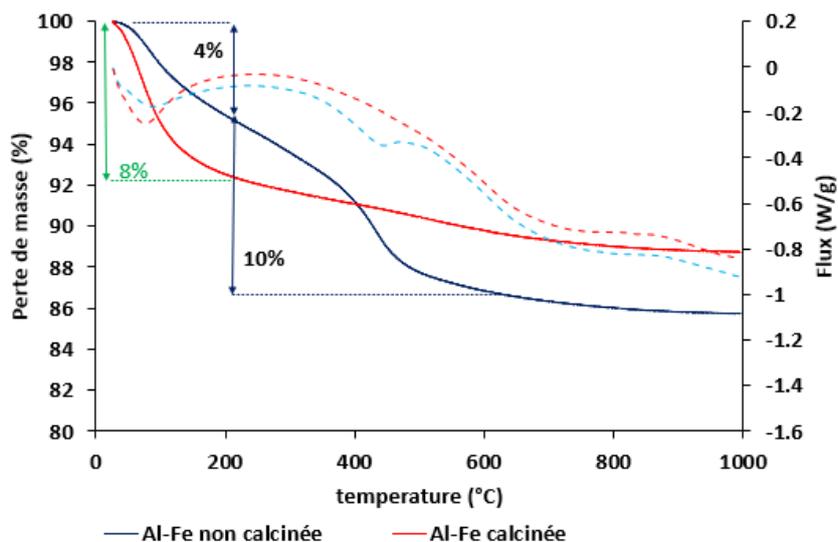


Figure 38 : Analyses thermiques des alumines imprégnées avec du nitrate de fer

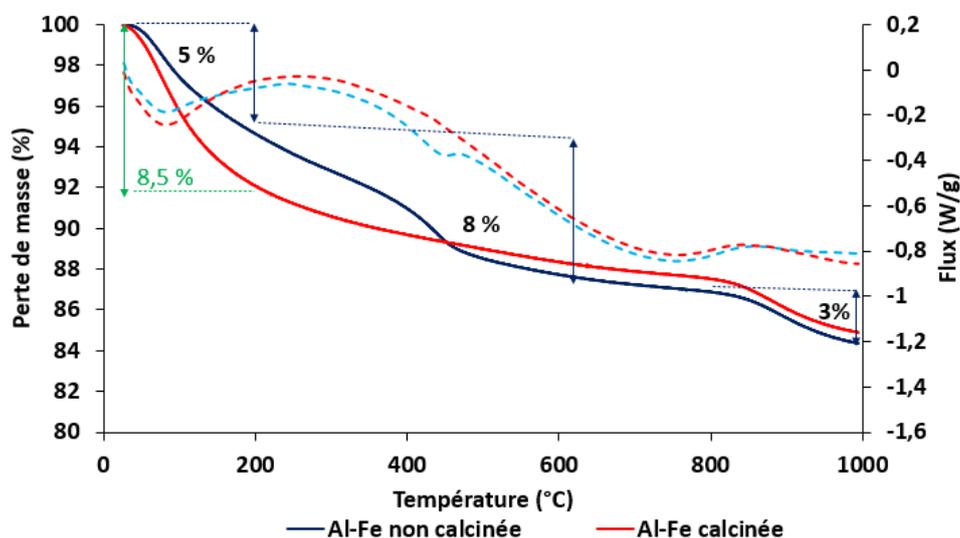


Figure 39 : Analyses thermiques des alumines imprégnées avec du sulfate de fer

III.4.3 Distribution granulométrique des alumines après imprégnation

Les résultats des analyses granulométriques des Al-Fe sont présentés sur la Figure 40, Figure 41, Figure 42. Les figures montrent que les alumines imprégnées calcinées ou non ont une distribution granulométrique avec un pic principal vers les grosses particules et la présence de particules plus fines. Les alumines imprégnées calcinées ou non ont des diamètres moyens de même ordre de grandeur (Tableau 14) et une même distribution granulométrique que l'alumine pure (Figure 26). Ainsi on peut dire que l'imprégnation n'impacte pas la granulométrie du solide.

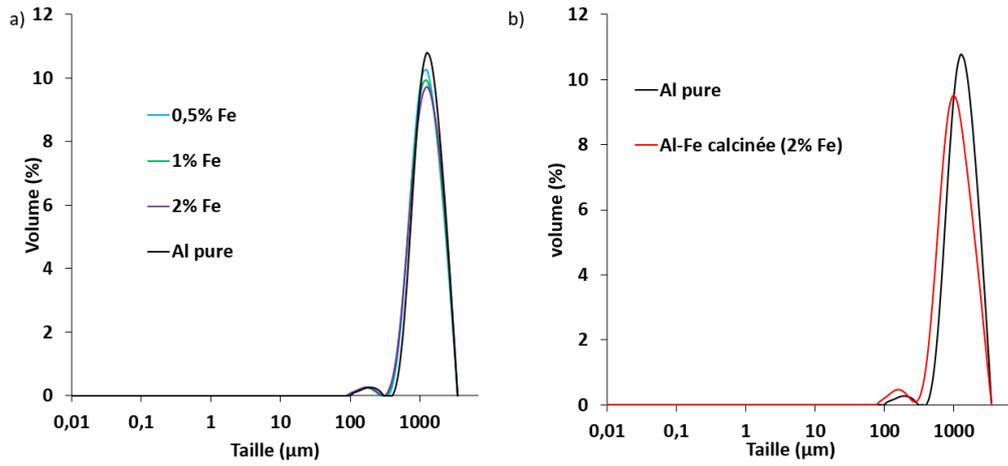


Figure 40 : Distribution granulométrique des aluminés dopés avec de l'acétate de fer : a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée

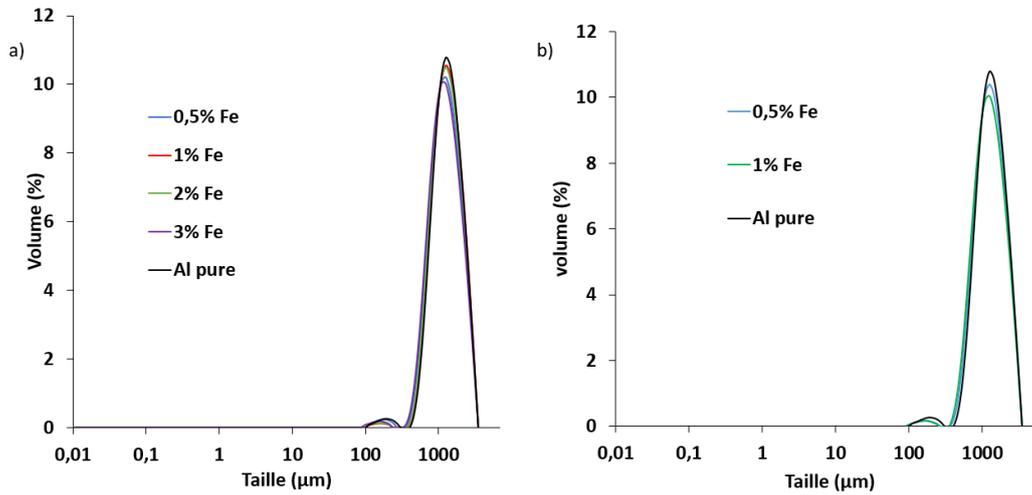


Figure 41 : Distribution granulométrique des aluminés dopés avec du nitrate de fer a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée

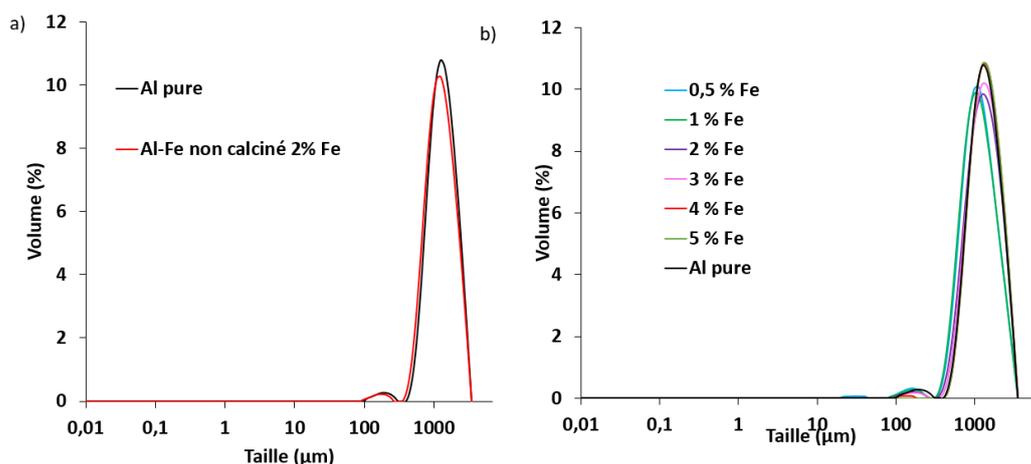


Figure 42 : Distribution granulométrique des alumines dopées avec du sulfate de fer a) Al-Fe calcinée ; b) Al-Fe non calcinée

Tableau 14 : Diamètres des alumines imprégnées à sec

Dopage	% Fe	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
FeSO ₄ (Al-Fe non calcinée)	2	713	1310	2390
FeSO ₄ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	624	1170	2230
	1	619	1160	2230
	2	707	1350	2460
	3	755	1390	2490
	4	810	1430	2500
	5	815	1430	2510
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe non calcinée)	0,5	744	1350	2440
	1	705	1310	2400
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	715	1320	2410
	1	770	1380	2470
	2	760	1360	2450
	3	697	1290	2370
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe non calcinée)	0,5	715	1320	241
	1	770	1380	2470
	2	760	1360	2450
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe calcinée à 450 °C)	2	572	1110	2200

III.4.4 Surface spécifique et porosité

Les isothermes d'adsorption des alumines imprégnées ont la même allure que celle de l'alumine pure (Figure 28). Un exemple d'isotherme des alumines imprégnées est présenté sur la Figure 43. Les isothermes obtenues sont toutes de type II caractéristique d'échantillons agglomérés et présentant une mésoporosité.

Le Tableau 15 regroupe les valeurs de la surface spécifique, du diamètre de pore et volume poreux des alumines imprégnées. Les alumines imprégnées ont des surfaces spécifiques et des porosités de même ordre de grandeur que la surface spécifique et la porosité de l'alumine pure.

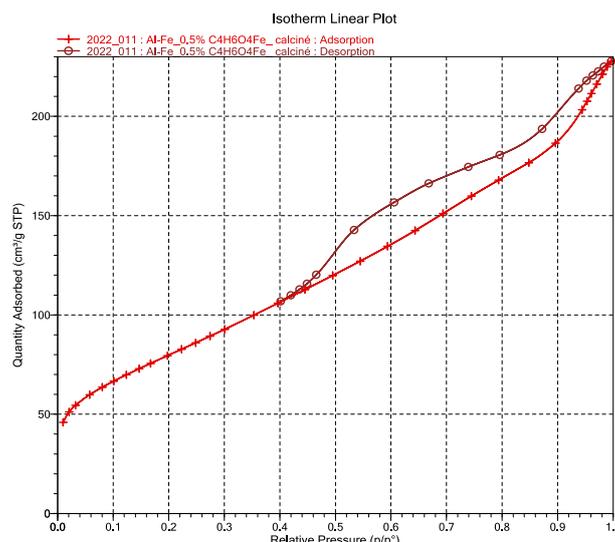


Figure 43 : Exemple d'isotherme d'adsorption pour l'alumine dopée avec de l'acétate de fer non calcinée (0,5% Fe)

Tableau 15 : Les résultats des analyses de surface spécifique, diamètre de pore et volume de pore des alumines imprégnées

Dopage	% Fe	S_{BET} m ² /g	V (cm ³ /g)	d_p (nm)
FeSO ₄ (Al-Fe non calcinée)	2	274	0,11	13,35
FeSO ₄ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	271	0,14	12,84
	1	254,5	0,13	13,46
	2	258,3 ± 0,1	0,12 ± 0,01	13,77 ± 0,38
	3	238,6 ± 0,2	0,10 ± 0,01	12,30 ± 0,14
	4	244,5	0,11	13,21
	5	228,4	0,10	13,12
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe non calcinée)	0,5	292,6	0,12	13,45
	1	285,7	0,11	13,50
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	283,6	0,15	12,54
	1	251,3	0,17	11,75
	2	264	0,12	12,15
	3	257,5	0,18	12,29
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe non calcinée)	0,5	289,1	0,12	13,91
	1	280,5	0,12	13,98
	2	263,8	0,12	13,46
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe calcinée à 450 °C)	2	262,3	0,18	12,71

III.4.5 Distribution du fer dans les particules imprégnées

Les particules d'alumine imprégnée ont été coupées et analysées au microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 44 présente un exemple de résultats obtenus pour l'alumine dopée avec l'acétate de fer calcinée et non calcinée. Tous les résultats montrent que le fer se situe majoritairement à la surface des particules avant et après calcination. Des

résultats similaires ont été observés pour les autres échantillons calcinés et non calcinés (alumine dopée avec du sulfate de fer et du nitrate de fer) dont les images n'ont pas été présentées.

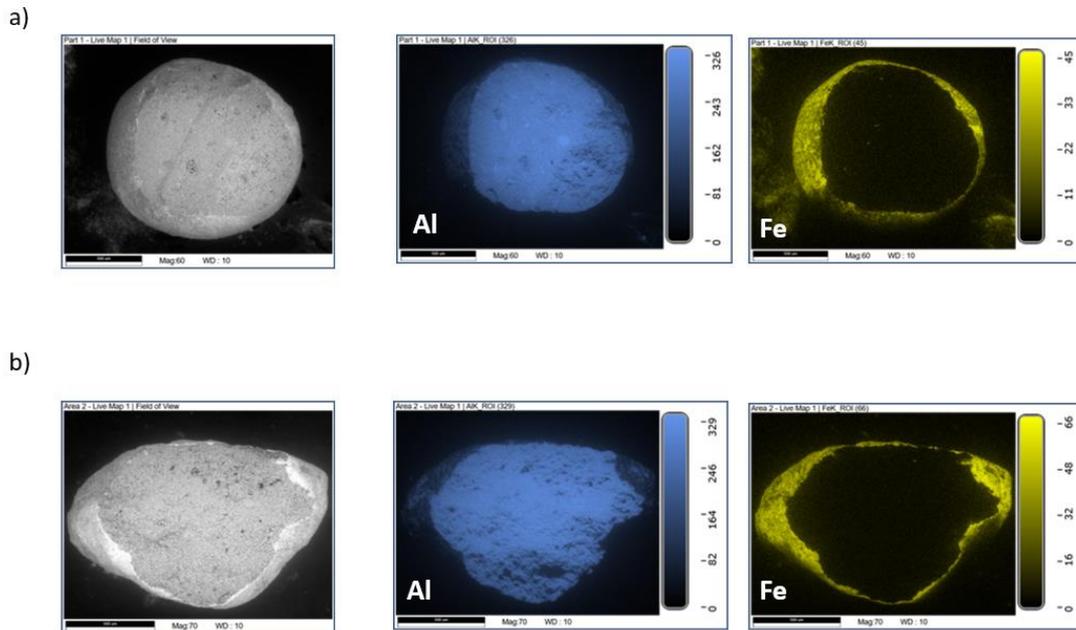


Figure 44 : Particules d'alumine imprégnées avec de l'acétate de fer coupées (2% Fe) : a) non calcinée ; b) calcinée

III.4.6 Spéciation du fer après dopage

Le Tableau 16 présente les différents paramètres hyperfins obtenus lors de l'analyse par spectrométrie Mössbauer des échantillons calcinés et non calcinés.

La Figure 45 présente les spectres obtenus avec l'échantillon calciné d'alumine dopée à l'acétate de fer. Ces spectres comprennent (i) un doublet qui permet la mesure de la séparation quadripolaire et le déplacement isométrique et (ii) un sextet qui permet la mesure du champ magnétique des oxydes de fer présent dans les échantillons.

Quant aux échantillons non calcinés, ils ne présentent qu'un seul spectre (le doublet) comme le montre la Figure 46. Cela indique que les échantillons non calcinés ne contiennent pas d'oxyde de fer.

Les différents résultats montrent une valeur de séparation quadripolaire comprise entre 0,6 et 1 pour tous les échantillons non calcinés et calcinés. Cela confirme la présence de fer car la séparation quadripolaire des espèces de Fe est comprise entre 0,6-1 (Eymery and Teillet, 1994). Quant aux déplacements isométriques des échantillons non calcinés et calcinés ils sont autour de 0,4 et cette valeur est comprise dans l'intervalle du déplacement isométrique du Fe III (Fejes et al., 2000; Mihályi et al., 2008). Les valeurs des champs magnétiques (50 T) des échantillons calcinés sont caractéristiques du champ magnétique de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (Gurgul et al., 2013). Le fer après imprégnation est sous forme de fer III pour tous les échantillons calcinés et non calcinés analysés.

Tableau 16 : Les paramètres hyperfins

Al dopée avec	Type de signal	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (Tesla)	Espèce de Fe	% espèce de Fe
Echantillons calcinés						
2% Fe ($C_4H_6O_4Fe$)	Doublet 1	0,3	1		Fe^{3+}	43
	Sextet 1	0,4		50,8	Oxyde-Fe	57
2% Fe ($FeSO_4$)	Doublet 1	0,3	0,8		Fe^{3+}	100
1% Fe ($Fe(NO_3)_3$)	Doublet 1	0,3	0,9		Fe^{3+}	82,6
	Sextet 1	0,3		49,4	Oxyde-Fe	17,4
Echantillons non calcinés						
2% Fe ($C_4H_6O_4Fe$)	Doublet	0,4	0,6		Fe^{3+}	100
2% Fe ($FeSO_4$)	Doublet	0,3	0,7		Fe^{3+}	100
1% Fe ($Fe(NO_3)_3$)	Doublet	0,3	0,7		Fe^{3+}	100

Avec :

IS : déplacement isométrique (mm/s)

QS : séparation quadripolaire (mm/s)

H : champs magnétique (Tesla)

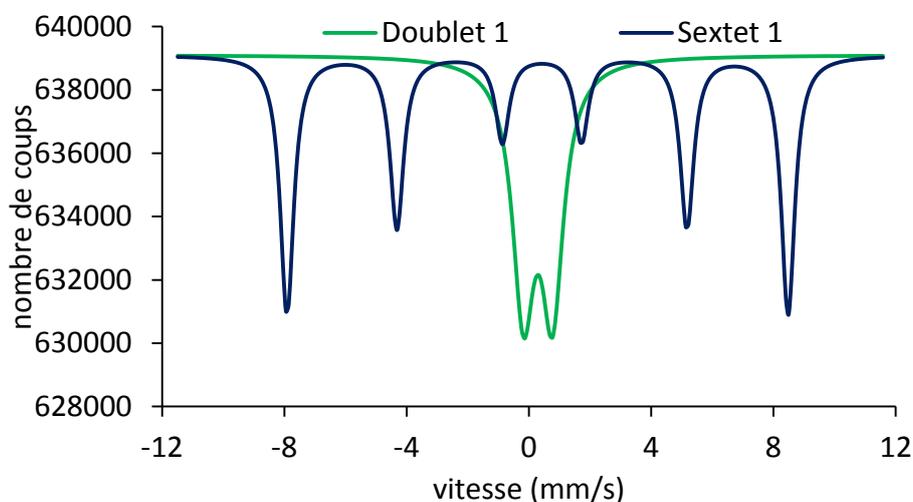


Figure 45 : Spectres Mössbauer de l'échantillon calciné d'alumine dopée à l'acétate de fer (2% Fe) ; analyse réalisée à 293 K

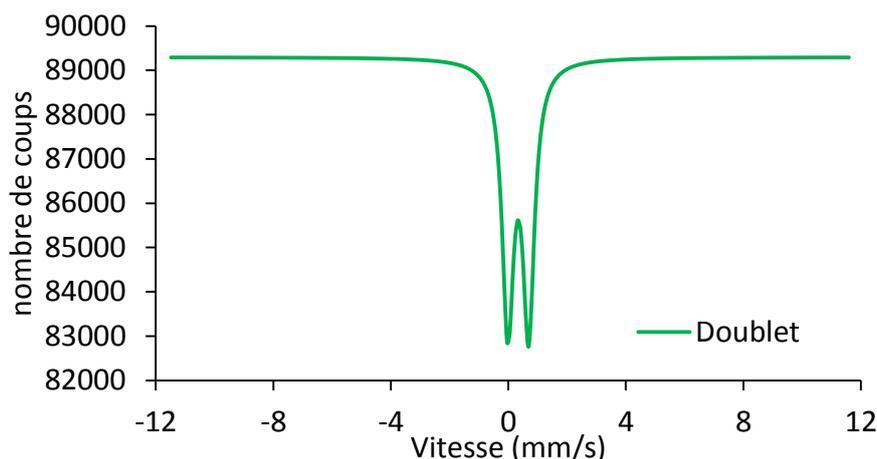


Figure 46 : Spectre Mössbauer de l'échantillon non calciné d'alumine dopée à l'acétate de fer (2% Fe) ; analyse réalisée à 293 K

IV. Conclusion

Les alumines (alumine pure et alumine dopée au fer) de MAANEO ont la même distribution granulométrique. Les alumines sont majoritairement composées d'aluminium. Les résultats des analyses de la surface spécifique et du diamètre de pore des alumines montrent que les alumines sont mésoporeuses. Le fer reste majoritairement en surface de la particule d'alumine.

A saturation, les alumines saturées de MAANEO contiennent respectivement 22,4 et 24,3 gP /kg d'alumine pour l'alumine pure et l'alumine dopée. Le phosphore est reparti de manière homogène à l'intérieur et à la surface des particules d'alumines saturées.

L'alumine pure a été imprégnée avec différents sels de fer et à différentes concentrations en fer. Certaines des alumines imprégnées ont été calcinées à 450 °C. Les imprégnations n'entraînent pas la dissolution de l'alumine pure et n'ont pas d'impact significatif sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine pure. Toutes les alumines imprégnées à sec et calcinées ne présentent qu'une seule perte de masse liée à la perte d'humidité. Cependant l'alumine imprégnée avec le sulfate de fer calcinée présente une deuxième perte de masse liée à la décomposition des ions sulfates qui a lieu à une température supérieure à celle de la température de calcination. Le fer des alumines imprégnées (calcinées et non calcinée) est sous forme de Fe III et reste en surface des particules d'alumines.

Chapitre III : Adsorption

Ce chapitre présente les résultats des essais d'adsorption en batch et d'adsorption en colonne. Ces expériences ont été menées afin d'identifier les mécanismes impliqués dans l'adsorption du phosphore par l'alumine pure et l'alumine dopée. Des tests d'adsorption en batch ont été réalisés sur des alumines imprégnées avec différents produits ferreux et différentes concentrations en fer afin d'identifier le rôle du fer dans l'adsorption du phosphore. Les expériences en colonne ont été réalisées à différentes hauteur de lit d'alumine afin d'étudier l'influence de la hauteur sur l'adsorption et identifier les mécanismes impliqués.

I. Adsorption en batch

L'étude de l'influence des paramètres opératoires tels que la vitesse d'agitation, le rapport solide/liquide, la concentration initiale en P, le pH et la nature de l'effluent (synthétique ou réel) sur l'adsorption du phosphore est présentée pour les alumines et les alumines dopées. L'équilibre aux interfaces solide-liquide et la cinétique d'adsorption du phosphore sont également décrits.

I.1 Influence de la concentration initiale en phosphore

Des expériences d'adsorption du phosphore ont été effectuées avec l'alumine pure (Al) et l'alumine dopée (Al-Fe) à différentes concentrations initiales en phosphore (de 5 à 25 mg/L). Le suivi des concentrations en phosphore a permis de calculer la quantité de P adsorbé par gramme de solide (q_t). La Figure 47 présente un exemple de résultats obtenus avec 500 mL d'une solution de phosphore à une concentration initiale de 10 mg/L, un pH initial de 6, une vitesse d'agitation de 100 tr/min et 5g d'adsorbant (alumine ou alumine dopée) soit un rapport solide/liquide de 10. Les mêmes évolutions ont été observées pour les autres concentrations initiales en phosphore testées.

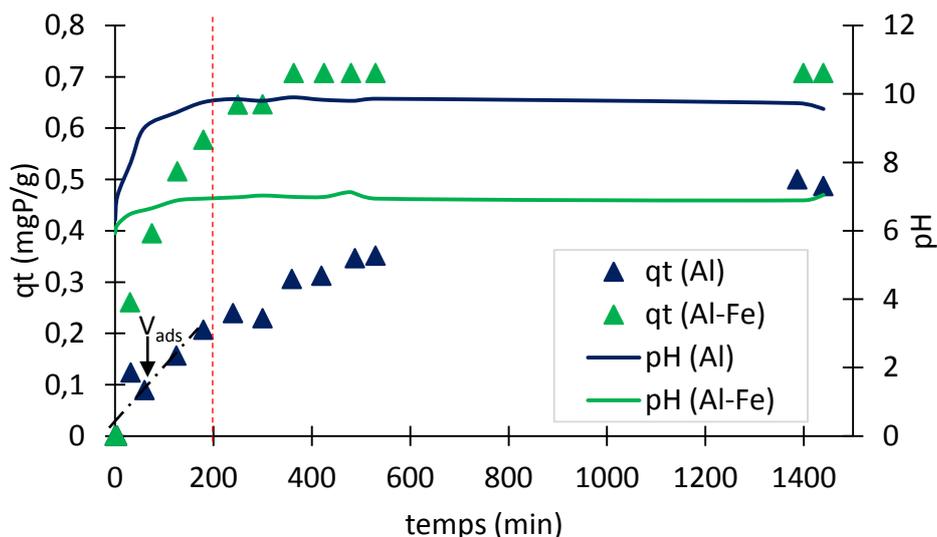


Figure 47 : Quantité de phosphore adsorbée en fonction du temps

La Figure 47 peut être séparée en deux zones : une zone en dessous de 200 minutes et une zone au-dessus de 200 minutes. Durant les 200 premières minutes la quantité de phosphore

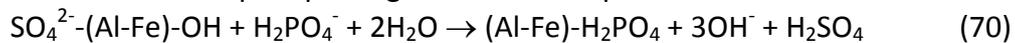
adsorbé augmente pour les deux aluminés et la vitesse d'adsorption est calculée à partir de la pente des courbes.

Pour des concentrations initiales en P inférieure à 20 mg/L, la vitesse d'adsorption du P par l'alumine est 3 fois inférieure à la vitesse d'adsorption du P par l'alumine dopée (Tableau 17).

Une très faible dissolution partielle de l'aluminium (0,08% du solide) a été observée pour l'alumine pure et aucune pour l'alumine dopée. L'augmentation de la quantité de phosphore adsorbée est accompagnée d'une augmentation du pH (6 à 10 pour l'alumine et de 6 à 7 pour l'alumine dopée). Cette augmentation du pH s'explique par un échange d'ions hydroxyde à la surface de l'alumine avec les ions phosphate en solution (Almasri et al., 2019; Li et al., 2013a) selon l'équation suivante :



Pour l'alumine dopée, la faible augmentation de pH s'explique par la présence des sulfates à la surface de l'alumine dopée qui réagissent selon l'équation suivante :



Après les 200 premières minutes, l'évolution de la quantité de P adsorbée par l'alumine dopée atteint l'équilibre (Figure 47). Dans le cas de l'alumine pure, la quantité adsorbée continue d'augmenter car l'équilibre n'est pas encore atteint. Le pH de la solution d'adsorption du phosphore par l'alumine se stabilise à 10 (Figure 47) et le phosphore est majoritairement présent sous forme de HPO_4^{2-} à ce pH (figure 6, chapitre I). La stabilisation du pH indique la saturation de la surface de l'alumine. L'adsorption du phosphore continue à travers une diffusion dans les pores.

Tableau 17 : Vitesse d'adsorption et % P adsorbé

[P] ₀ (mg/L)	Vitesse d'adsorption (10 ⁻³ mg P/(g.min))	% P adsorbé 24h	pH à 24h
Al pure			
5	1,2	98,3	10
10	1,2	86,2	10
15	2,3	73,4	10
20	6,2	75,6	10
25	8,5	67	9,6
Al-Fe			
5	4	100	6,9
10	4,6	100	7
15	5,4	100	7
20	10,6	100	7,1
25	14,5	97	7,2

La Figure 48 présente l'influence de la concentration initiale du phosphore sur l'adsorption par l'alumine et l'alumine dopée au bout de 24 heures de temps de contact. L'augmentation de la concentration initiale en phosphore permet d'augmenter la quantité adsorbée et également la vitesse d'adsorption. Ceci est expliqué par le gradient de concentration élevé en début d'adsorption qui représente une force motrice importante pour le transfert du

phosphate de la solution à la surface de l'adsorbant (Liu et al., 2008). La concentration initiale du phosphore n'a pas d'impact le pH final de la solution.

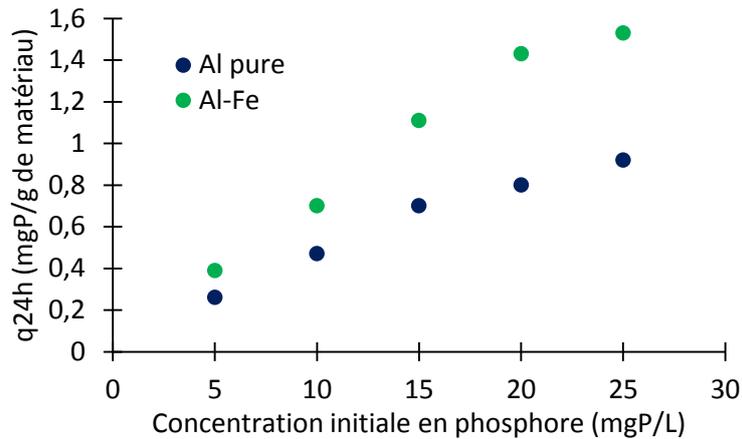
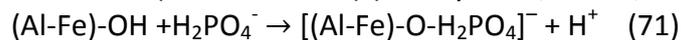


Figure 48 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du P

I.2 Influence du pH initial de la solution

L'influence du pH initial a été étudiée avec des pH initiaux entre 4 et 8. Pour l'alumine pure, l'évolution de la quantité de phosphore adsorbée et du pH sont les mêmes pour les 3 pH initiaux testés comme le montre la Figure 49 ainsi que les vitesses d'adsorption qui restent du même ordre de grandeur (Tableau 18). Dans le cas de l'alumine dopée l'évolution de la quantité de phosphore adsorbée est identique. Par contre, l'évolution du pH est différente en fonction du pH initial (Figure 50). Pour des pH initiaux de 4 et 6, les évolutions des pH montrent une augmentation du pH qui se stabilise autour de 7. Dans le cas d'un pH initial de 8, une diminution du pH est observée pour se stabiliser autour de 7. Cette diminution du pH résulte de la déprotonation des sites actifs de l'alumine dopée selon l'équation 71. Cela indique un changement du mécanisme impliqué dans l'adsorption du phosphore change. L'adsorption se produit en effet par une interaction acide-base de Lewis dans laquelle le site actif de l'alumine dopée devient une base faible (base de Lewis) et les ions phosphates agissent comme un acide faible (acide de Lewis) (Blaney et al., 2007c; Zhang et al., 2011).



Les dissolutions partielles de Al observées ne sont pas significatives (0,04 ; 0,08 et 0,12% du solide avec l'augmentation de pH) pour l'alumine pure et nulle pour l'alumine dopée.

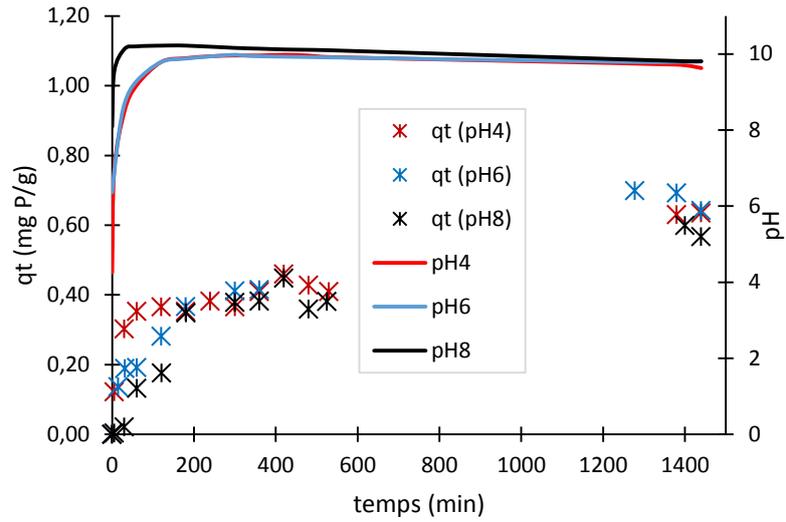


Figure 49 : Influence du pH pour l'alumine pure

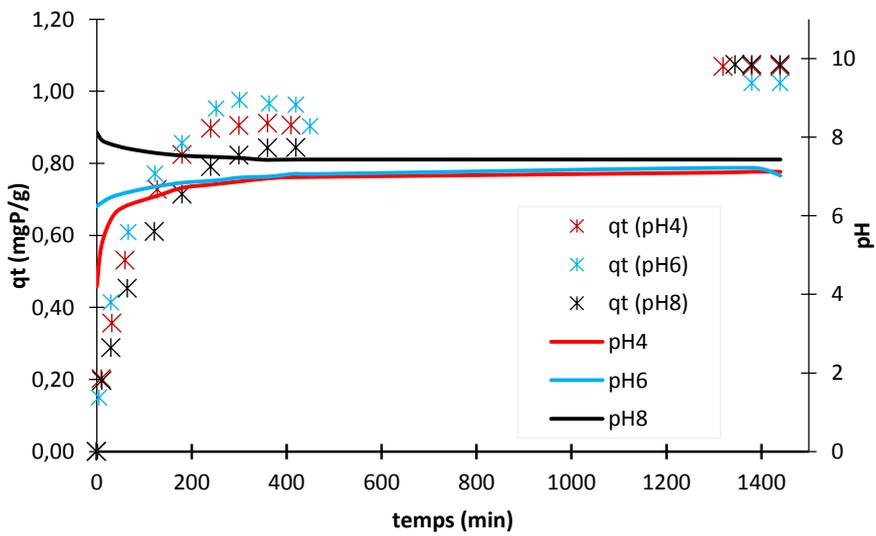


Figure 50: Influence du pH pour l'alumine dopée

Tableau 18 : Influence du pH initial sur la vitesse, le pH final et l'efficacité de l'adsorption

pH initial	Vitesse d'adsorption (10^{-3} mg P/(g.min))	% P adsorbé 24h	pH 24h
Al pure			
4	2,7	82,2	10
6	2,3	73,4	10
8	2	77,6	10
Al-Fe			
4	5,4	100	7
6	5,7	100	7
8	4,6	100	7

1.3 Influence du rapport solide/liquide

L'influence du rapport solide/liquide (S/L) a été étudiée entre 3 et 10 pour des expériences réalisées à une concentration initiale de 15 mgP/L, un pH initial de 6 et une vitesse d'agitation de 100 tr/min. La Figure 51 et la Figure 52 présentent respectivement l'évolution du phosphore adsorbé et du pH en fonction du temps pour l'alumine et l'alumine dopée. La Figure 51 montre que la quantité de phosphore adsorbé par gramme d'alumine diminue (de 1,75 à 0,73 mgP/g) lorsque le rapport solide/liquide augmente de 3 à 10. La même tendance a été observée pour la vitesse d'adsorption par l'alumine (Tableau 19). Le Tableau 19 montre que le pourcentage de phosphore adsorbé augmente lorsque le rapport solide/liquide augmente dû à une plus grande quantité de solide (le volume étant fixe) et par conséquent plus de sites actifs disponibles (de 50% à 73%). Des tendances similaires ont été observées pour l'alumine dopée (Figure 52 et Tableau 19).

Les dissolutions partielles (suivi de l'élément Al en solution) du solide sont insignifiantes (entre 0,02 à 0,05% du solide) pour les rapports solide/liquide de 3 à 10. Dans le cas de l'alumine dopée, l'augmentation de S/L n'entraîne pas de dissolution partielle.

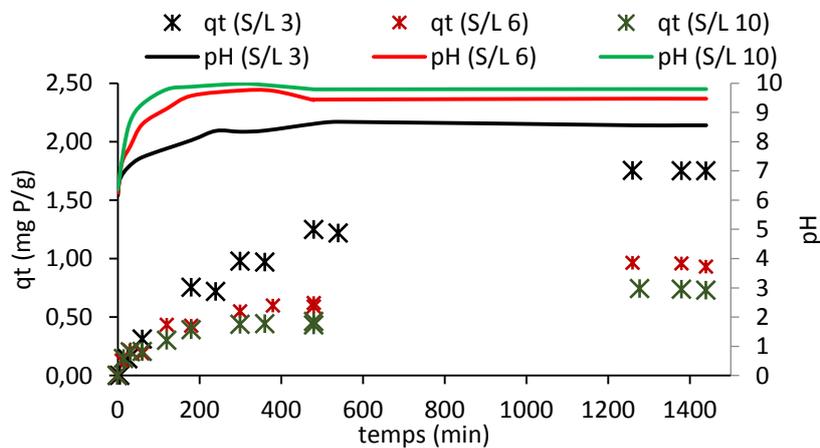


Figure 51 : Influence du rapport solide/liquide avec l'alumine

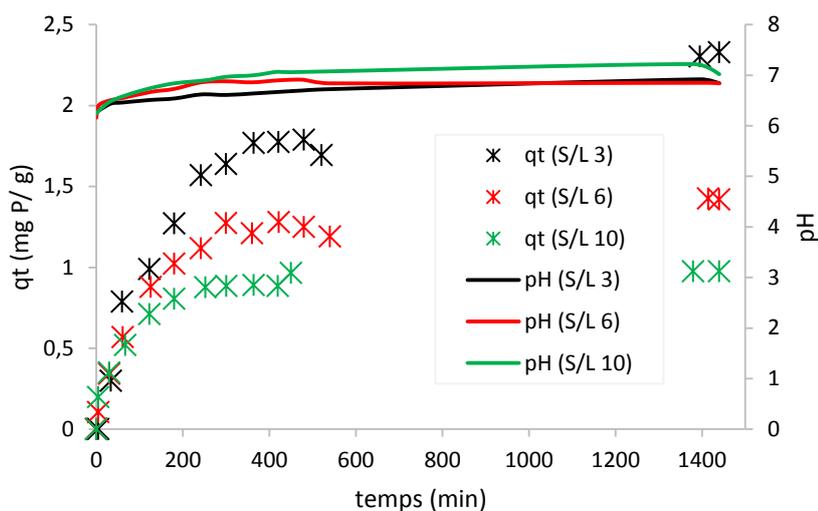


Figure 52 : Influence du rapport solide/liquide avec l'alumine dopée

Tableau 19 : Influence du rapport solide/liquide

Rapport solide/liquide	Vitesse d'adsorption (10^{-3} mg P/(g.min))	% P adsorbé 24h	pH 24h
Al pure			
3	4,9	50	8,6
6	3,8	62	9,8
10	2,3	73,3	10
Al-Fe			
3	9,9	76	7
6	8	96	6,9
10	5,7	100	6,9

I.4 Influence de la vitesse d'agitation

Cette étude a été effectuée avec 3 g de solide, 500 mL d'une solution de P à 15 mg/L, un rapport solide/liquide de 6, un pH initial de 6 et différentes vitesses d'agitation (100 tr/min, 200 tr/min et 300 tr/min). Cette concentration initiale en phosphore a été choisie car elle correspond à sa concentration maximale dans les eaux usées.

La Figure 53 montre que la vitesse d'agitation influe sur la quantité adsorbée à partir d'une vitesse de 300 tr/min. L'évolution du pH restant inchangée, cela montre que le mécanisme d'adsorption ne change pas. Pour l'alumine dopée la quantité adsorbée et l'évolution du pH sont identiques quelle que soit la vitesse d'agitation (Figure 54). Cette différence de comportement entre l'alumine et l'alumine dopée peut s'expliquer par la stabilité de l'alumine dopée à une vitesse de 300 tr/min alors que les particules d'alumine pure se brisent sous l'effet de l'agitation augmentant ainsi la surface de contact disponible avec le phosphore.

Des dissolutions partielles très faibles ont été observées au cours de ces expériences d'adsorption avec les alumines et correspondent à 0,2% du solide pour l'alumine pure et inférieures à 0,09% du solide pour l'alumine dopée.

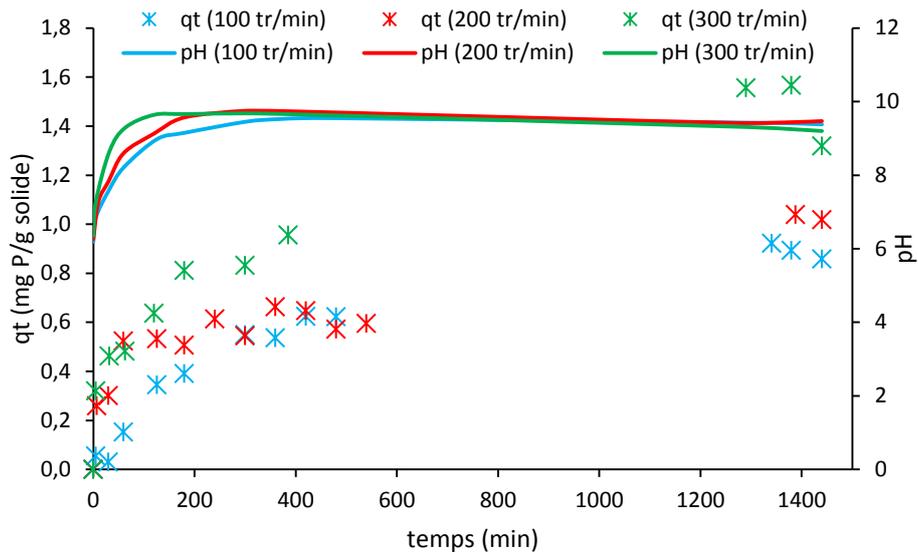


Figure 53 : Influence de la vitesse d'agitation avec l'alumine

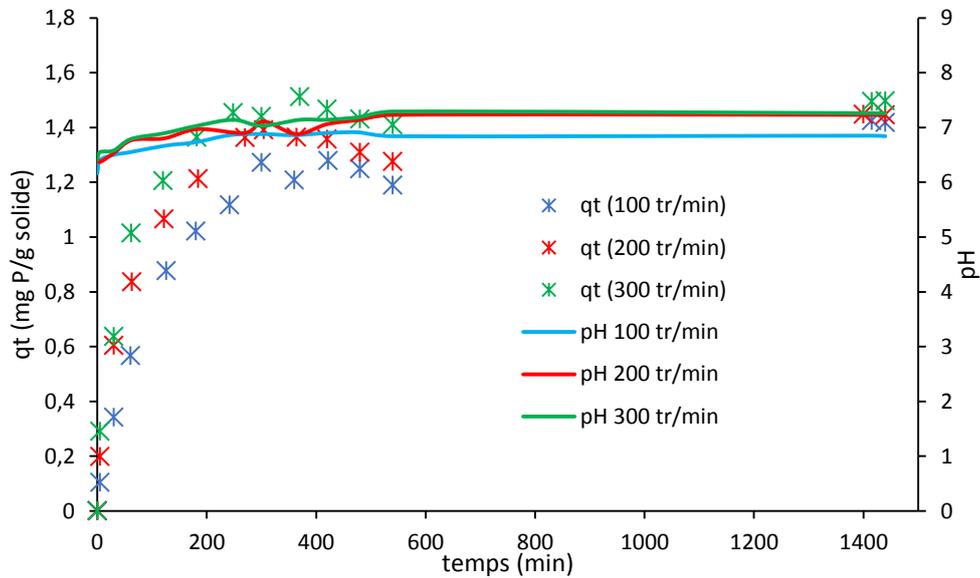


Figure 54 : Influence de la vitesse d'agitation avec l'alumine dopée

Pour la suite de l'étude, les expériences ont été réalisées avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min afin d'avoir une bonne homogénéisation de la suspension sans impacter les particules, une solution du phosphore est fixée à 15 mg P/L, un pH initial de 6 et un rapport solide/liquide de 6.

1.5 Influence de la taille des particules

Les alumines ont été broyées afin de voir l'influence de la taille des particules sur l'adsorption du phosphore. Les alumines broyées ont des diamètres moyens inférieurs (facteur 0,6) à ceux à ceux des alumines non broyées. La Figure 55 présente la distribution granulométrique des alumines broyées et non broyées et le Tableau 20 présente les propriétés physiques.

Les analyses de surfaces et de porosités montrent que le broyage affecte très peu la surface spécifique et la porosité des alumines. En effet, la surface spécifique augmente légèrement pour l'alumine (6,8%) et est négligeable pour l'alumine dopée (0,4%). La Figure 56 et la Figure 57 présentent les résultats de l'influence de la taille des particules sur l'adsorption du phosphore et montrent que la taille des particules n'a pas d'influence sur l'évolution du pH ce qui indique que le mécanisme d'adsorption ne change pas. Cependant la taille des particules améliore l'adsorption. En effet, les alumines broyées adsorbent plus de P (quantité de P adsorbé par gramme au bout de 24h, augmentation de 40%) que les alumines non-broyées. Les alumines broyées ont des vitesses d'adsorption plus importantes (facteur 3) que celles des alumines non-broyées (Tableau 21). Ceci s'explique par une augmentation de surface de contact disponible due au broyage (particules plus petites donc plus nombreuses pour une masse donnée). Les dissolutions partielles du solide observées restent très faibles (inférieures à 0,13% pour l'alumine pure et à 0,005% pour l'alumine dopée).

Tableau 20 : Propriétés physiques des alumines broyées et non broyées

	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	S(m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)
Al non broyée	776	1390	2460	268,5	0,10	14,1
Al broyée	13,3	585	1650	286,9	0,11	13,9
Al-Fe dopée non broyée	703	1240	2290	261,9	0,08	16,1
Al-Fe broyée	23,9	439	1010	264,1	0,07	14,7

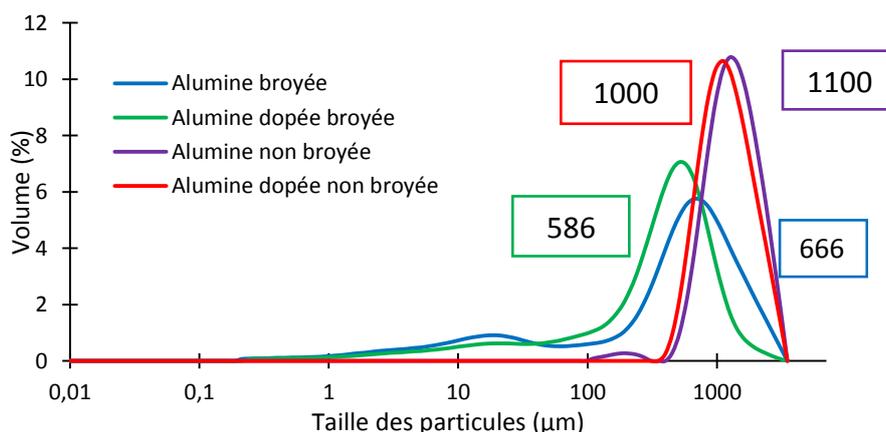


Figure 55 : Distribution granulométrique des alumines broyées et non broyées

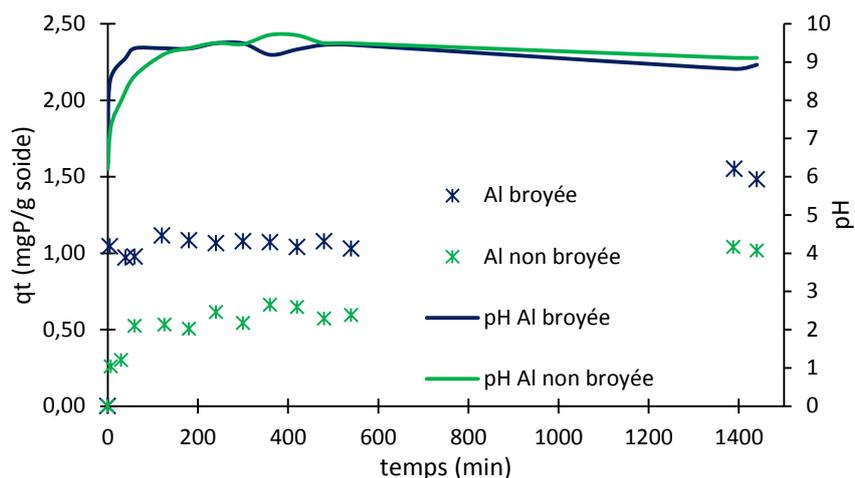


Figure 56 : Influence de la taille des particules avec l'alumine

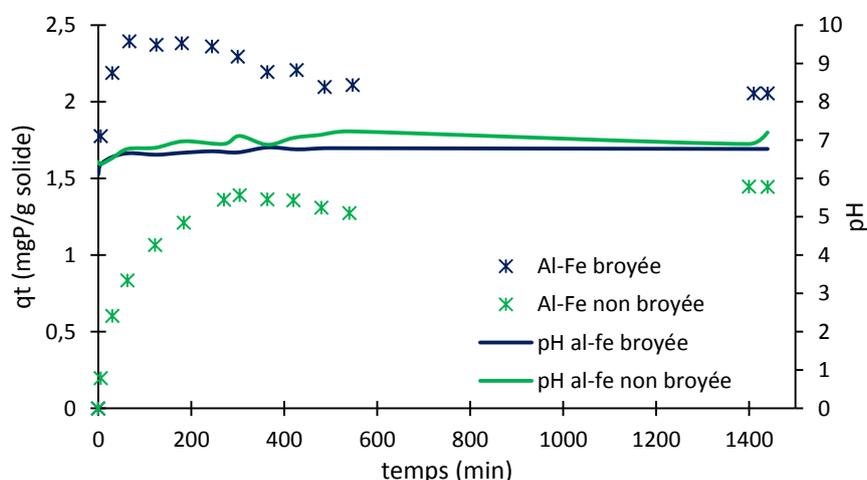


Figure 57 : Influence de la taille des particules avec l'alumine dopée

Tableau 21 : Comparaison des performances

	Vitesse d'adsorption (10^{-3} mg P/(g min))	% P adsorbé 24h	pH 24h
Al non broyée	7	65,2	9,5
Al broyée	18,3	100	9,2
Al-Fe non broyée	8,4	95,6	7
Al-Fe broyée	36	100	6,9

1.6 Influence de la composition d'effluent

L'étude de l'influence de la nature de l'effluent sur l'adsorption du phosphore a été réalisée avec une solution synthétique (ES) et une eau usée traitée (EUT) par filtre planté de roseaux à écoulement vertical. Ces expériences ont été réalisées avec 3 g d'adsorbant, une vitesse d'agitation 200 tr/min, un pH initial de 5,5 et concentration initiale en P de 9 mg/L pour l'eau

synthétique. Ces valeurs de pH et de concentration initiale en P ont été choisies compte tenu du pH et de la concentration initiale de l'EUT (Tableau 22).

Les résultats d'adsorption avec l'alumine montrent que la composition de l'effluent influence la quantité de phosphore adsorbé par gramme ainsi que sur la vitesse d'adsorption du P par l'alumine (Figure 58). L'adsorption est meilleure avec l'EUT qu'avec l'ES, 1 mgP/g avec EUT et 0,6 mgP/g avec ES. De même la vitesse d'adsorption avec l'EUT est supérieure (facteur 4,3) à celle avec l'ES. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par la présence de certains éléments (dont le calcium (Ca) et le magnésium (Mg)) dans les EUT qui sont reconnus pour interagir avec les ions phosphates à un pH 8 pour précipiter en $MgHPO_4$ et $CaHPO_4$ (Antelo et al., 2015; Johansson Westholm, 2006). Une diminution de la concentration de ces éléments a d'ailleurs été observée (Tableau 22). Cependant, comme le montre la Figure 58, le pH met environ 200 minutes pour atteindre une valeur de 8. Or, au bout de 200 min l'adsorption est déjà très avancée car la concentration résiduaire en P est d'environ 25% (1,5 mg/L à 180 min vs 9 mg/L la concentration initiale du P). L'évolution du qt (la quantité de phosphore adsorbée par gramme d'alumine) montre également que l'équilibre est atteint en 200 minutes. A un pH inférieur à 8 le phosphore est majoritairement sous forme de $H_2PO_4^-$, le comportement de l'alumine ici nous montre une très forte affinité avec $H_2PO_4^-$. La diminution du Ca et Mg observée serait liée à la matière organique contenue dans les eaux usées qui se serait adsorbée sur les alumines (valeurs de COT dans le Tableau 22). La matière organique est reconnue pour se lier à des métaux grâce à ses propriétés amphiphiles (possède à la fois des groupes hydrophobes et hydrophiles) (Van Den Berg, 1995).

L'évolution du pH pour les deux effluents montre une augmentation (de 5,5 à 8,2 pour l'effluent d'eau usée traitée alors que pour le pH de l'effluent synthétique passe de 5,8 à 9,5) et ensuite une stabilisation (Figure 58). L'augmentation s'explique par un échange d'ions hydroxyde à la surface de l'alumine avec les ions phosphate en solution.

Dans le cas de l'alumine dopée, la Figure 59 montre que la composition de l'effluent n'a pas d'impact sur le mécanisme d'adsorption du phosphore. La capacité d'adsorption, la vitesse d'adsorption, la cinétique d'adsorption et le pH final restent inchangés.

Tableau 22 : Caractéristiques chimiques de l'eau usée traitée avant et après adsorption

	t ₀	t _{24h}	
		Al pure	Al-Fe
pH	5,33 ± 0,02	8,2	6,8
Eléments/ions	C (mg/L)		
Al	0,3 ± 0,01	1,31	1,01
Ca	81,54 ± 4,47	54,49	80,27
Fe	0,15 ± 0,00	0,04	0,17
K	24,79 ± 0,89	24,71	24,75
Mg	18,28 ± 0,85	11,98	17,91
Na	67,16 ± 1,71	105	138,18
Ni	0,09 ± 0,01	0,09	0,09
P	8,59 ± 0,21	0	0
S	42,75 ± 0,98	25,28	260
Si	3,15 ± 0,07	0,24	1,26
Zn	0,14 ± 0,00	0,01	0,04
Cl ⁻	68,79 ± 0,17	68,81	68,61
NO ₃ ⁻	304,87 ± 0,65	325	320
SO ₄ ²⁻	72,71 ± 0,27	23,1	259
PO ₄ ³⁻	19,78 ± 0,11	0	0
COT	56,72 ± 2,43	39,81	28,84
Cl	12,25 ± 0,43	14	2,05
N _{tot}	61,69 ± 0,23	65	64

Avec : COT : carbone organique total ; Cl : carbone inorganique ; N_{tot} : azote total ; t₀ : avant adsorption ; t_{24h} : après adsorption

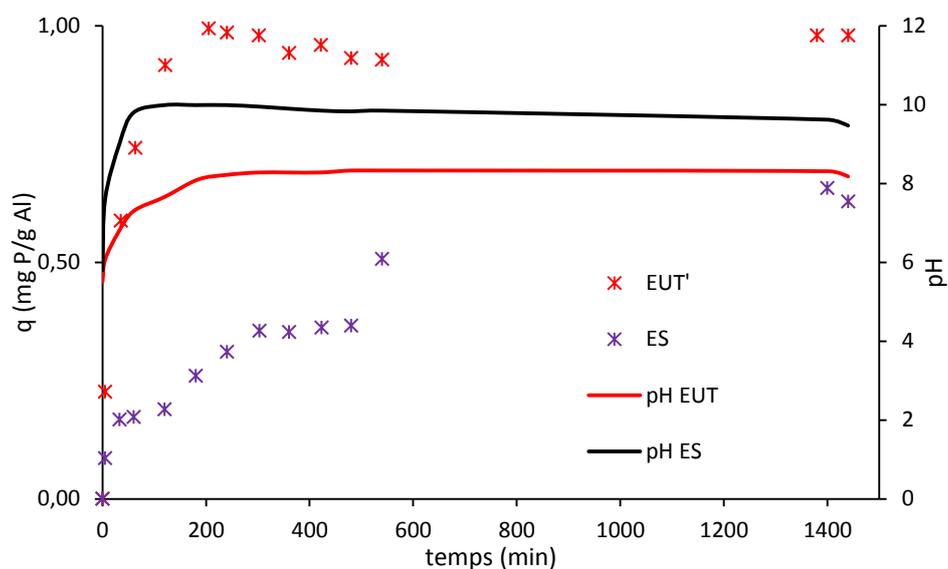


Figure 58 : Comparaison du comportement de l'alumine dans l'ES et l'EUT

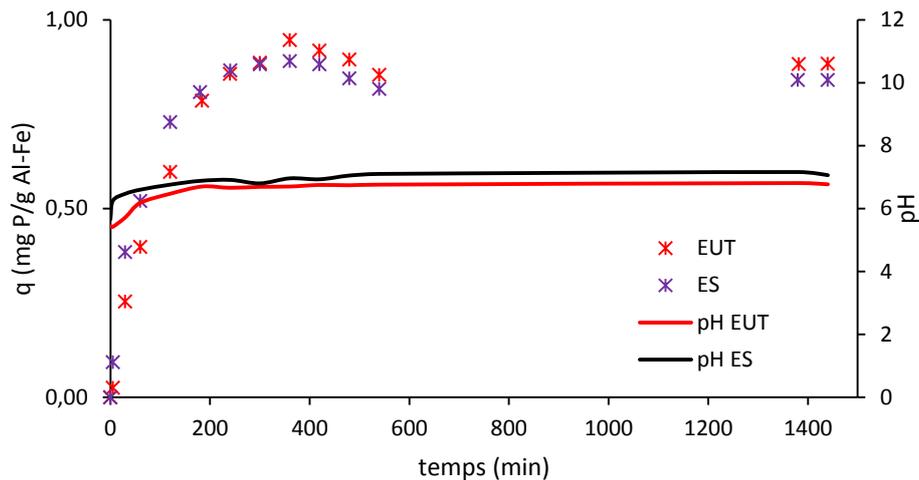


Figure 59 : Comparaison du comportement de l'alumine dopée dans l'ES et l'EUT

1.7 Modélisation cinétique et équilibre d'adsorption du P

Dans cette section la cinétique d'adsorption du phosphore, le temps caractéristique, les coefficients de diffusion et les équilibres aux interfaces solide-liquide ont été étudiés afin de déterminer : (i) la réversibilité ou l'irréversibilité des mécanismes impliqués dans l'adsorption, (ii) le temps de saturation des aluminés (iii) le mécanisme limitant l'adsorption et (iv) l'équilibre des isothermes d'adsorption.

1.7.1 Cinétique d'adsorption du phosphore

Des modélisations de la cinétique d'adsorption du phosphore ont été effectuées afin de d'identifier les mécanismes mis en jeu. Pour cela les modèles du premier ordre réversible (équation 30, Chapitre I) et du second ordre irréversible (équation 35, Chapitre I) ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Ces modélisations cinétiques ont été réalisées en fonction de la concentration initiale en phosphore, du rapport solide/liquide et de la composition de l'effluent.

La Figure 60 et la Figure 61 présentent les résultats obtenus pour une concentration initiale de 10 et 15 mg P/L. Les paramètres des modèles ayant permis ces modélisations sont présentés dans le Tableau 23. Ces paramètres ont été obtenus à partir des équations des droites linéaires des modèles du premier (équation 30, Chapitre I) et second ordre (équation 35, Chapitre I). La cinétique d'adsorption du phosphore par l'alumine est mieux décrite par le modèle du second ordre irréversible avec un coefficient de corrélation (r^2) de 0,94 indiquant une chimisorption. Pour l'alumine dopée, la cinétique est mieux décrite par le modèle du premier ordre réversible avec un r^2 de 0,99 indiquant la physisorption. La chimisorption implique des mécanismes irréversibles alors la physisorption implique des mécanismes réversibles.

La concentration initiale en P, le rapport solide/liquide et la composition de l'effluent ne modifient pas les mécanismes impliqués dans l'adsorption du phosphore par l'alumine et l'alumine dopée. Les résultats de ces modélisations sont présentés en Annexe 1 et montrent une chimisorption pour les expériences d'adsorption réalisées avec l'alumine et une physisorption pour les expériences réalisées avec les aluminés dopés.

Tableau 23 : Paramètres des modèles cinétiques

Al (rapport solide/liquide 10)					
[P] ₀ (mg/L)	5	10	15	20	25
k ₃ (1 ^{er} ordre réversible (min ⁻¹))	0,0027	0,0018	0,0024	0,0018	0,0034
r ² (1 ^{er} ordre réversible)	0,96	0,89	0,92	0,89	0,95
k ₄ (2 nd ordre irréversible (min ⁻¹ mg/L))	0,0011	0,0002	0,0123	0,00009	0,00006
r ² (2 nd ordre irréversible)	0,97	0,94	0,99	0,94	0,99
Al-Fe (rapport solide/liquide 10)					
[P] ₀ (mg/L)	5	10	15	20	25
k ₃ (1 ^{er} ordre réversible (min ⁻¹))	0,0124	0,0067	0,004	0,004	0,0038
r ² (1 ^{er} ordre réversible)	0,97	0,99	0,99	0,99	0,98
k ₄ (2 nd ordre irréversible (min ⁻¹ mg/L))	0,0115	0,0021	0,0006	0,0005	0,0003
r ² (2 nd ordre irréversible)	0,85	0,95	0,97	0,97	0,98

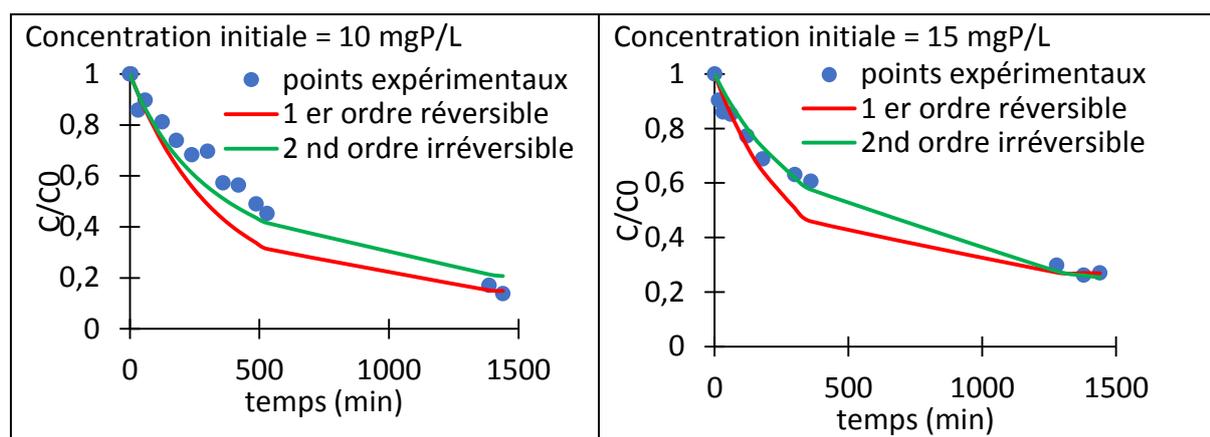


Figure 60 : Cinétique d'adsorption du phosphore par l'alumine

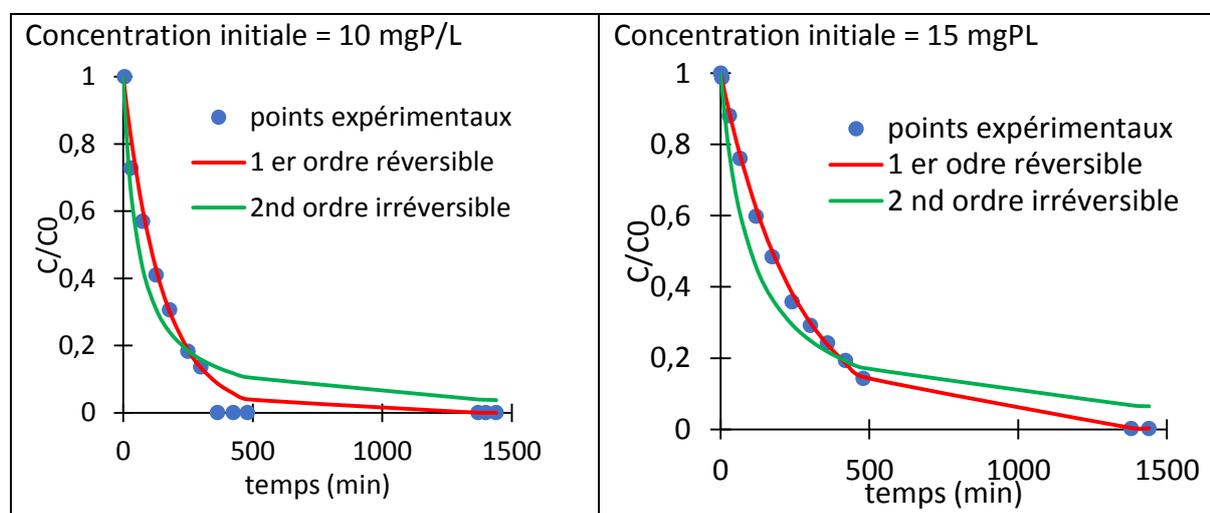


Figure 61 : Cinétique d'adsorption du phosphore par l'alumine dopée

1.7.2 Temps caractéristique

Le temps caractéristique a été calculé afin de prédire le temps de saturation des alumines. Le temps caractéristique a été déterminé selon l'équation 44 du chapitre I et dépend de la concentration initiale en phosphore, du coefficient de diffusivité effectif (D_e), de la porosité du matériau et de la concentration à l'équilibre (C_e). Les expériences d'adsorption en batch ont permis de déterminer les concentrations d'équilibre (C_e) en fonction de la concentration initiale en phosphore. Le coefficient de diffusivité effectif a été calculé à partir de l'équation 45, Chapitre I et il dépend des coefficients de diffusion moléculaire (D_m : équation 47, chapitre I) et de Knudsen (D_k : équation 46, chapitre I). Pour le calcul de ces coefficients, un taux de porosité ϵ de 0,3 et un facteur de tortuosité τ de 7,5 ont été choisis, ces différents coefficients sont présentés dans le Tableau 24. Le taux de porosité utilisé provient des documents de MAANEO/IPEN (Barthelet et al., 2018). Quant à la tortuosité, sa valeur a été choisie à partir des études de Villermaux, (1995) comme susmentionné dans le chapitre I. Le coefficient de diffusion de Knudsen est supérieur au coefficient de diffusion moléculaire indiquant que le phénomène de transfert de matière est gouverné par la diffusion de Knudsen (Ruthven, 1984).

Tableau 24 : Coefficients de diffusion du P

D_k (m ² /s)	D_m (m ² /s)	D_e (m ² /s)
$2,08.10^{-6}$	$2,52.10^{-9}$	$1,01.10^{-10}$

Le temps caractéristique renseigne sur le temps de saturation des alumines (Baillez et al., 2007). Il a été calculé en fonction de la concentration initiale en phosphore et les résultats sont présentés dans le Tableau 25. Ces résultats montrent que le temps de saturation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phosphore. L'alumine dopée sature plus vite que l'alumine pure mais pour une quantité adsorbée équivalente. Cela s'explique par le fait que l'alumine dopée a une vitesse d'adsorption beaucoup plus rapide que celle de l'alumine pure. Ainsi pour un temps donné, dans les conditions expérimentales testées, l'alumine dopée va adsorber plus de phosphore que l'alumine pure en un temps beaucoup plus court ce qui pourrait être intéressant car le temps est lié au coût énergétique.

Tableau 25 : Temps caractéristiques en fonction de la concentration initiale en P

C_0 (mg P/L)	C_e (mg P/L)	t_c (s)
Al pure		
5	0,1	154,8
10	1,2	1664,7
15	3,7	3045,7
20	4,5	2914,6
25	7,9	3976,5
Al-Fe		
5	0	0,3
10	0	0,6
15	0	1,2
20	0	2,3
25	0,6	244

I.7.3 Coefficient de diffusion

Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris (équation 36, Chapitre I) a été appliqué pour déterminer le mécanisme limitant l'adsorption du phosphore. La diffusion interne et la diffusion externe sont des mécanismes qui peuvent limiter l'adsorption. L'application du modèle de Weber et Morris a permis de tracer q_t en fonction de $t^{0,5}$. La Figure 62 et Figure 63 montrent deux droites linéaires (la première droite linéaire à $t^{0,5} < 20 \text{ min}^{0,5}$ et la deuxième droite linéaire à $t^{0,5} > 20 \text{ min}^{0,5}$) qui se distinguent par leurs pentes. Ces 2 droites linéaires indiquent que l'adsorption du phosphore passe par deux étapes (Chen et al., 2016). La première pente ($t^{0,5} < 20 \text{ min}^{0,5}$) correspond au coefficient de diffusion externe (K_1) tandis que la deuxième ($t^{0,5} > 20 \text{ min}^{0,5}$) correspond au coefficient de diffusion intra-particulaire (K_2) qui selon la littérature peut être assimilé à la diffusion interne (Almasri et al., 2019). Les équations des droites montrent la présence d'une résistance qui est reflétée par des ordonnées à l'origine non nulles. Une comparaison des coefficients de diffusion montre que le coefficient de diffusion externe est supérieur au coefficient de diffusion interne (Tableau 26). Cela indique que la diffusion externe est plus rapide que la diffusion interne. La diffusion interne est donc l'étape lente, représente l'étape cinétiquement limitante de l'adsorption du phosphore par les alumines (Almasri et al., 2019).

L'alumine pure et l'alumine dopée ont respectivement des diamètres de pores de 14,1 nm et 16,1 nm (Tableau 8, chapitre II). Les molécules de P ont un diamètre de 0,36 nm (Moldoveanu and David, 2013) ce qui est inférieur à la taille des pores des alumines. La limitation cinétique provient donc essentiellement de la diffusion moléculaire assimilée au coefficient de diffusion effectif (D_e) dans la porosité. Si on assimile le coefficient de diffusion moléculaire (D_m) à la diffusion dans le film liquide et D_e à la diffusion interne, il apparaît alors que le mécanisme limitant est la diffusion interne car cette dernière est inférieure au coefficient de diffusion moléculaire (D_m). Le Tableau 26 présente les différents coefficients de diffusion interne et externe qui augmentent lorsque la concentration initiale en phosphore augmente. Cela s'explique par un gradient de concentration élevé en début d'adsorption qui représente une force motrice importante pour le transfert du phosphate de la solution à la surface de l'adsorbant. Dans le cas de l'alumine dopée, pour des faibles concentrations initiales en P ($< 15 \text{ mg/L}$) on peut observer que la deuxième droite linéaire est un plateau d'équilibre avec une pente nulle suggérant un coefficient de diffusion interne nul. Ceci est dû à une concentration résiduaire de P en solution quasiment nulle à ($t^{0,5} > 20 \text{ min}^{0,5}$, Figure 63). Ce n'est qu'à partir d'une concentration initiale en P de 15 mg/L que ce coefficient devient non nul (Tableau 26) car l'adsorption met plus de temps pour atteindre l'équilibre à partir de 15 mgP/L. Lorsque la présence d'un plateau d'équilibre n'est pas clairement observé, cela suggère que l'adsorption opère par diffusion et l'équilibre d'adsorption n'est pas encore atteint ($t^{0,5} > 20 \text{ min}^{0,5}$, Figure 62).

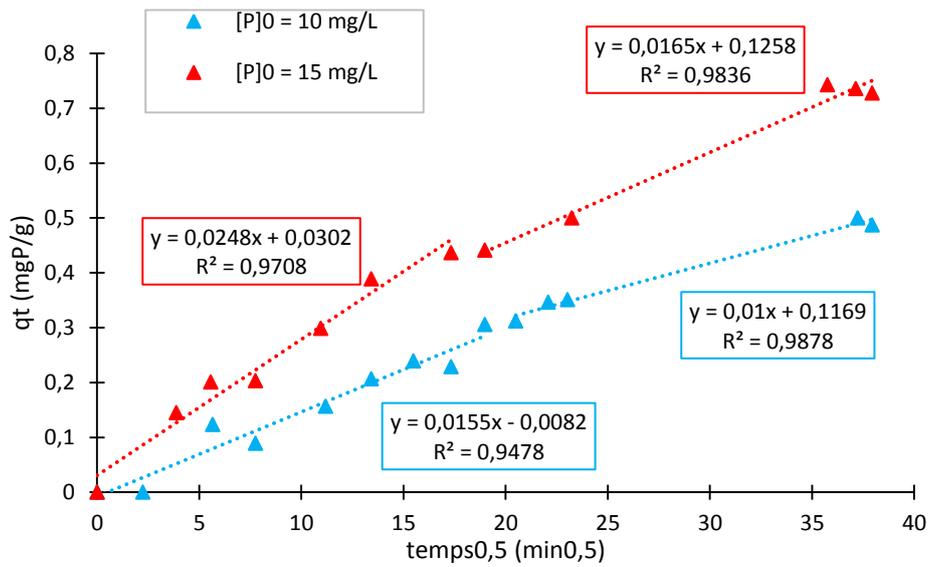


Figure 62 : Courbes de Morris et Webber par l'alumine à différentes concentrations en P

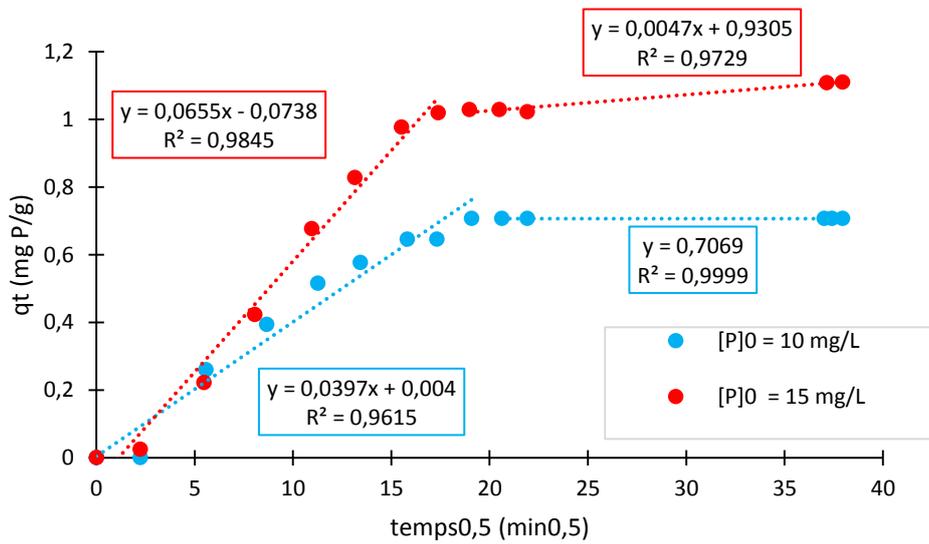


Figure 63 : Courbes de Morris par l'alumine dopée à différentes concentrations en P

Tableau 26 : Coefficient de diffusion intra-particulaire

[P] ₀ (mg/L)	K ₁ (10 ⁻² mg P/ g min ^{0,5})	K ₂ (10 ⁻² mg P/ g min ^{0,5})
Al pure		
5	1,1	0,3
10	1,6	1,1
15	2,5	1,7
20	2,6	1,7
25	3,1	1,9
Al-Fe		
5	2,9	0
10	4	0
15	6,6	0,5
20	7,7	0,5
25	9,5	0,4

Avec :

K₁ : coefficient de diffusion externe est la pente des droites présentées à t^{0,5} < 20 min^{0,5}.

K₂ : coefficient de diffusion interne est la pente des droites présentées à t^{0,5} > 20 min^{0,5}.

1.7.4 Equilibre aux interfaces solide-liquide

Ces études ont été menées avec 500 mL d'une solution de phosphore à une concentration initiale de P variant entre 5 et 25 mg/L, un pH initial de 6, une vitesse d'agitation de 100 tr/min et 5 g d'adsorbant (alumine) soit un rapport solide/liquide de 10.

Le modèle de Langmuir (équation 16, Chapitre I), Freundlich (équation 19, chapitre I) et celui de Freundlich Langmuir (équation 21, chapitre I) ont été confrontés aux résultats expérimentaux. La Figure 64 présente les résultats de cette modélisation obtenue pour l'alumine pure. Le Tableau 27 présente les résultats obtenus pour les différents paramètres de chacun des modèles.

La Figure 64 montre que le modèle de Freundlich est le modèle qui décrit le mieux le comportement isotherme d'adsorption du phosphore par l'alumine avec un coefficient de corrélation (r²) de 0,98 (Tableau 27). Cela indique que l'adsorption du phosphore par l'alumine est hétérogène et que les molécules de phosphore adsorbé peuvent interagir entre elles. En effet, le modèle de Freundlich met est basée sur les hypothèses prenant en compte les possibles interactions entre les molécules adsorbées et l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant (l'adsorption du P se fait sur plusieurs couches). La constante n_F de Freundlich de l'alumine est supérieure à 1, cela confirme l'affinité entre l'affinité entre les alumines et le phosphore.

Tableau 27 : Paramètres des trois modèles d'équilibre d'adsorption du P par l'alumine

Langmuir	Freundlich	Freundlich-Langmuir
K _L = 9,8 L/mg P q _m = 0,73 mg P/g Al R _L = 6,7.10 ⁻³ r ² = 0,91	$K_F = 0,52 \text{ mg}^{1-\frac{1}{n_F}} \text{ P L}^{\frac{1}{n_F}}/\text{g Al}$ n _F = 3,95 r ² = 0,98	$K_{FL} = 2,06 \text{ mg}^{1-\frac{1}{n_{LF}}} \text{ P. L}^{\frac{1}{n_{LF}}}/\text{g Al}$ n _{FL} = 1,32 Q ₀ = 0,95 mg P/g Al r ² = 0,78

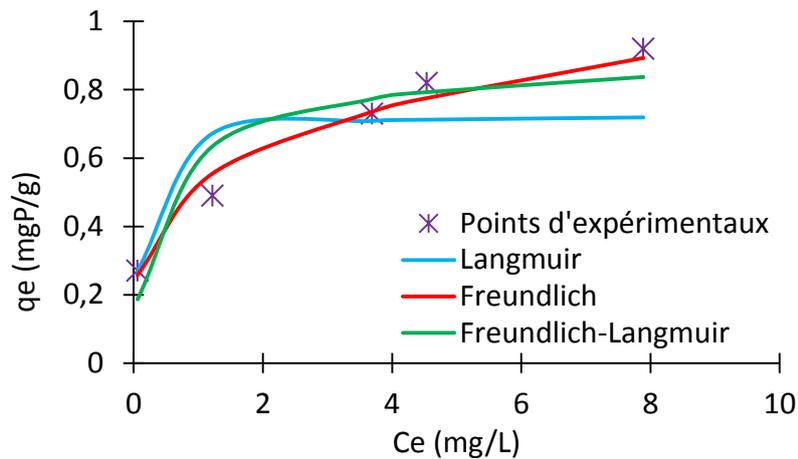


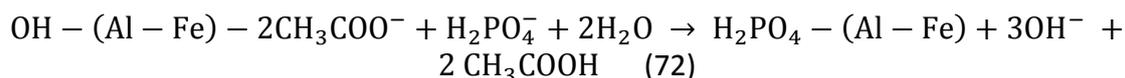
Figure 64 : Isotherme d'adsorption pour l'alumine

1.8 Adsorption avec les alumines imprégnées

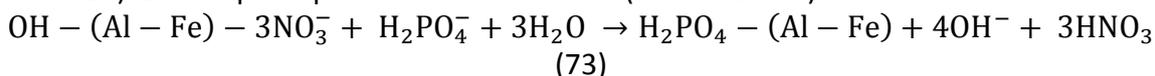
La capacité d'adsorption des alumines imprégnées à sec au laboratoire a également été déterminée. Ces expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes : 3 g de solide, vitesse d'agitation de 200 tr/min, 500 mL d'une solution de phosphore à une concentration initiale de 15 mg/L, rapport solide/liquide = 6 et $\text{pH}_{\text{initial}} = 6$. Ces expériences ont permis d'étudier le rôle du fer et de comprendre les comportements des Al-Fe non calcinées et les Al-Fe calcinées sur l'adsorption du phosphore.

1.8.1 Comportement des alumines dopées non calcinées

Les comportements des Al-Fe non calcinées ont été étudiés à différentes concentrations en fer afin de déterminer le rôle des anions (acétate (CH_3COO^-), nitrate (NO_3^-)) issus du produit ferreux dans l'adsorption du P. La Figure 65 présente les résultats des expériences d'adsorption réalisées avec l'alumine dopée avec de l'acétate de fer ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Fe}$) non calcinées. La quantité de phosphore adsorbé augmente lorsque la concentration en fer augmente car l'acétate (CH_3COO^-) augmente. La dissolution de l'acétate a été observée au cours de ces expériences d'adsorption et se reflète à travers les bilans sur le carbone organique total (COT) avant et après adsorption (Figure 66). Les ions acétates baissent le pH des solutions vers un pH où se trouve une spéciation du P (H_2PO_4^-) ayant une forte affinité avec l'Al-Fe. A une concentration de 0,5% Fe, l'évolution du pH montre une augmentation (6 à 8) qui s'explique par des échanges d'ions hydroxyde à la surface de l'Al-Fe avec des ions phosphates en solution (Figure 65). A une concentration en fer de 1%, le pH reste stable et quasiment égal au pH initial de l'adsorption (6). Cela s'explique par des échanges d'ions hydroxyde de quantité quasiment égale à la quantité des ions acétate dissoute. A partir de 2% en fer, le pH diminue et reste stable autour de 4, une valeur inférieure au pH initial 6. Cela s'explique par des échanges d'ions hydroxyde de quantité inférieure à celle des ions acétates dissous. L'équation ci-dessous peut être proposée pour l'adsorption du P par l'Al-Fe non calcinée (acétate de fer) :



De même la vitesse d'adsorption augmente quand la concentration en acétate augmente (Tableau 28). A partir d'une concentration supérieure ou égale à 1%, on peut voir que l'équilibre est atteint (même vitesse d'adsorption et même quantité de P adsorbé). Cet équilibre s'explique par le fait qu'à partir de 1% en fer, le pH des solutions se stabilise entre 6 et 4 et contiennent majoritairement du P sous forme de H_2PO_4^- (98%). Des tendances similaires ont été observées pour l'Al-Fe dopée au nitrate de fer et non calcinées (Figure 67, Tableau 28). L'adsorption par l'Al-Fe non calcinée (nitrate de fer) s'écrit :



Les dissolutions des ions nitrates améliorant l'adsorption du P sont présentées sur la Figure 113 en Annexe 2. Les modélisations des cinétiques d'adsorption du P par ces Al-Fe non calcinées (acétate de fer et nitrate de fer) indiquent des mécanismes d'adsorption réversibles (Annexe 2 : Figure 108 et Figure 109).

Ces comportements de l'Al-Fe non calcinée avec du nitrate de fer et de l'acétate de fer sont différents de celui de l'alumine pure (Figure 68). Les Al-Fe non calcinée adsorbent mieux à une vitesse d'adsorption supérieure (jusqu'à un facteur 4) à celle de l'alumine. L'évolution du pH de l'alumine pure tend vers un pH où le phosphore est sous la forme de HPO_4^{2-} (pH 10) alors que l'évolution du pH des Al-Fe non calcinées tend vers un pH où le phosphore est majoritairement sous la forme de H_2PO_4^- .

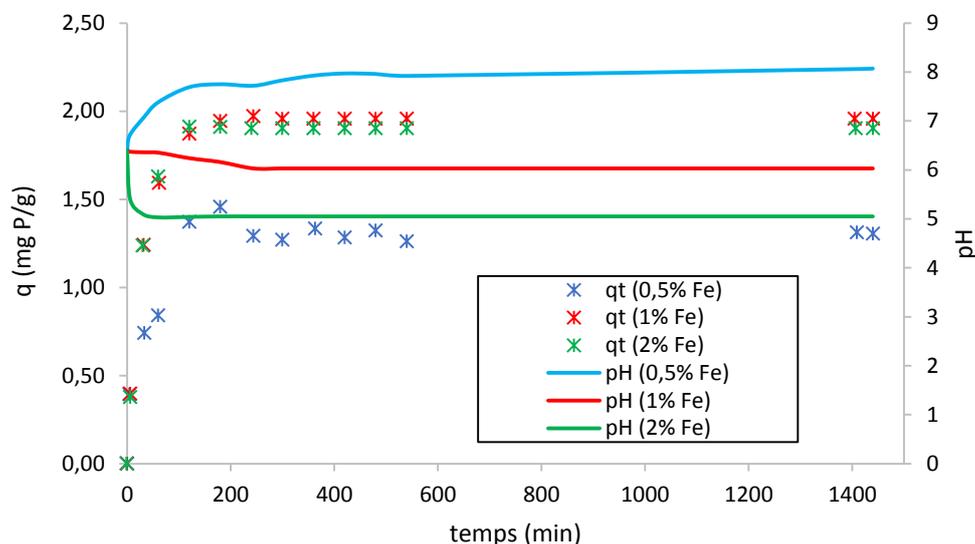


Figure 65 : Adsorption avec Al-Fe non calcinée (acétate de fer)

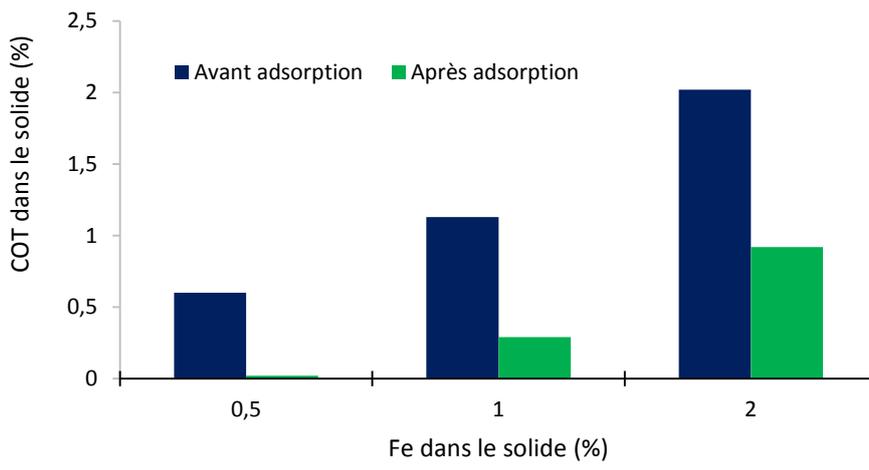


Figure 66 : COT de l'alumine dopée avec acétate de fer

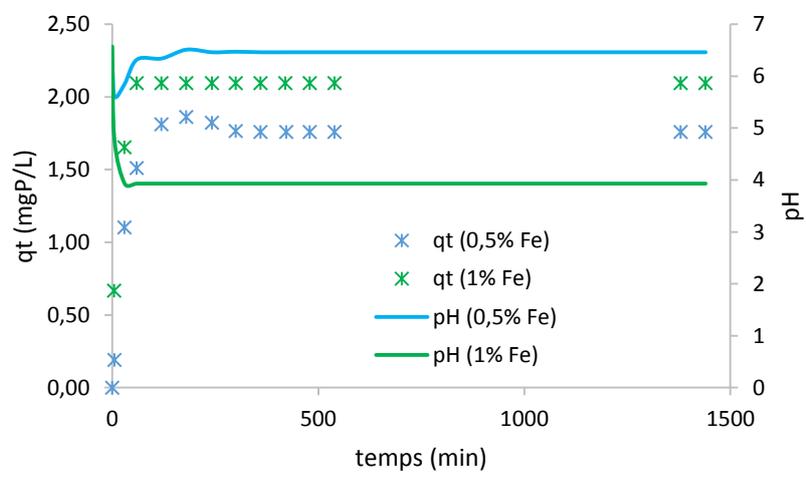


Figure 67 : adsorption avec Al-Fe non calcinée (nitrate de fer)

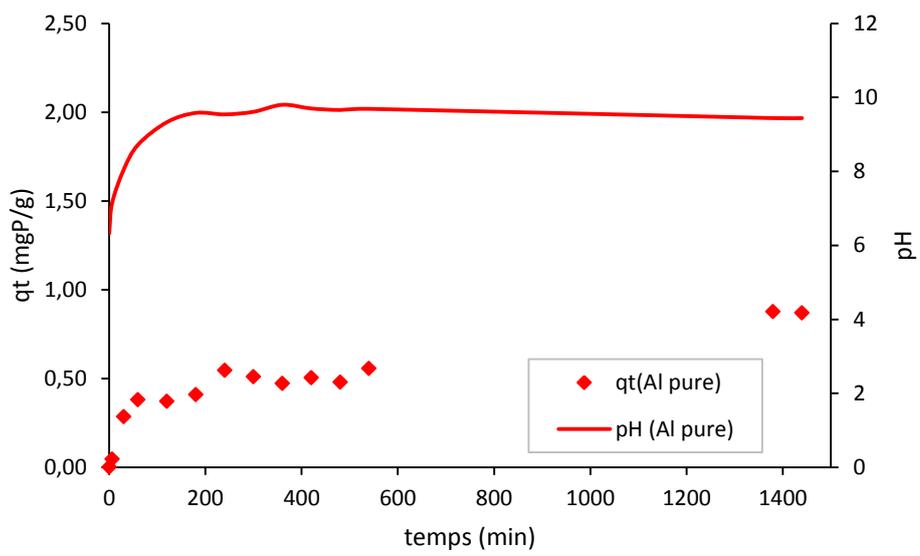


Figure 68 : Adsorption du P par l'alumine pure

Tableau 28 : Vitesse d'adsorption des Al-Fe non calcinées

Al-Fe	% Fe	Q _{24h} (mgP/g)	Vitesse d'adsorption (10 ⁻³ mg P/ (g.min))	pH _{24h}
Al pure (MAANEO)	0	0,9	7	9,5
Al dopée (MAANEO)	3	1,7	8,4	7
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe non calcinée)	0,5	1,3	16,3	8
	1	2	28,7	6
	2	1,9	30,2	5
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe non calcinée)	0,5	1,8	27,5	6,6
	1	2,1	39,5	4

1.8.2 Comportement des alumines imprégnées calcinées

La Figure 69 présente les résultats des expériences d'adsorption réalisées avec l'alumine dopée avec du nitrate de fer calcinée. Ces résultats montrent que la quantité de P adsorbé et la vitesse d'adsorption restent inchangées pour toutes les concentrations en fer testées (Tableau 29). De même, l'évolution du pH au cours du temps est la même pour toutes les concentrations en fer testés comme on peut le voir sur la Figure 69. Ces résultats montrent que la concentration en fer n'améliore pas l'adsorption du P contrairement à celle de l'Al-Fe non calcinée (nitrate de fer). Des tendances similaires ont été observées avec l'alumine dopée avec de l'acétate de fer calcinée (Annexe 2, Figure 114). Ces comportements de l'Al-Fe calcinée du nitrate de fer et de l'acétate de fer sont similaires au comportement de l'alumine pure (Figure 68) vis-à-vis de l'adsorption du phosphore. Les modélisations des cinétiques d'adsorption du P par ces Al-Fe calcinées impliquent des mécanismes irréversibles (Figure 110 et Figure 111 en Annexe 2). Ces Al-Fe calcinées (nitrate de fer et d'acétate de fer) ne présentent pas des ions nitrate et des ions acétate qui pourraient baisser le pH de la solution lors de l'adsorption. En effet, la calcination à 450°C des alumines dopées entraîne la décomposition des ions nitrates et des ions acétate (cf paragraphe III.4.2 du Chapitre II). La réaction d'adsorption similaire à celle de l'alumine pure peut être proposée selon l'équation ci-dessous :



L'Al-Fe calcinée au sulfate de fer montre un comportement différent par rapport aux autres Al-Fe calcinées (nitrate et acétate de fer) car l'Al-Fe calcinée (sulfate de fer) contient des ions sulfate. La décomposition des ions sulfate n'a lieu qu'à partir de 800°C. La Figure 70 et la Figure 71 présentent les résultats des expériences d'adsorption réalisées avec l'Al-Fe calcinée du sulfate de fer (FeSO₄) à 450°C. Les expériences ont été réalisées à différentes concentrations en fer (0,5 à 5% massique) afin d'évaluer son comportement dans l'adsorption du phosphore. La quantité de phosphore adsorbée augmente lorsque la concentration en fer augmente pour des concentrations en fer inférieures ou égale à 3%. De même la vitesse d'adsorption augmente quand la concentration en fer augmente car la concentration en sulfate augmente (Tableau 29). A partir d'une concentration supérieure à 3% en fer, l'équilibre est atteint et la quantité de phosphore adsorbé, de même que la vitesse d'adsorption ne changent pas. L'évolution du pH montre une augmentation pour des concentrations en fer inférieures ou égale à 2%. Cela s'explique par des échanges d'ions hydroxyde à la surface de l'Al-Fe avec des ions phosphate en solution. A une concentration en fer de 3%, le pH reste stable et quasiment égal au pH initial de l'adsorption (Figure 70).

Cela s'explique par des échanges d'ions hydroxydes de quantité quasiment égale à la quantité des ions sulfates dissoute. En effet, au cours de ces adsorptions, une dissolution des ions sulfate provenant de l'alumine dopée a été observée à travers le dosage du soufre total à l'ICP-AES.

A partir de 4% en fer, le pH diminue et reste stable autour de 4, une valeur inférieure au pH initial 6 (Figure 71). Cela s'explique par des échanges d'ions hydroxydes de quantité inférieure à celle des ions sulfates dissous. Ces ions dissous forment de l'acide sulfurique par déprotonation des molécules d'eau. L'équation d'adsorption du P par l'Al-Fe calcinée (sulfate de fer) est la même que celle de l'Al-Fe de MAANEO (équation 70). La modélisation des cinétiques d'adsorption du P par ces Al-Fe calcinées (sulfate de fer) indique que le mécanisme d'adsorption est réversible (Annexe 2, Figure 112).

De part, les résultats obtenus avec l'alumine dopée avec du nitrate de fer, on peut dire que le fer n'améliore pas l'adsorption car la spéciation du fer (Fe III) est la même pour les Al-Fe calcinées de sulfate de fer et de nitrate de fer. De plus, les alumines dopées calcinées ont des surfaces spécifiques et des porosités assez proches (Tableau 15, chapitre II). Contrairement à la littérature qui rapporte l'utilisation du dopage des matériaux avec du fer pour améliorer l'adsorption du P (Almasri et al., 2019; Guaya et al., 2021), les comportements observés dans ces conditions expérimentales montrent que le fer n'améliore pas l'adsorption du P. Cela s'explique par plusieurs faits :

- (i) le dopage n'a pas été réalisé avec le même type de fer ; par exemple l'étude de Almasri et al, (2019) a été réalisée avec de l'aluminosilicate dopée avec du chlorure ferrique (FeCl_3) calcinée à 400°C (1% Fe) ;
- (ii) l'absence de l'étape de calcination (le matériau est tout simplement dopée et séchée à 100°C) ; l'étude de Guayna et al, (2021) a été réalisée avec de l'argile dopée avec du sulfate de fer non calcinée (28% Fe) ;
- (iii) ces études n'ont pas modifié la concentration en fer et le produit ferreux.

L'amélioration de l'adsorption observée dans le cas de l'alumine dopée avec du sulfate de fer calcinée est liée à la dissolution des ions sulfates qui tendent à baisser le pH lors de l'adsorption. Plus le pH tend vers 6 plus l'adsorption est améliorée, cela indique que l'alumine a une plus forte affinité avec le H_2PO_4^- . En effet, à un pH en dessous de 8 jusqu'à 4 le P est majoritairement sous forme de H_2PO_4^- .

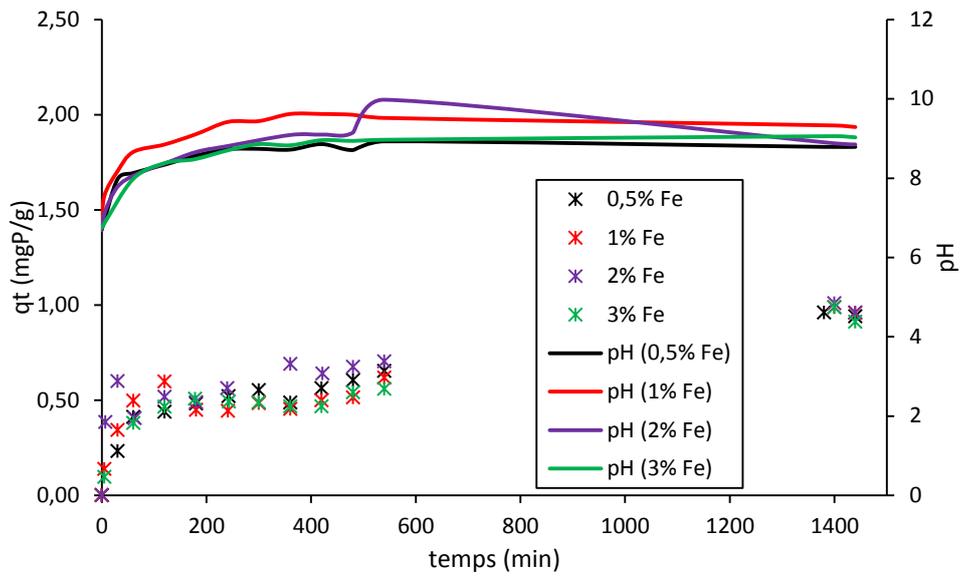


Figure 69 : Influence de la concentration en nitrate de fer (calcinée à 450 °C)

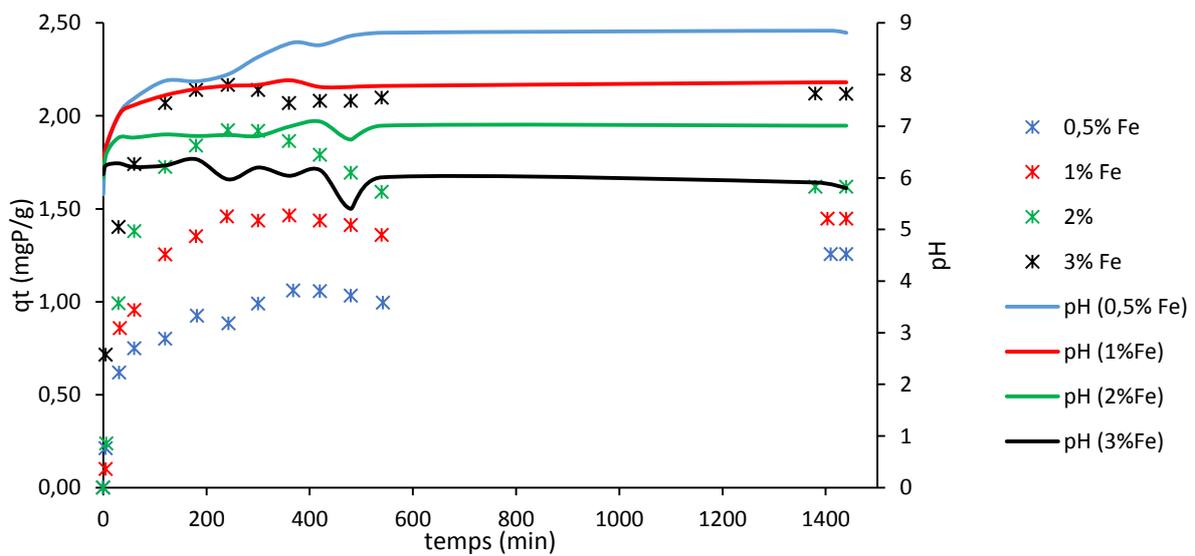


Figure 70 : Influence de la concentration en sulfate de fer (calcinée à 450 °C)

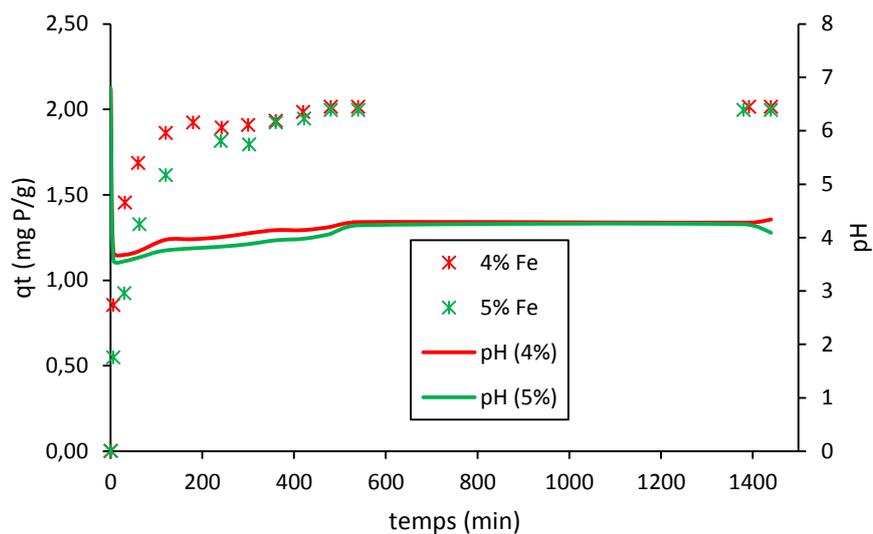


Figure 71 : Influence de la concentration en sulfate de fer (calcinée à 450 °C)

Tableau 29 : Vitesse d'adsorption des Al-Fe calcinées

Adsorbants	% Fe	q (mgP/g)	Vitesse d'adsorption (10^{-3} mg P/ (g.min))	pH _{final}
FeSO ₄ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	1,3	14,2	8,8
	1	1,5	18,2	7,9
	2	1,6	25,1	7
	3	2,1	33,2	5,9
	4	2	32,9	4
	5	2	28	4
Fe(NO ₃) ₃ (Al-Fe calcinée à 450 °C)	0,5	0,9	7	9
	1	1	9	9,7
	2	1	9	8,8
	3	0,9	6,4	9
C ₄ H ₆ O ₄ Fe (Al-Fe calcinée à 450°C)	2	0,8	8	8,3

II. Adsorption en colonne

Les expériences d'adsorption en colonne (lit fixe) ont été réalisées sur 3 hauteurs de lit d'alumine (5 cm, 7,5 cm et 10 cm) afin d'étudier l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du phosphore.

II.1 Influence de la hauteur du lit

Les colonnes ont été alimentées avec une solution de P à un débit de 60 L/h, une concentration initiale de 10 mg P/L et un pH initial de 6. La solution de phosphore a été préparée à partir d'une eau déminéralisée. Le suivi des concentrations en sortie de colonne

a permis de tracer les courbes de percée qui permettent de suivre la dynamique d'adsorption, le temps de percée et le temps de saturation. La capacité d'adsorption du P a été calculée à partir de l'équation 48, Chapitre I. La Figure 72 et le Tableau 30 présentent la performance d'adsorption du P par l'alumine en fonction des différentes hauteurs de lit. Le temps de percée (t_p) augmente lorsque la hauteur de lit augmente (78 à 256 minutes respectivement pour les hauteurs de 5 cm à 10 cm). Cela s'explique par un temps de séjour plus long lorsque la hauteur de lit augmente. De même, le temps de saturation augmente d'un facteur 2 (2350 à 5350 minutes) lorsqu'on double la hauteur de lit (5 à 10 cm). Le temps de saturation est proportionnel à l'augmentation de la hauteur de lit d'alumine. La capacité d'adsorption du P a également augmenté avec l'augmentation de la hauteur de lit (16,7 à 21,3 mg P/g pour les hauteurs respectives de 5 et 10 cm (Tableau 30)). L'augmentation de la hauteur de lit a permis d'augmenter le nombre total de sites actifs et le temps de séjour du P, permettant ainsi au P d'être adsorbé sur l'alumine de manière plus efficace (Nguyen et al., 2015). Cependant, l'augmentation de la capacité d'adsorption n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la hauteur du lit. Lorsqu'on double la hauteur de lit (5 à 10 cm), la capacité d'adsorption n'augmente que de 27%. Ainsi, il y a moins d'intérêt de faire des traitements du phosphore à des hauteurs de 7,5 et 10 cm car leurs capacités d'adsorption sont assez proches de celle de la hauteur de 5 cm pour des masses d'alumine plus importantes (647 g, 961,5 g et 1285 g respectivement pour les hauteurs de 5 cm, 7,5 cm et 10 cm).

Les hauteurs de 7,5 et 10 cm ne doivent être privilégiées que pour des objectifs de maintien de faible concentration en P (< 2 mgP/L) en sortie de colonne sur une durée supérieure à 100 minutes, comme nous l'avons vu le temps de percée et le temps de saturation augmentent proportionnellement avec la hauteur de lit.

La Figure 73 présente l'évolution du pH à la sortie du lit de particules et l'évolution de la quantité de P adsorbé par gramme de solide en fonction du temps et peut être séparé en deux zones : une zone en dessous de 1200 min et une zone au-delà de 1200 min.

En dessous de 1200 minutes, un pH en sortie de 10 ce qui est dû à deux phénomènes parallèles : un échange d'ions hydroxyde à la surface de l'alumine et les ions phosphates en solution (équation 69) et un passage du sodium en solution (Figure 75). Afin de respecter la norme de pH rejet des eaux usées traitées, il est nécessaire d'inclure une étape de rinçage de l'alumine après synthèse afin d'éliminer les impuretés liées au sodium.

Le pH en sortie reste ensuite autour de 8, ce qui est supérieur au pH en entrée (6) de la colonne. Cette valeur plus élevée que le pH d'entrée peut s'expliquer par un échange d'ions hydroxyde à la surface de l'alumine et d'ions phosphates en solution (équation 69). Le pH se stabilise à partir de 1200 minutes dû à la saturation de la surface de l'alumine. De même, l'évolution de la quantité de P adsorbée par gramme montre une augmentation plus rapide pendant les 1200 premières minutes qui correspond à un temps où le pH en sortie de la colonne est supérieur au pH en entrée. De nombreux sites actifs disponibles (groupes hydroxyles à la surface de l'alumine) et une diffusion externe rapide (entraînée par le gradient de concentration entre l'interface liquide/solide) sont à l'origine de cette adsorption rapide (Wang et al., 2016). A partir de 1200 min, l'évolution de la quantité de P adsorbée montre un ralentissement qui se traduit par un changement de pente (Figure 73). Ceci est dû à la diminution des sites actifs disponibles entraînant moins d'échanges à la surface d'alumine et une diffusion moléculaire du phosphore lente. Des tendances similaires pour l'évolution du pH en sortie et de la quantité de phosphore adsorbée par gramme, ont été observées pour les autres hauteurs (Annexe 3, Figure 116 et la Figure 117).

Les concentrations en sortie du Na et de Al ont été suivies et les résultats sont présentés sur la Figure 74 et la Figure 75. Les figures montrent un passage en solution du sodium et de l'aluminium pour un temps inférieur à 1200 min. Après 1200 minutes, ces dissolutions n'ont pas été observées.

Les différents phénomènes observés en dessous de 1200 min sont résumés sur le schéma de la Figure 76 et la Figure 77 présente le phénomène de diffusion du P qui opère à un temps supérieur à 1200 min.

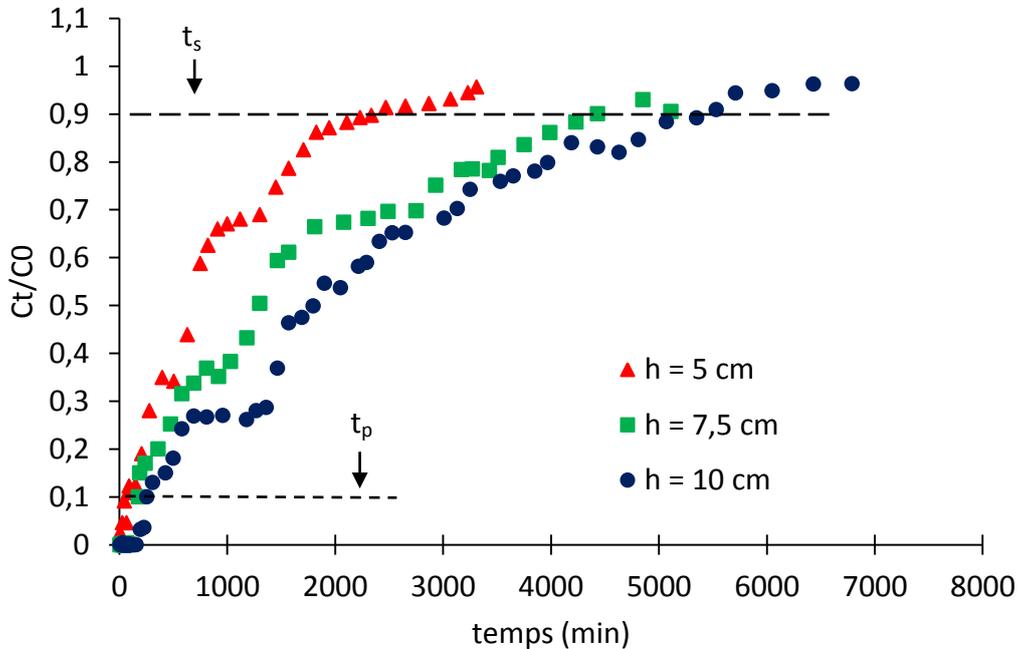


Figure 72 : Courbes de percée des différentes hauteurs de lit

Avec : t_p : temps de percée (min) ; t_s : temps de saturation (min)

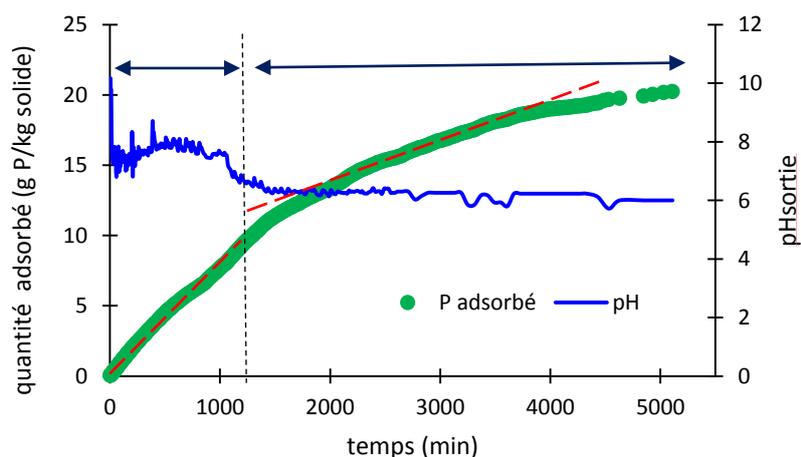


Figure 73 : Evolution de la quantité de P adsorbé et du pH_{sortie} de la colonne ($H = 7,5$ cm)

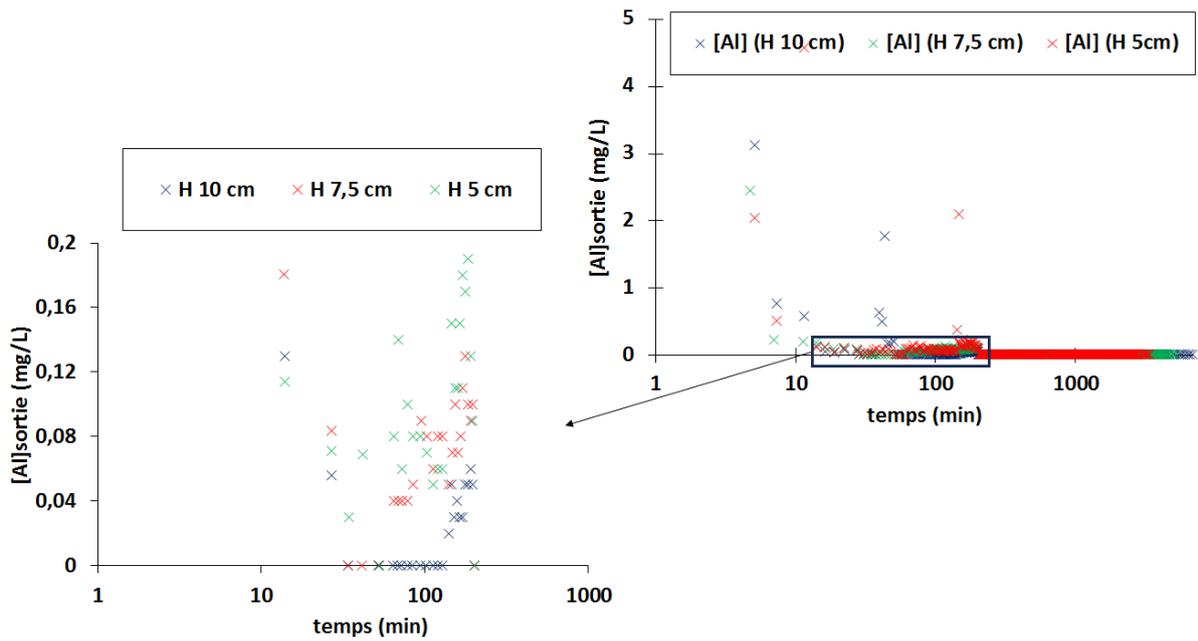


Figure 74 : Evolution de la concentration en sortie de l'aluminium en fonction de la hauteur du lit

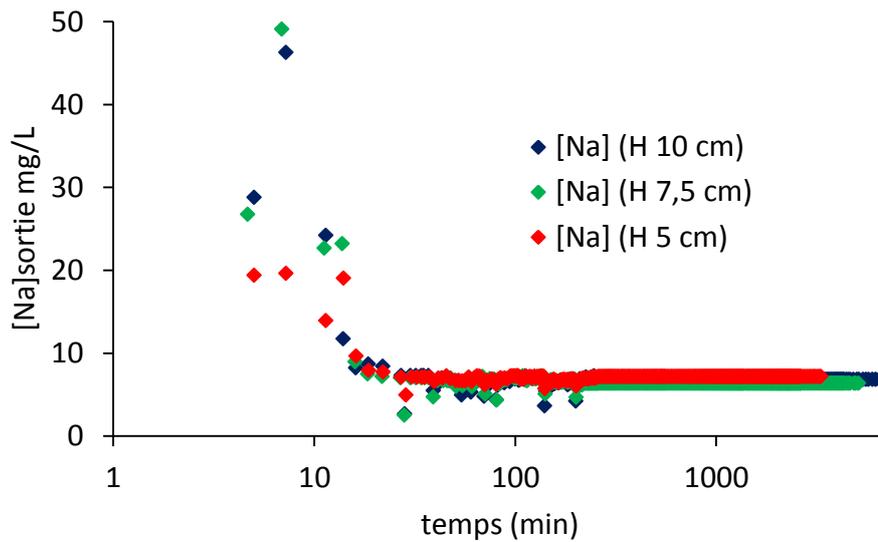


Figure 75 : Evolution de la concentration de sodium (Na) en sortie des colonnes pour les 3 hauteurs

Tableau 30 : Capacité d'adsorption du P en fonction de la hauteur du lit

Hauteur (cm)	5	7,5	10
P adsorbé (g/kg)	16,7	20,2	21,3

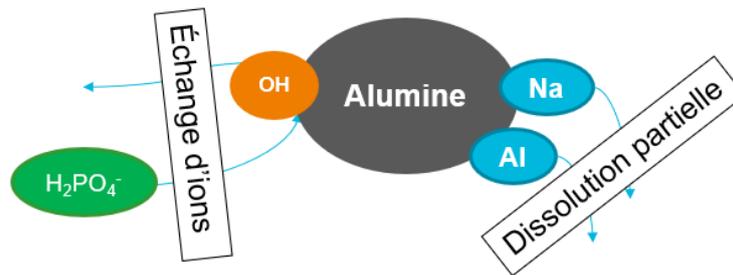


Figure 76 : Phénomènes observés pour un temps < 1200 min

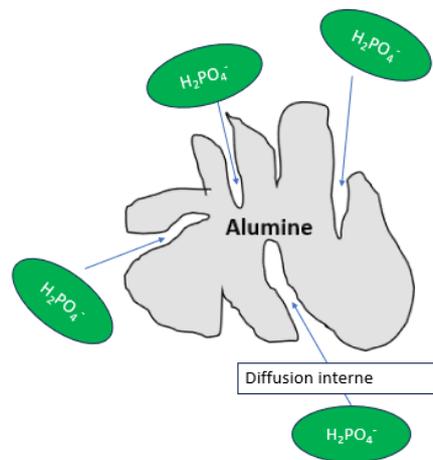


Figure 77 : Phénomène observé au-delà de 1200 min

II.2 Modélisation de l'adsorption du phosphore dans les essais en colonne

Afin de dimensionner une colonne d'adsorption il est nécessaire de prédire le profil de concentration en fonction du temps à partir de la courbe de percée. La courbe de percée est un tracé des rapports entre les concentrations en entrée et en sortie de la colonne en fonction du temps de fonctionnement. Dans la présente étude, trois modèles théoriques, les modèles de Thomas, BDST (temps de service de la profondeur du lit) et de Yoon-Nelson ont été appliqués afin de déterminer le comportement dynamique de l'adsorption du phosphore par l'alumine, sa capacité d'adsorption et le temps nécessaire pour saturer le lit (Pap et al., 2020; Sun et al., 2014b).

La Figure 78 présente un exemple du résultat de la modélisation (l'Annexe 3 présente les résultats pour les hauteurs de lit de 5 et 10 cm sur la Figure 118). La constante de vitesse, la capacité d'adsorption et les autres paramètres de modélisation obtenus sont présentés dans le Tableau 31.

Le Tableau 31 montre que les valeurs de la constante de vitesse de Thomas (K_{Th}) diminuent de 0,17 à 0,08 mL min⁻¹ mg⁻¹. Une tendance similaire a été observée pour les constantes de vitesse de (K_{YN} et K_{BDST}) Yoon Nelson et de BDST (Tableau 31). La diminution de la constante de vitesse s'explique par l'augmentation de la résistance au transfert de masse avec l'augmentation de la hauteur du lit. De même, d'autres travaux ont signalé une diminution

de la constante de vitesse en augmentant la hauteur de lit d'adsorbant (Ortiz et al., 2014; Rout et al., 2017).

La capacité d'adsorption prédite par le modèle de Thomas (q_{Th}) augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit (Tableau 31). Une augmentation de 17% de la capacité d'adsorption peut être observée lorsqu'on double la hauteur du lit d'alumine (5 à 10 cm). Les capacités d'adsorption prédites pour les différentes hauteurs de lit avec le modèle de Thomas sont très proches des valeurs expérimentales (avec une différence de moins de 18%, cf Tableau 30 et Tableau 31). Le modèle de Thomas peut ainsi être utilisé pour prédire la capacité d'adsorption de l'alumine. Les coefficients de corrélation (R^2) du modèle de Thomas sont de 0,87, 0,95 et 0,92 respectivement pour les hauteurs de lit de 5 cm, 7,5 cm et 10 cm. Des coefficients de corrélation similaires ont été observés avec les modèles de Yoon Nelson et BDST.

Le modèle de Yoon-Nelson permet de prédire le temps pour saturer 50% du P ($t^{0,5}$). Le $t^{0,5}$ augmente proportionnellement à la hauteur de lit d'alumine.

Le modèle de BDST permet de prédire le temps de saturation de l'adsorbant (t_{BDST}). Le temps de saturation prédit par ce modèle augmente proportionnellement à l'augmentation de la hauteur (Tableau 31). Les temps de saturation prédits par le modèle de BDST sont proches des temps de saturation expérimentaux (cf Tableau 31 et Figure 72).

Tableau 31 : Paramètres des modèles

Conditions opératoires			Thomas			BDST			Yoon-Nelson			
C_0 (mg/L)	Q (L/min)	h (cm)	m (g)	K_{th} (mL/ mg min)	q_{th} (mg/g)	R^2	K_{BDST} (mL /mg min)	t_{BDST} (min)	R^2	K_{YN} (1/min)	$t^{0,5}$ (min)	R^2
10	1	5	647,3	0,17	15,7	0,87	0,17	2300	0,87	0,0017	1081	0,87
10	1	7,5	961,5	0,08	16,5	0,95	0,08	4400	0,95	0,0008	1615	0,94
10	1	10	1285,2	0,08	18,3	0,92	0,08	5100	0,91	0,0008	2373	0,92

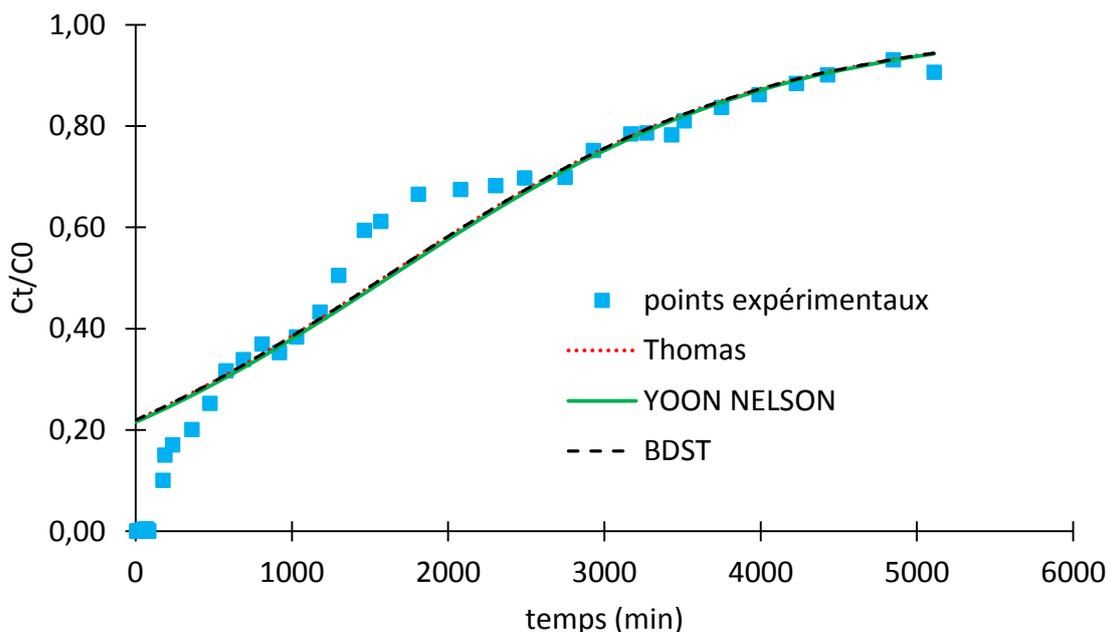


Figure 78 : Modélisation de la courbe percée pour la hauteur de 7,5 cm

II.3 Distribution du P dans la colonne

Afin d'identifier la distribution du phosphore dans le lit d'alumine à saturation, des prélèvements de solide ont été effectués à différents points présentés sur la Figure 79. Cette étude a été réalisée pour les 3 colonnes (Figure 20). Les échantillons prélevés ont été minéralisés et analysés par spectrométrie à couplage inductif (ICP-AES) afin de quantifier les éléments : P, Al et Na. Les résultats sont présentés dans le Tableau 32. La composition chimique de l'alumine montre qu'après adsorption l'alumine n'a quasiment plus de sodium (0,2 g Na/kg solide). Pour rappel, avant adsorption l'alumine contenait 5 Na g/kg solide (Tableau 10, chapitre II). Cela confirme le passage en solution de Na observées en phase liquide les premières minutes de l'adsorption. De même la quantité d'aluminium par gramme de solide a diminué après adsorption dû à la dissolution partielle de l'alumine. Les résultats de la distribution du P dans la colonne sont présentés sur la Figure 80 et le Tableau 33. La quantité de P par gramme de solide est identique en fonction pour tous les points de la hauteur de 5 cm ce qui confirme une distribution du P homogène. La même tendance est observée pour les autres hauteurs (7,5 cm et 10 cm). Les particules d'alumine en surface et au fond des colonnes ont été coupées et observés au microscope électronique à balayage afin de voir la distribution du P adsorbé. La Figure 81 présente les résultats obtenus avec les particules de la colonne ayant une hauteur de lit utile de 5 cm. La figure montre une distribution homogène du P adsorbé par les particules en surface et les particules au fond de la colonne. Le phosphore a été adsorbé en surface et a diffusé à l'intérieur des particules. Des tendances similaires ont été observées pour les autres colonnes (7,5 cm et 10 cm de hauteur dont les résultats sont présentés en annexe 3 respectivement sur la Figure 119 et Figure 120).

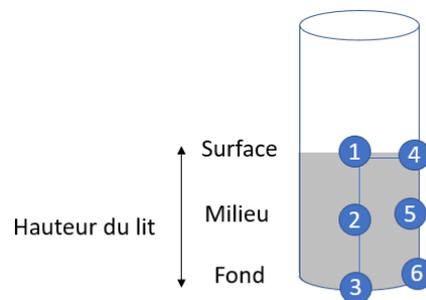


Figure 79 : Points de prélèvement du solide dans la colonne

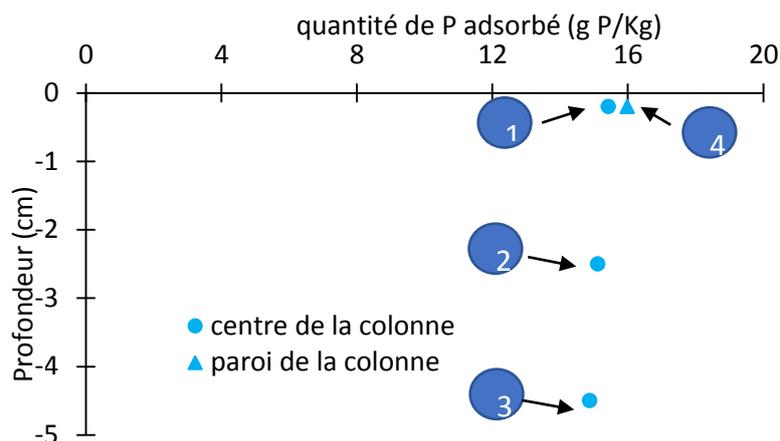


Figure 80 : Distribution du P dans la colonne (H = 5 cm)

Tableau 32 : Composition chimique de l'alumine après adsorption

Hauteur (cm)	5	7,5	10	Al pure avant adsorption
Al (g/kg solide sec)	460,2 ± 6	456,9 ± 4	470,4 ± 5	488,6 ± 16,6
Na (g/kg solide sec)	0,2	0,2	0,1	5,5 ± 0,8
P (g/kg solide sec)	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,7	18,3 ± 0,9	0

Tableau 33 : Distribution du P dans les colonnes

Point de prélèvement	Quantité de P dans le solide (g/kg)
H = 5 cm	
1	15,4
2	15,1
3	14,9
4	16
H = 7,5 cm	
1	18,5
2	17,2
3	17,6
4	18,4
5	16,1
6	17,2
H = 10 cm	
1	20,9
2	17,9
3	17,8
4	17,1
5	18,5
6	17,8

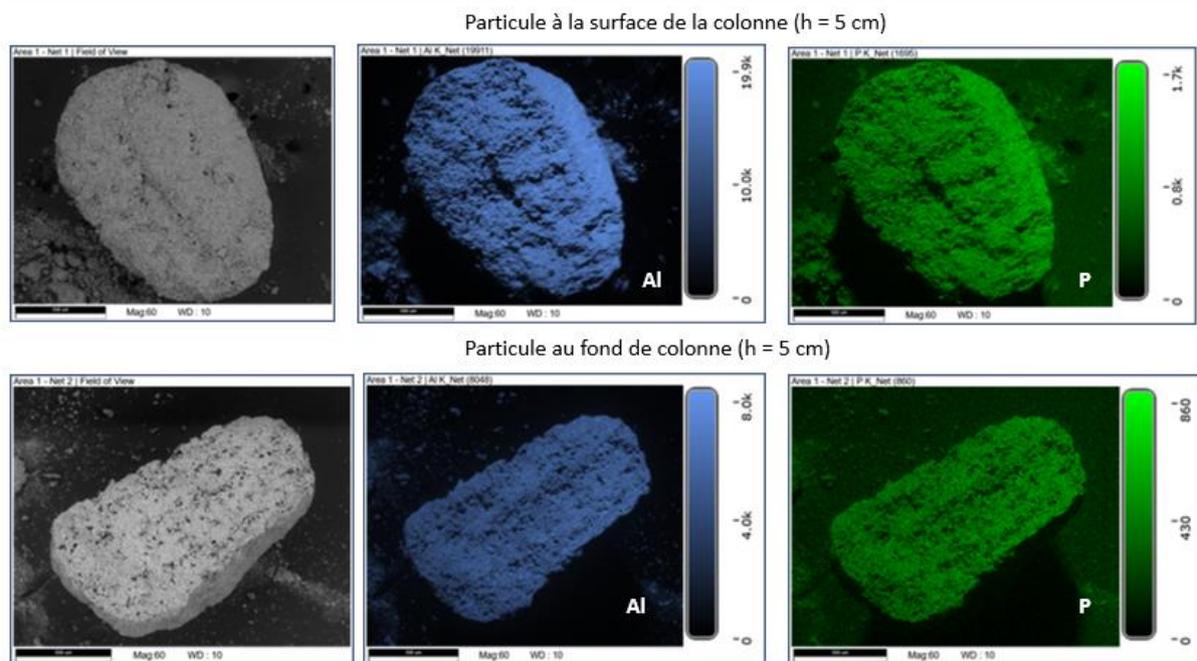


Figure 81 : Observation des particules coupées (h = 5cm)

III. Conclusion

L'adsorption du phosphore implique un échange d'ions hydroxyde à la surface des alumines avec les ions phosphate en solution. Les résultats des expériences d'adsorption en batch ont montré que l'adsorption du phosphore passe par deux étapes : la diffusion externe et la diffusion interne. La diffusion interne représente l'étape cinétique limitant l'adsorption du phosphore.

Le fer des alumines imprégnées n'améliore pas l'adsorption du P. La calcination à 450°C des alumines dopées entraîne la décomposition des ions nitrates et des ions acétates ce qui pour conséquence un comportement d'adsorption des alumines dopées calcinées similaires à celui de l'alumine pure. Les alumines dopées non calcinées adsorbent plus de P par gramme que l'alumine pure avec une vitesse d'adsorption plus importante (jusqu'à un facteur 4) car les ions acétate et les ions nitrates entraînent une baisse du pH. Ce pH tend vers un pH où le phosphore est majoritairement sous forme de H_2PO_4^- . L'adsorption est plus rapide lorsque le phosphore est sous forme de H_2PO_4^- grâce à sa forte affinité avec l'alumine.

L'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du phosphore en colonne a été étudiée en faisant varier la hauteur entre 5 cm et 10 cm. Les résultats montrent la hauteur de lit n'a pas d'influence significative sur la capacité d'adsorption de l'alumine. En effet, l'augmentation de la capacité d'adsorption de l'alumine n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la hauteur du lit. L'utilisation de faible hauteur de lit (5 cm) permettrait de réduire le coût lié à l'adsorbant. La hauteur du lit est en effet directement liée à la masse d'alumine qui elle-même est liée au coût de l'adsorbant. L'évolution du pH, pour les 3 hauteurs, met en évidence un phénomène d'échange d'ion pour expliquer l'adsorption du P. La diffusion du P dans les particules d'alumine a été mise en évidence par l'observation au MEB des particules d'alumines coupées.

Chapitre IV : Désorption

L'un des objectifs de la thèse est la compréhension des mécanismes impliqués dans l'adsorption mais aussi lors de la désorption du phosphore. La désorption du phosphore permet de régénérer les alumines saturées afin de pouvoir les réutiliser pour un nouveau cycle d'adsorption. Ce chapitre présente les expériences de désorption réalisées à partir des alumines saturées fournies par MAANEO et quelques expériences préliminaires de régénération des alumines. Ce chapitre est divisé en 3 sections. La première présente les expériences de désorption réalisées à l'échelle laboratoire suivie d'une section présentant le passage à l'échelle pilote. La dernière section présente les résultats préliminaires de régénération de l'adsorbant.

I. Désorption du phosphore à l'échelle laboratoire

I.1 Influence du désorbant

Des expériences de désorption du phosphore ont été réalisées avec différents désorbants (chlorure de sodium (NaCl), acide chlorhydrique (HCl), acide citrique (C₆H₈O₇), hydroxyde de sodium (NaOH), eau déminéralisée) afin d'identifier leur efficacité. Ces expériences de désorption ont été réalisées sur les alumines saturées fournies par MAANEO. Les expériences ont été effectuées avec une concentration de 0,5 mol/L et 1 mol/L pour les désorbants, un rapport solide/liquide entre 10 et 40 et un temps de contact de 12 et 24h.

La Figure 82 et Figure 83 présentent le pourcentage de P désorbé en fonction du désorbants pour l'alumine et l'alumine dopée au bout de 12h et 24h.

Le pourcentage de P désorbé a été calculé selon l'équation suivante (Piol et al., 2019) :

$$P_{\text{désorbé}}(\%) = \frac{C \times V}{q_{\text{Palumine}} \times m} \times 100 \quad (75)$$

C : concentration du phosphore dans la solution désorbante (mg/L)

V : volume de la solution désorbante (L)

q_{Palumine} : quantité de P contenue dans l'alumine saturée initiale (mg P/g alumine)

m : la masse d'alumine saturée (g)

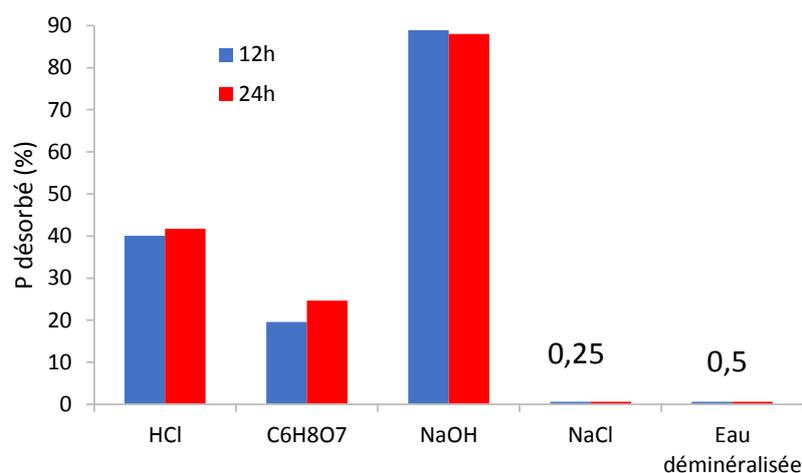


Figure 82 : Désorption du P avec différents désorbants (0,5 mol/L, S/L 40) avec Al pure

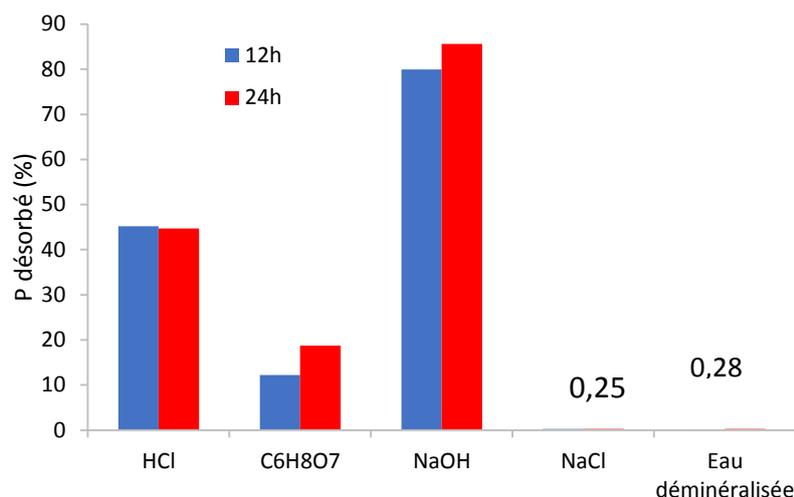
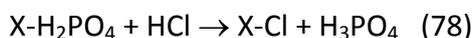
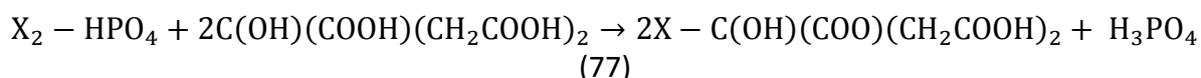
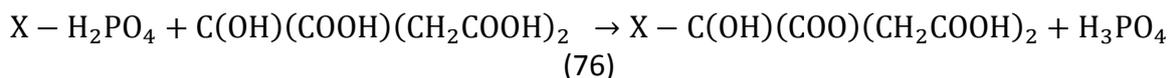
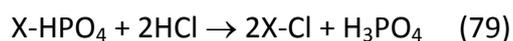


Figure 83 : Désorption du P avec différents désorbants (0,5 mol/L, S/L 40) avec Al-Fe

Ces résultats montrent que l'eau déminéralisée et le NaCl ont une capacité de désorption inférieure à 1% pour les deux alumines. L'eau déminéralisée peut être considérée comme un blanc ayant servi pour la préparation des autres solutions car sa capacité de désorption quasiment-nulle nous permet d'exclure sa contribution dans la désorption du P par les autres solutions. Dans le cas du NaCl, une capacité de désorption faible (inférieure à 0,3% pour les deux alumines) montre une forte affinité entre le phosphore et les alumines. La désorption avec le NaCl ne fonctionne que dans le cas d'une liaison faible ou une forte affinité entre le matériaux et les ions chlorures (Chitrakar et al., 2005; Karachalios, 2012; Xu et al., 2011, 2010; Yue et al., 2010). Cela s'explique par le fait que la solution de NaCl a un pH de 5, gamme de pH dans laquelle le phosphore se trouve sous une forme ($H_2PO_4^-$) qui a une forte affinité avec l'alumine.

En ce qui concerne les deux acides, l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) montre une capacité de désorption inférieure à celle de l'acide chlorhydrique (HCl). L'acide citrique permet de désorber respectivement 25% et 18% du phosphore de l'alumine et de l'alumine dopée alors que l'acide chlorhydrique permet de désorber respectivement 41% et 45% du P. Cela s'explique par le fait que l'acide citrique est un acide faible et que l'acide chlorhydrique est un acide fort. Les équations ci-dessous présentent les réactions de désorption du phosphore par l'acide citrique (équations 76 et 77) et l'acide chlorhydrique (équations 78 et 79). La désorption du P avec l'acide citrique est réalisée par un échange de ligand organique en solution avec les ions phosphates sur l'alumine (Wang et al., 2013). La désorption du P par l'acide chlorhydrique est effectuée par un échange d'ions chlorure en solution avec les ions phosphates présents sur l'alumine (You et al., 2018).





Avec X : adsorbant (alumine/alumine dopée)

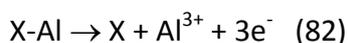
Quant à la solution de l'hydroxyde de sodium (NaOH) sa capacité de désorption est d'environ 90% l'alumine et 86% pour l'alumine dopée. L'alumine a une forte affinité avec le phosphore, mais sa désorption nécessite de se mettre dans les conditions extrêmes (pH > 13). En effet, la réaction de désorption du P par le NaOH s'explique par un mécanisme d'échange d'ions entre les ions hydroxyde (OH⁻) de la solution et les ions phosphates sur la surface du matériau (Gu et al., 2017; Yu and Paul Chen, 2015; Zhang et al., 2016). Les équations de désorption du P des alumines par le NaOH sont données par les équations suivantes :



L'hydroxyde de sodium a une capacité de désorption plus élevée que les autres désorbants. Les expériences de désorption avec les différents désorbants ont été également réalisées à différents rapports solide/liquide (10, 20 et 40) et différentes concentrations (0,5 et 1 mol/L). Des exemples de résultats sont présentés sur la Figure 84 à Figure 87. Les autres résultats sont présentés sur en Annexe 4 (Figure 121 et Figure 122). Quel soit le rapport S/L ou la concentration, NaOH reste plus efficace que les autres désorbants. Le fait que le NaOH soit plus efficace que les acides s'expliquent par l'affinité entre les formes de phosphore (H₃PO₄ en milieu acide et PO₄³⁻ en milieu basique). L'alumine montre plus d'affinité avec H₃PO₄ qu'avec PO₄³⁻. En effet, plus l'affinité entre l'alumine et la spéciation du phosphore est forte plus il est difficile d'obtenir une bonne efficacité de désorption.

Au cours de ces expériences, des dissolutions partielles d'aluminium (Al) ont été observées avec les solutions acides et la solution d'hydroxyde de sodium (Figure 88). La dissolution partielle d'hydroxydes métalliques est connue pour être favorisée en milieu acide et basique (Chitrakar et al., 2005). Par exemple Chitrakar et al (2005), ont montré une dissolution de l'aluminium lors de la désorption du phosphore avec 0,25 mol/L de NaOH à partir d'un matériau composite à base d'aluminium et de magnésium.

La Figure 88 montre que l'acide citrique entraîne 3 fois moins de dissolution que l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium. Cela s'explique par le fait le C₆H₈O₇ soit un acide faible alors que le NaOH une base forte et HCl est un acide fort. Les dissolutions d'aluminium entraînées par le C₆H₈O₇ pour l'alumine et l'alumine dopée sont quasiment égales (environ 1,5% du solide). Les dissolutions entraînées par le HCl et le NaOH sont du même de grandeur pour l'alumine (Al; 3,7% du solide pour le NaOH et 4,3% du solide pour le HCl). Cependant dans le cas de l'alumine dopée (Al-Fe), l'acide chlorhydrique entraîne plus de dissolution partielle d'aluminium que le NaOH (4% du solide pour le NaOH et 5,7% pour le HCl). L'alumine dopée est instable en milieu fortement acide. L'acide entraîne, en plus de la dissolution partielle de l'Al, une dissolution partielle du fer (Tableau 35). L'acide fort (HCl) dissout la quasi-totalité du fer de l'alumine. La dissolution du fer est comprise entre 2 et 2,7% du solide. Les dissolutions partielles de l'aluminium et du fer sont données par les équations suivantes :



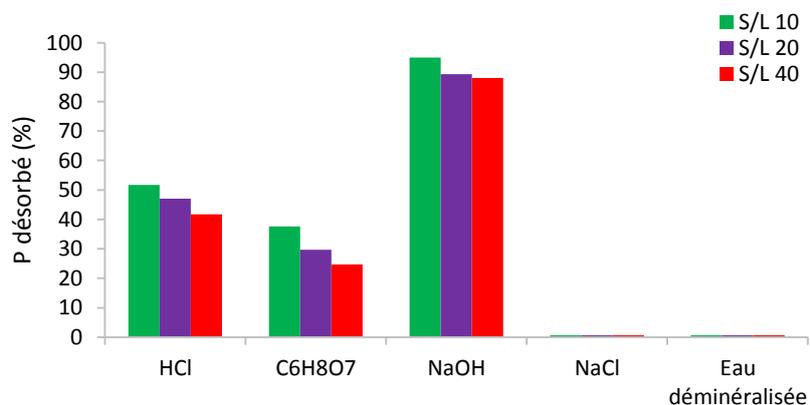
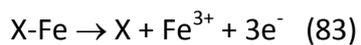


Figure 84 : Désorption du P (Al, 0,5 mol/L, 24h)

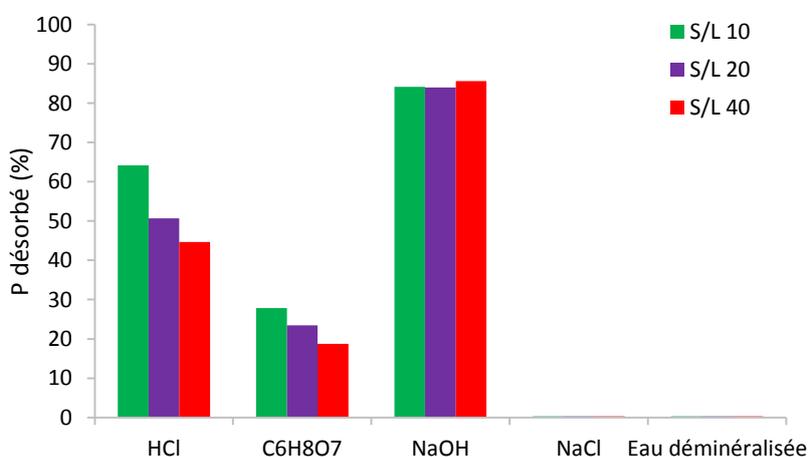


Figure 85 : Désorption du P (Al-Fe, 0,5 mol/L, 24h)

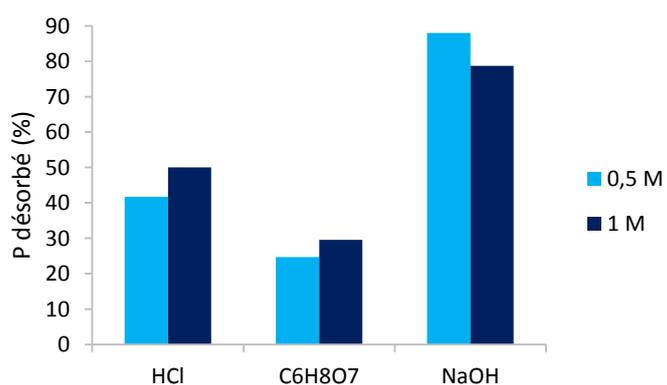


Figure 86 : Désorption du P à différentes concentrations des désorbants (Al, S/L 40, 24h)

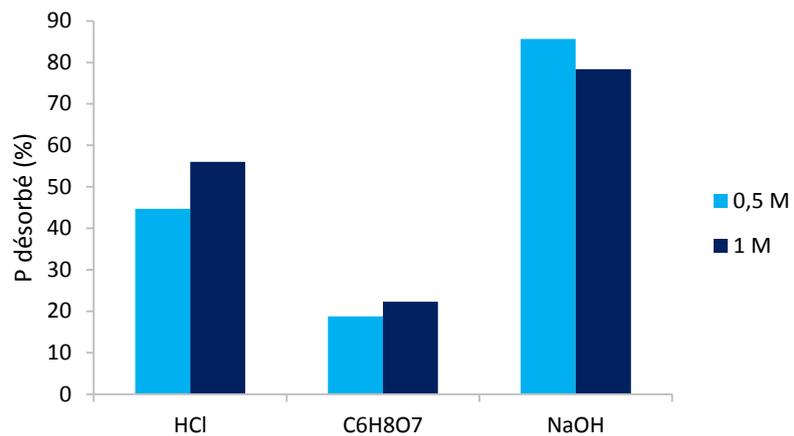


Figure 87 : Désorption du P à différentes concentrations des désorbants (Al-Fe, S/L 40, 24h)

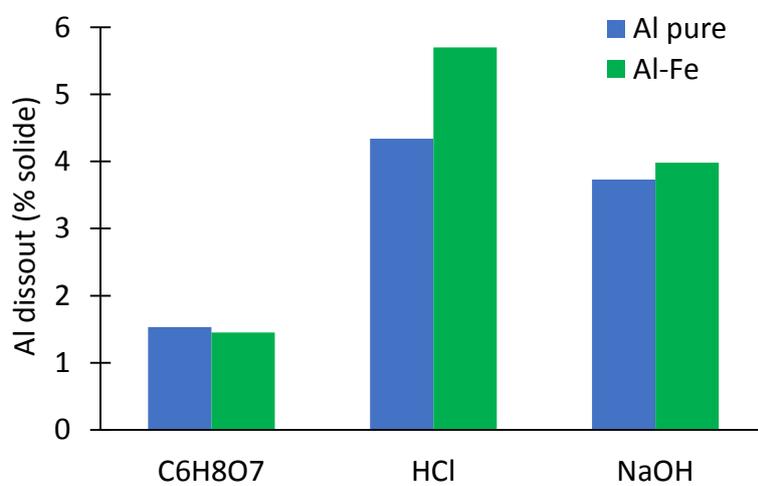


Figure 88 : Dissolution de l'aluminium en fonction du désorbant

Tableau 34 : Dissolution de l'aluminium en fonction du désorbant

S/L	Al dissout (%)	
	Al pure	Al-Fe
	EUP (pH = 8)	
10	0	0
20	0	0
40	0	0
	NaCl (0,5 mol/L ; pH = 5)	
10	0	0
20	0	0
40	0	0
	C₆H₈O₇ (0,5 mol/L ; pH = 1,5)	
10	1,72	1,65
20	1,68	1,61
40	1,53	1,45
	HCl (0,5 mol/L ; pH = 0,4)	
10	4,12	6,39
20	4,27	5,83
40	4,34	5,70
	NaOH (0,5 mol/L ; pH = 14)	
10	4,55	5,05
20	4,05	4,62
40	3,73	3,98
1000	0,24	0,14

Tableau 35 : Dissolution du Fer en fonction du désorbant à une concentration de 0,5 mol/L

S/L	Fe dissout 24h (%)		
	HCl	C ₆ H ₈ O ₇	NaOH
10	2,7	0,2	0
20	2,6	0,2	0
40	2,1	0,2	0

I.2 Influence du rapport solide/liquide

Suite aux résultats obtenus avec les différents désorbants, l'étude a été poursuivie avec une solution de NaOH qui a montré la meilleure efficacité de désorption.

L'influence du rapport solide/liquide a été étudiée (de 10 à 1000) pour une solution de NaOH à 0,5 mol/L (Figure 89). L'efficacité de désorption diminue lorsque le rapport solide/liquide augmente de 10 à 1000. Pour un rapport solide/liquide de 1000 la désorption est inférieure à 2% tandis que pour des rapports plus faibles (10, 20 et 40) la désorption est supérieure à

80% pour les deux alumines. Les rapports solide/liquide élevés contiennent plus de solide que de liquide entraînant un contact plus faible entre le solide et le liquide pour la désorption (Genz et al., 2004). La désorption du P est plus efficace avec l'alumine qu'avec l'alumine dopée car comme nous l'avons observé dans le chapitre III, l'alumine dopée adsorbe majoritairement du phosphore sous forme de $H_2PO_4^-$.

Des dissolutions partielles de l'Al ont été observées au cours des expériences de désorption du phosphore. La quantité dissoute diminue avec l'augmentation du rapport solide/liquide. Le maximum de cette dissolution est de 5% du solide de la masse totale du solide (Tableau 34).

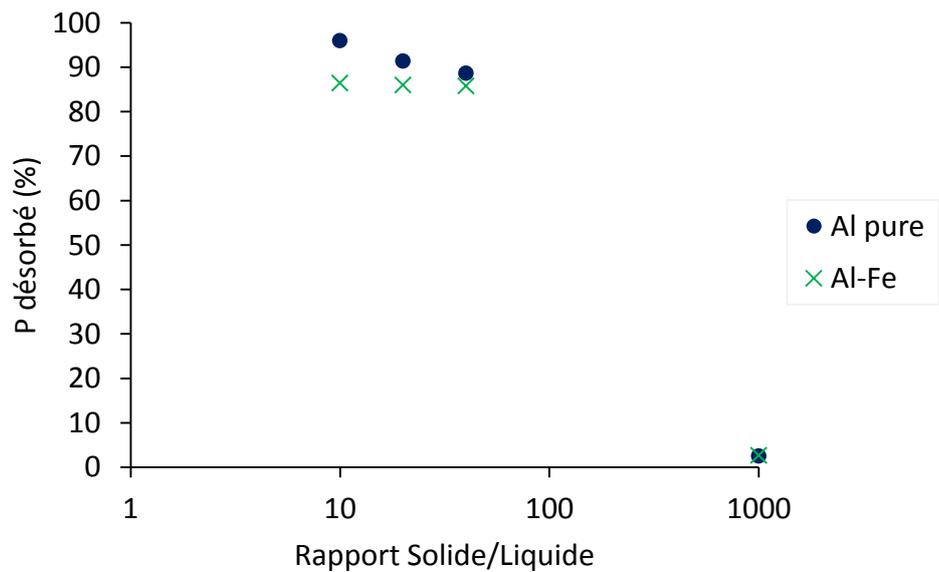


Figure 89 : Influence du rapport solide/liquide

1.3 Influence de la concentration de NaOH

L'influence de la concentration du NaOH a été étudiée (de 0,05 mol/L à 1 mol/L) sur la désorption en fonction du rapport S/L (entre 10 et 40). La Figure 90 et la Figure 91 présentent les résultats des expériences de désorption à partir de l'alumine et de l'alumine dopée. Pour les deux alumines, les résultats montrent que l'efficacité de la désorption augmente lorsque la concentration en NaOH augmente. L'augmentation de l'efficacité de désorption atteint un optimal à partir d'une concentration en NaOH de 0,5 mol/L. Plusieurs études de la littérature rapportent une concentration en 0,5 mol/L comme la limite de désorption du P. A partir d'une concentration en NaOH de 0,5 mol/L, une augmentation de la concentration d'un facteur 2 ne permet d'augmenter l'efficacité de la désorption que d'à peine 2% (Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Fang et al., 2017b; Genz et al., 2004; Sun et al., 2014a). Gu et al (2017) ont étudié la désorption du P à partir du Ferrite de zinc incorporant du cérium ($Zn-Ce_xFe_{2-x}O_4$; $q_a = 20,25$ mgP/g) pour des concentrations comprises entre 0,05 mol/L et 2 mol/L et un S/L 1. Ces résultats ont montré une efficacité de désorption d'environ de 50% pour des concentrations de NaOH inférieures à 0,1 mol/L et 90% pour toutes les concentrations de NaOH entre 0,5 mol/L et 2 mol/L. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans ce travail même si les conditions opératoires sont différentes (un rapport S/L faible par rapport aux rapports S/L de la présente étude).

La stœchiométrie de la réaction de désorption par le NaOH indique qu'il faut 3 mol de NaOH pour désorber 1 mol de phosphate (équations 80 et 81). Ainsi, théoriquement pour désorber

le P à un S/L de 20 (les alumines contiennent environ $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol de phosphate), il faut $21,6 \cdot 10^{-4}$ mol de NaOH. Cependant, les résultats expérimentaux montrent qu'une désorption $25 \cdot 10^{-4}$ mol de NaOH (soit une concentration de 0,05 mol/L) ne permet pas de désorber complètement (à 100%) les $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol de phosphate (Figure 90 et Figure 91). En effet, l'efficacité de la désorption est de 54% et 61% de phosphate respectivement pour l'alumine dopée et l'alumine pure. Cet écart entre la théorie et l'expérimental s'explique par la présence de réactions parasites qui consomment le NaOH. En effet, lors des réactions de désorption, la coloration de la solution de NaOH vire au marron à cause du passage de la matière organique en solution (Figure 92). Lorsque l'adsorption a été effectuée dans une matrice aqueuse constituée de plusieurs ions compétiteurs (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , matière organique), il faut des concentrations très élevées de NaOH (allant jusqu'à 1 mol/L soit $500 \text{ mol} \cdot 10^{-4}$ de NaOH) pour assurer une bonne désorption (Drenkova-Tuhtan et al., 2017). La quantité d'aluminium dissoute en fonction de la concentration en NaOH a été déterminée. Le Tableau 36 présente les résultats obtenus et montre une augmentation de la quantité d'Al dissoute avec l'augmentation de la concentration en NaOH. La dissolution n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la concentration en NaOH. En effet, pour une augmentation de la concentration en NaOH d'un facteur 20 (0,05 mol/L à 1 mol/L), la quantité d'Al dissoute n'augmente qu'à peine d'un facteur 4.

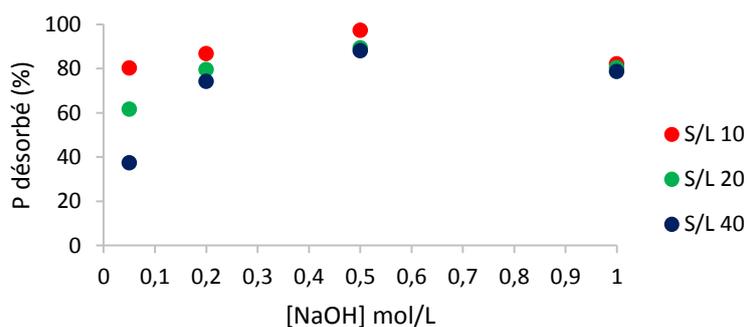


Figure 90 : Influence de la concentration du NaOH sur la désorption (alumine saturée)

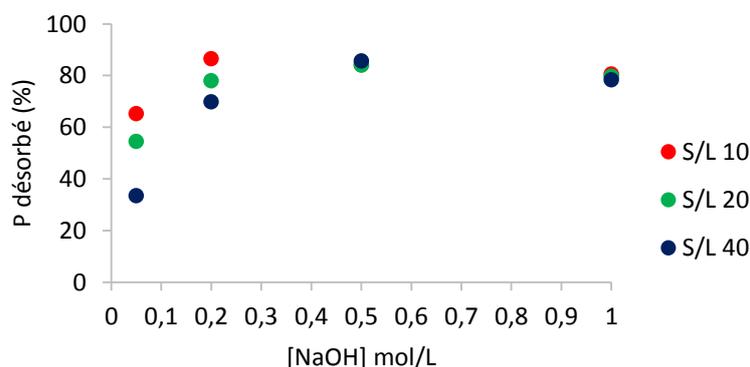


Figure 91 : Influence de la concentration du NaOH sur la désorption (alumine dopée saturée)



Figure 92 : Couleur des solutions de NaOH au contact avec l'alumine saturée

Tableau 36 : Dissolution de l'aluminium (%) en fonction de la concentration en NaOH

[NaOH] mol/L	S/L 10	S/L 20	S/L 40
	Al pure		
0,05	2,27	2,45	1,36
0,2	4,29	4,12	3,53
0,5	4,55	4,05	3,73
1	5,27	4,8	4,36
	Al-Fe		
0,05	2,47	2,5	1,32
0,2	4,38	4,41	3,62
0,5	5,05	4,62	3,98
1	5,72	5,35	4,85

1.4 Influence du temps de contact sur la désorption avec du NaOH

Des expériences de désorption ont été réalisées à différents temps de contact afin d'étudier la cinétique de désorption du phosphore à partir des deux aluminés pour différentes concentrations de NaOH. Les résultats sont présentés sur la Figure 93. L'étude de la cinétique de désorption du P à partir de l'alumine montre que l'équilibre de désorption est atteint en moins de 24h (au bout de 12h) pour un rapport solide/liquide tous les rapports S/L. La cinétique de désorption du P à partir de l'alumine est quasiment la même. Cela pourrait s'expliquer par un transfert de matière égale. En effet la force de la solution de NaOH est la même car la cinétique a eu lieu à la même concentration en NaOH (0,5 mol/L). Des tendances similaires ont été observées pour la cinétique de désorption du P à partir de l'alumine dopée. La cinétique de désorption du phosphore à partir de l'alumine dopée atteint au bout de 3h pour les deux rapports solide/liquide (Figure 93). La désorption avec l'alumine dopée pourrait être intéressante pour sa cinétique de désorption rapide car le temps de contact est directement lié à un coût énergétique. La cinétique de désorption du P est plus rapide avec l'alumine dopée qu'avec l'alumine pure. Des tendances similaires ont été observées pour une concentration de 0,2 mol/L et 1 mol/L (voir les résultats sur la Figure 124 et la Figure 125 en annexe 5). Un temps d'équilibre similaire pour la concentration de 0,2 et 0,5 mol/L (un équilibre au bout de 12h pour l'alumine et un équilibre au bout de 3h pour l'alumine dopée). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.3, ces deux concentrations ont quasiment la même efficacité de désorption pour ces deux rapports

solide-liquide car sont en excès n'est pas proportionnelle à la force motrice du NaOH. Il faut une de 1 mol/L pour une cinétique de désorption du P plus rapide : équilibre au bout 3h pour l'alumine dopée et 1h pour l'alumine dopée pour les deux S/L (Figure 125 en Annexe 5).

La cinétique de P à une concentration de 0,05 mol/L montre deux tendances pour les deux alumines : (i) un équilibre au bout de 12h pour un faible S/L (10) et (ii) un équilibre rapide (3h) pour un S/L 40 (Figure 123 de l'Annexe 5). Cependant Le P désorbé à un S/L 40 est nettement inférieure au P désorbé à S/L 10. Cela pourrait s'expliquer par les concentrations en P 4 fois plus élevées pour les S/L 40 que pour les S/L 10. La force motrice de la concentration en NaOH n'est pas suffisante pour assurer une désorption efficace à un S/L 40. La cinétique de dissolution de l'Al a été suivie pour l'alumine et l'alumine dopée lors des expériences de désorption du P. La Figure 94 présente les cinétiques de dissolution de l'Al pour l'alumine et l'alumine dopée respectivement. La dissolution de l'Al augmente au cours du temps. Les figures montrent que l'augmentation de la dissolution de l'Al est plus rapide pour un rapport solide-liquide faible (10). Cela peut s'expliquer par le fait qu'un rapport solide-liquide faible le liquide a plus de contact favorisant la dissolution (comme cela a été expliqué dans le paragraphe I.2).

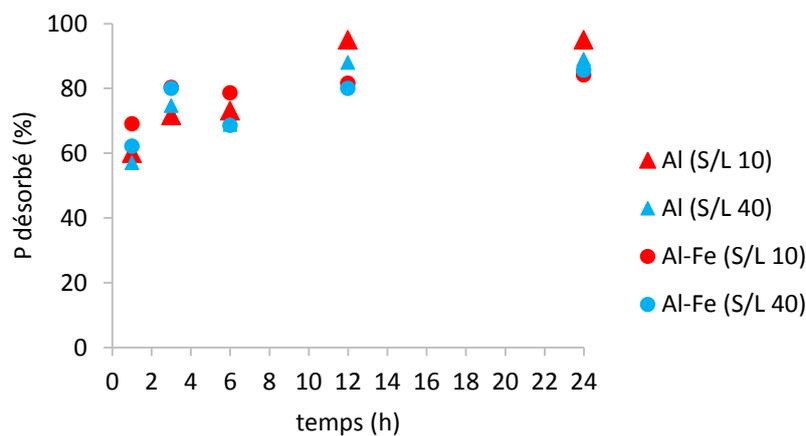


Figure 93 : Cinétique de désorption du P à 0,5 mol/L NaOH

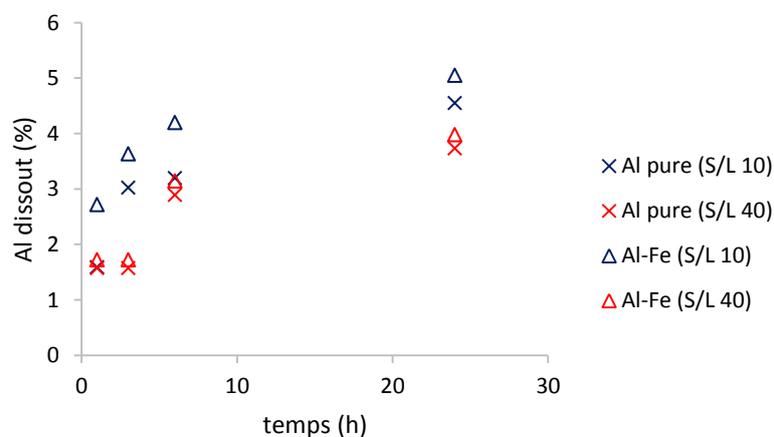


Figure 94 : Cinétique de dissolution de l'Al à 0,5 mol/L de NaOH

1.5 Distribution du phosphore après désorption

Après les expériences de désorption du phosphore avec NaOH, la distribution du P dans les particules d'alumine a été déterminée afin d'identifier si la désorption du P se limite à la surface du solide ou si, l'attaque se fait également dans les pores des particules d'alumines. Pour rappel, la distribution du P dans les particules avant désorption a été déterminée présentée sur la Figure 33 du chapitre II. La Figure 95 et la Figure 96 présentent les caractérisations des particules des alumines après la désorption du P. La comparaison des figures avant et après désorption montre une diminution de l'intensité émise par le P après la désorption du P. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le processus de désorption a éliminé une grande partie du P (environ 87% du P a été désorbé pour les deux alumines). Toutefois les figures montrent une distribution homogène après la désorption du P. Cela indique que la désorption n'a pas lieu qu'en surface, elle a lieu dans les pores également. Ainsi le NaOH attaque le P en surface de l'alumine et le P à l'intérieur des pores d'alumine.

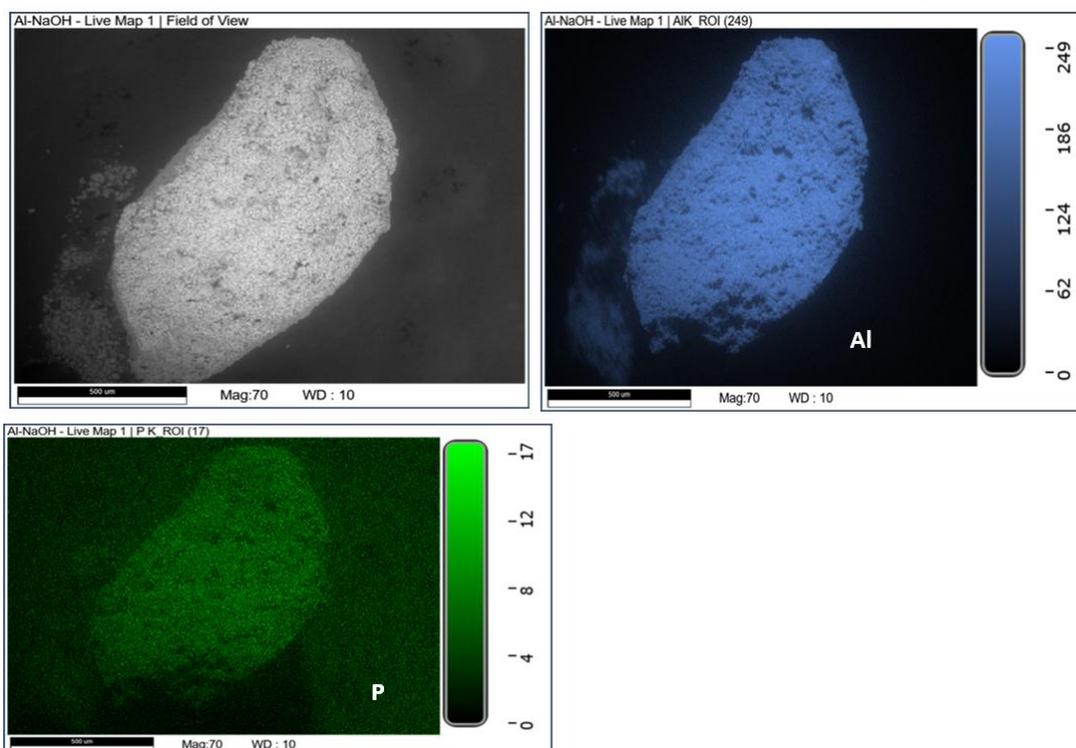


Figure 95 : Caractérisation de l'alumine après désorption avec du NaOH 1M, S/L = 5

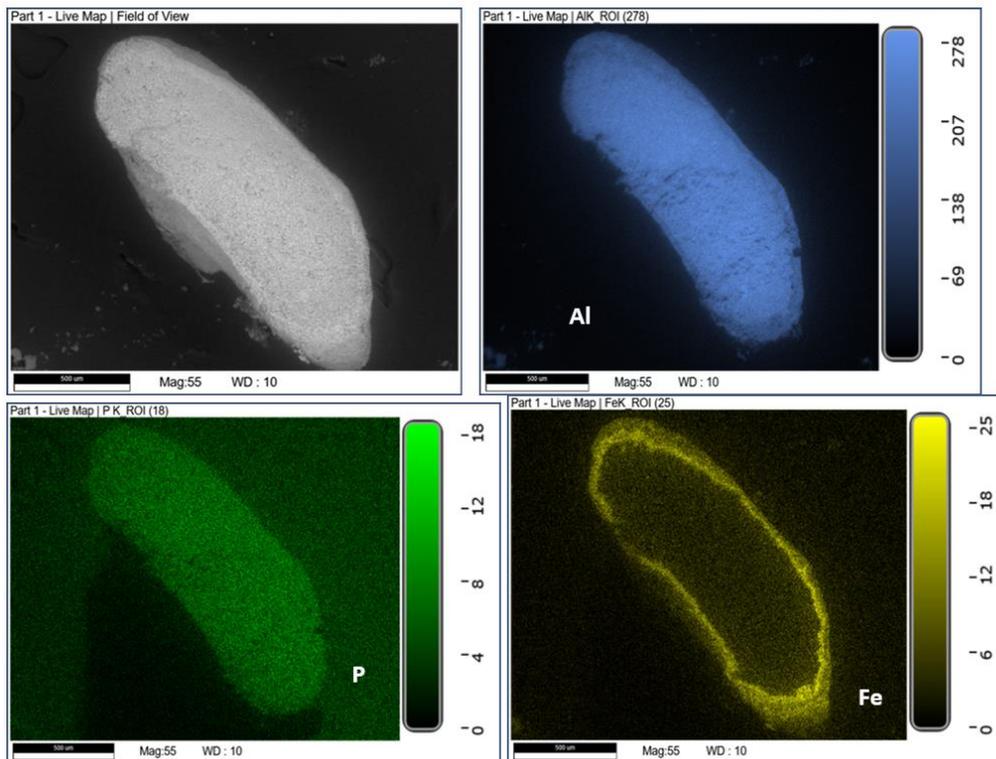


Figure 96 : Caractérisation de l'alumine après désorption avec du NaOH 1M, S/L = 5

II. Désorption à l'échelle pilote et analyse économique préliminaire

Suite aux résultats obtenus à l'échelle laboratoire, une expérience préliminaire a été réalisée avec la solution de NaOH à 0,5 mol/L pour un rapport solide/liquide de 10. Au cours de cette expérience des prélèvements ont été effectués à 1h, 3h, 6h, 12h et 26h afin d'identifier la cinétique de désorption. Les résultats sont présentés sur la Figure 97. La figure montre que la désorption à l'échelle pilote atteint son équilibre au bout de 6h. En effet, la quantité de P désorbée entre 6h et 26h de temps de contact évolue très peu (de 74% à 80%). Un contact de moins de 24h est donc à privilégier afin de diminuer le coût énergétique. Dans ce sens, la désorption à l'échelle pilote semble une meilleure option que l'échelle laboratoire. L'équilibre est plus rapidement atteint à l'échelle pilote car les conditions hydrodynamiques sont différentes à celle de l'échelle laboratoire (vitesse d'agitation des particules à 22 tr/min à l'échelle laboratoire et 5 tr/min à l'échelle pilote). Cependant la désorption est moins efficace à l'échelle pilote mais reste la meilleure option pour des raisons économiques.

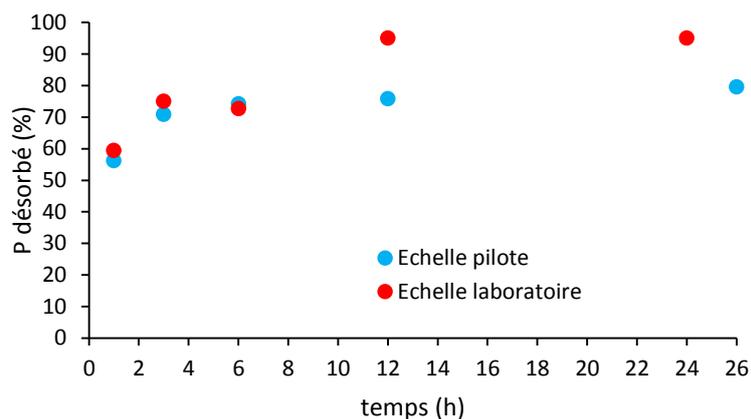


Figure 97 : Désorption à l'échelle pilote et laboratoire pour un S/L = 10 et NaOH de 0,5 mol/L

La suite de l'étude a donc été faite avec un temps de contact de 6h pour des concentrations de NaOH comprises entre 0,2 et 0,5 mol/L et des rapports solide/liquide de 10 et 40 (Figure 98). Les résultats montrent que pour un temps de 6h et un rapport solide-liquide de 10, le phosphore désorbé est quasiment le même pour les deux concentrations. Pour un S/L de 40 et un temps de contact de 6h, la désorption est plus efficace avec une concentration de 0,5 mol/L qu'avec une concentration de 0,2 mol/L (une différence de 11%).

Une analyse économique préliminaire a été réalisée à partir des résultats expérimentaux obtenus. Cette étude est présentée sur la Figure 99. Cette dernière présente la quantité de NaOH pour désorber le phosphore ainsi que le coût lié à la quantité de NaOH utilisée en fonction du rapport solide/liquide (10 et 40). On peut voir sur cette figure que pour un rapport S/L 10 et un temps de contact de 6h, la désorption dans ces conditions opératoires nécessite une quantité en NaOH de :

- 0,8 kg de NaOH pour 1 kg d'alumine pour une concentration de 0,2 mol/L de NaOH ; Cela équivaut à un prix de 1,6 euros de NaOH pour désorber le P d'un kilogramme d'alumine et le P désorbé est d'environ 63%.
- 2 kg de NaOH pour 1 kg d'alumine pour une concentration de 0,5 mol/L de NaOH ; Cela équivaut à un prix de 4 euros de NaOH pour désorber le P d'un kilogramme d'alumine et le P désorbé est d'environ 68%.

D'un point de vue économique, pour un rapport solide/liquide de 10, un temps de contact de 6h une concentration de NaOH de 0,2 mol/L (qui permet de désorber 63% du P) serait préférable même si le coût lié à la consommation de NaOH est légèrement inférieur au prix d'une alumine (1,6 euros de NaOH/kg d'alumine vs 2 euros prix d'un kilogramme d'alumine). Pour un rapport solide/liquide de 40 et un temps de contact de 6h, la désorption nécessite une quantité en NaOH de :

- 0,2 kg de NaOH pour 1 kg d'alumine pour une concentration de 0,2 mol/L de NaOH ; Ainsi il faudrait 0,4 euros de NaOH pour une désorption de 1 kg d'alumine (0,4 euros de NaOH/kg d'alumine vs 2 euros le prix d'un kilogramme d'alumine neuve). Cependant la quantité désorbée ne représente que 54% du phosphore.
- 0,5 kg de NaOH pour 1 kg d'alumine pour une concentration de 0,5 mol/L de NaOH ; Ainsi il faudrait 1 euro de NaOH pour une désorption de 1 kg d'alumine (1 euro de NaOH/kg d'alumine vs 2 euros le prix d'un kilogramme d'alumine neuve). Dans ce cas, la quantité totale désorbée serait de 65% du phosphore.

De plus, la solution de NaOH à cette concentration (0,5 mol/L) pourra être réutilisée une deuxième fois pour la désorption. En effet, la solution de NaOH 0,5 mol/L a d'abord été

utilisée une première fois pour désorber 65% du P à un S/L de 40 et un temps de contact de 6h. Ensuite, cette même solution (à la fin des 6h) a été mise en contact avec une alumine saturée pour une nouvelle expérience de désorption à un S/L de 40, un temps de contact de 6h. Cette deuxième utilisation de la solution a permis de désorber 50% de phosphore. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure 100. La réutilisation du NaOH permet donc de réduire encore plus le coût lié à la consommation du NaOH.

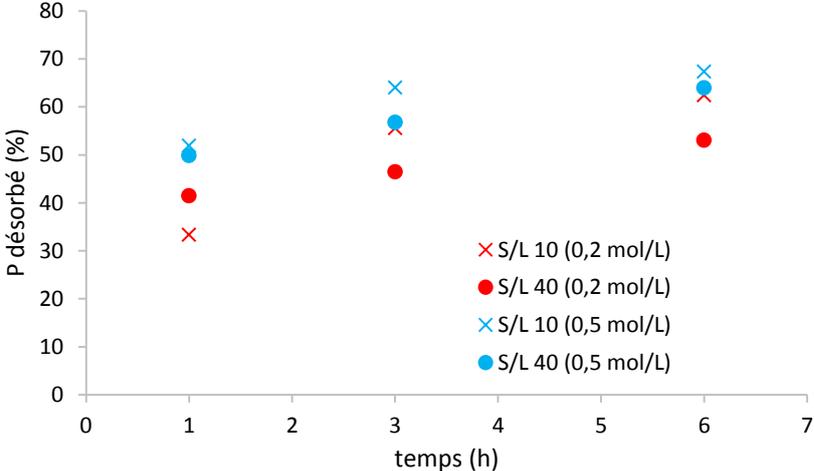


Figure 98 : Influence de la concentration de NaOH sur la désorption pour S/L de 10 et 40

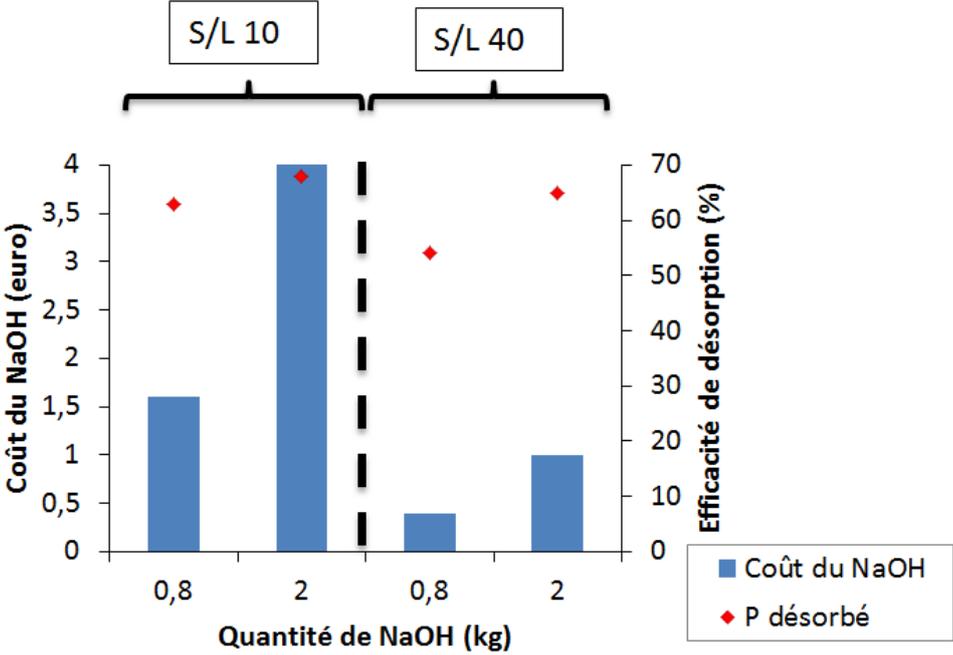


Figure 99 : Analyse économique préliminaire

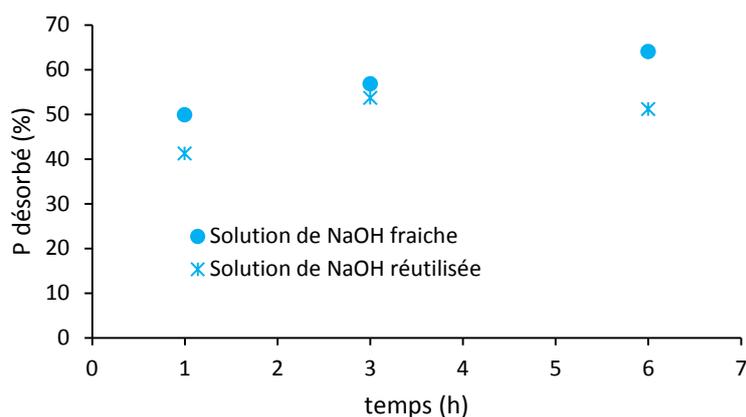


Figure 100 : Réutilisation de la solution de NaOH à 0,5 mol/L pour la désorption du phosphore

III. Expériences préliminaires de régénération des alumines

La régénération est l'étape après la désorption du phosphore et passe par la neutralisation des sites actifs des alumines afin de rétablir la capacité d'adsorption des alumines.

Les expériences de neutralisation des échantillons ont été réalisées avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 10^{-4} mol/L sur un banc de lixiviation (Figure 22, chapitre II). Ces expériences ont été réalisées avec un volume de 50 mL d'HCl, un pH initial de 4 et 0,5 g d'alumine. Ces alumines contiennent environ 2 gP/kg solide sec et proviennent de l'expérience de désorption avec 0,5 mol/L, S/L 40 et un temps de contact de 24h. Les expériences de neutralisation ont été réalisées à température ambiante, une vitesse d'agitation de 22 tr/min pour un temps de contact de 24h. Le HCl a été choisi par rapport à la littérature (Suresh Kumar et al., 2018; Zach-Maor et al., 2011).

Les expériences d'adsorption après neutralisation ont été réalisées avec une solution de phosphore à une concentration initiale de 100 mg P/L, un pH initial de 6, un volume de 50 mL, un rapport solide/liquide de 10 et une vitesse d'agitation de 22 tr/min. Ces expériences ont été réalisées à température ambiante sur le banc de lixiviation sur lequel les expériences de désorption ont été réalisées à l'échelle laboratoire. Nous avons réalisé ces expériences d'adsorption avec :

- les alumines de référence (alumine pure et alumine dopée brutes), les quantités de P adsorbées par ces alumines serviront de références pour vérifier la régénération.
- les alumines non régénérées afin de vérifier si la neutralisation est nécessaire avant adsorption du P ; ces alumines proviennent de l'expérience de désorption réalisée à l'échelle laboratoire dans les conditions suivantes : 0,5 mol/L de NaOH, S/L 40, 24h de contact, température ambiante et une vitesse d'agitation de 22tr/min.
- les alumines régénérées (ayant subi une neutralisation avec HCl)
- La régénération des alumines sera quantifiée par le rapport des quantités de P adsorbées par les alumines régénérées et les quantités de P adsorbées par les alumines initiales. L'équation de régénération est la suivante (Zach-Maor et al., 2011) :

$$\text{Régénération (\%)} = \frac{q_{areg}}{q_{aref}} \times 100 \quad (84)$$

Avec :

q_{areg} : quantité de P adsorbée par les alumines régénérées.

q_{aref} : quantité de P adsorbée par les alumines de référence.

Les résultats des expériences d'adsorption sont présentés sur la Figure 101 et le Tableau 37 ci-dessous. La Figure 101 présente une comparaison des quantités de P adsorbées entre les alumines et les alumines dopées ainsi que leurs pH finaux.

- Alumines

La Figure 101 montre que l'alumine non régénérée adsorbe moins de P que l'alumine régénérée et l'alumine de référence. L'alumine non régénérée montre une importante baisse de la capacité d'adsorption de l'alumine contrairement à l'alumine régénérée. En effet, l'alumine non régénérée a une capacité d'adsorption représentant 56% de la capacité d'adsorption de l'alumine de référence alors que celle de l'alumine régénérée représente 85,4% de la capacité d'adsorption de l'alumine de référence. Cette importante baisse de la capacité d'adsorption de l'alumine non régénérée est due à sa surface qui est chargée négativement (Zach-Maor et al., 2011). La surface négative de l'alumine est liée à l'étape de la désorption avec la solution de NaOH où les ions hydroxyde en solutions ont interagi avec les ions phosphate de l'alumine. Pour rétablir la capacité d'adsorption de l'alumine non régénérée une neutralisation est nécessaire. Comme on peut l'observer, l'alumine régénérée permet de rétablir environ 85% de la capacité d'adsorption soit 30% de plus que l'alumine non régénérée.

Les pH finaux de ces expériences d'adsorption sont supérieurs au pH initial (6) de l'adsorption. Cette augmentation de pH a déjà été observée lors des expériences d'adsorption du chapitre précédent et qui s'explique par un échange d'ions (Paragraphe I.1, chapitre III ; équation 69).

Des dissolutions partielles de l'Al et du Na ont été observées lors de ces expériences d'adsorption (Tableau 37). Les dissolutions de l'Al sont très légères et du même ordre de grandeur pour toutes ces alumines (< 0,3% du solide). Cela s'explique par les pH finaux alcalins qui attaquent ces alumines. La dissolution du Na est 10 fois plus importante chez l'alumine non régénérée que les autres alumines. Cette quantité importante de Na s'explique par le NaOH utilisé pendant la désorption et qui est resté sur l'alumine non régénérée.

- Alumines dopées

La Figure 101 montre que l'alumine dopée non régénérée adsorbe moins de P que l'alumine dopée régénérée et l'alumine dopée de référence. En effet, l'alumine dopée non régénérée et l'alumine dopée régénérée ont des capacités d'adsorption représentant respectivement 20,6% et 45% de la capacité d'adsorption de l'alumine dopée de référence. Cependant l'alumine dopée non régénérée et l'alumine dopée régénérée montrent une importante baisse de la capacité d'adsorption de l'Al-Fe. Ces importantes baisses de capacité d'adsorption observées s'expliquent par la différence des pH finaux. En effet, le pH final de la solution d'adsorption avec l'alumine dopée de référence est de 7 alors que le pH final de l'alumine dopée régénérée et non régénérée est autour de 9,6 (Figure 101). La stabilisation de la solution à pH 7 pour l'alumine dopée de référence s'explique par la présence des ions sulfate qui se dissolvent comme on peut la quantité de soufre (provenant des ions sulfate) dissoute dans le Tableau 37. L'adsorption du P par l'alumine dopée de référence se fait selon

l'équation 70 du chapitre III. Quant aux alumines dopées non régénérées et régénérées, elles se comportent comme l'alumine pure en ce qui concerne l'adsorption du P (même pH final, Figure 101). L'alumine dopée non régénérée a une capacité d'adsorption représentant 45,4% de la capacité d'adsorption de l'alumine pure alors que celle de l'alumine régénérée représente 80% de la capacité d'adsorption de l'alumine. Ces alumines dopées se comportent comme l'alumine pure car elles ne contiennent pas d'ions sulfate permettant de maintenir le pH autour de 7 (Tableau 11 : caractérisation chimique des alumines saturées du chapitre II). Cela confirme les conclusions sur l'importance de la présence des ions sulfate et autres anions (ions acétate et ions nitrate) déjà observé dans le paragraphe I.8 du chapitre III. Ces alumines dopées adsorbent ainsi le P selon l'équation suivante :

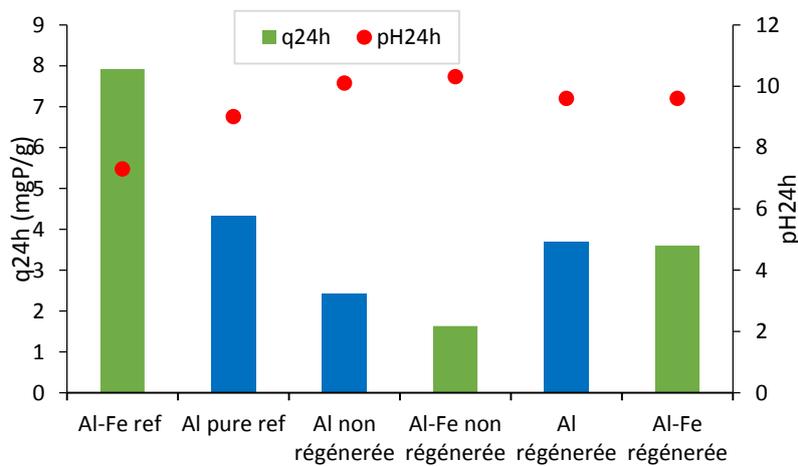


Figure 101 : Comparaison des quantités de P adsorbées par les alumines

Tableau 37 : Résultats des adsorptions après désorption et régénérations des alumines

	Régénération (%)	[Al] _{dissoute} g/kg solide	[Na] _{dissoute} g/kg solide	[Fe] _{dissoute} g/kg solide	[S] _{dissoute} g/kg solide
Al ref	-	2,5	2		
Al non régénérée	56	1,4	19,6		
Al régénérée	85,4	0,9	2,7		
Al-Fe ref	-	0,7	25	< 0,1 (0,06)	20,4
Al-Fe non régénérée	20,6	1,3	26	0	0
Al-Fe régénérée	45,5	0,7	3	< 0,1 (0,06)	0

IV. Conclusion

La solution en NaOH est le désorbant le plus efficace. Pour une application à l'échelle pilote une solution en NaOH de 0,5 mol/L est optimale pour désorber le P. La désorption est optimale en milieu à faible rapport solide-liquide (10) car cela permet un contact suffisant pour que le liquide puisse désorber le phosphore. Cependant cela n'est pas économique pour une concentration en NaOH de 0,5 mol/L. La solution de NaOH a une concentration de 0,5 mol/L permet de désorber 67% du P total pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. La réutilisation de la même solution, a permis de désorber 50% du P

pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. Ainsi le coût lié à la consommation en NaOH sera réduit. Le rapport S/L 40 pour une concentration en NaOH de 0,5 mol/L et un temps de contact de 6h paraît un bon compromis entre efficacité et coût économique.

Les expériences préliminaires de régénération montrent que les alumines régénérées adsorbent 30% de P de plus que les alumines non régénérées. La régénération de l'alumine pure permettrait de rétablir plus de 85% de la capacité d'adsorption de l'alumine initiale. L'alumine dopée régénérée se comporte comme l'alumine et sa capacité d'adsorption ne représente que 45% de la capacité d'adsorption de l'alumine dopée initiale.

Conclusions générales et perspectives

I. Conclusions générales

L'objectif de la thèse était de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption et la désorption du phosphore en solution. Le but étant d'assurer une élimination efficace du phosphore des eaux usées. Pour cela deux adsorbants ont fait l'objet de cette étude. Il s'agit d'une alumine pure et d'une alumine dopée au fer. Ces aluminés ont été fournis par le partenaire industriel MAANEO. Ces aluminés ont la même distribution granulométrique et sont majoritairement composés d'aluminium. Les caractérisations effectuées montrent que les aluminés ont à peu près la même surface spécifique et sont mésoporeuses. Le fer reste majoritairement en surface de la particule d'alumine et est d'environ 3% du solide sec.

Les expériences d'adsorption réalisées en réacteur batch montrent une augmentation du pH initial qui indique un échange d'ions entre les ions hydroxydes à la surface des aluminés et les ions phosphates en solution. L'adsorption des ions phosphates par les aluminés passent par deux étapes : la diffusion externe et la diffusion interne. La diffusion interne représente l'étape cinétique limitant l'adsorption du phosphore. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du phosphore montre que le pH n'a pas d'influence sur l'adsorption du phosphore. Ces aluminés peuvent adsorber le phosphore sur un grand intervalle de pH. Cela est très intéressant en ce sens où la variation du pH des effluents réels ne va pas diminuer la capacité d'adsorption du phosphore. Le broyage des particules d'alumine (diminution des diamètres moyens d'un facteur 0,6) permet d'augmenter la surface de contact et d'améliorer l'adsorption. La vitesse d'adsorption du phosphore augmente en effet d'un facteur 3 en broyant les particules d'alumine.

La modélisation cinétique montre que l'adsorption du phosphore par l'alumine est régie par la chimisorption alors que celle de l'alumine dopée montre une implication de mécanismes qui peuvent être réversibles.

Le rôle du fer dans l'adsorption du phosphore a été étudié. Pour cela, l'alumine pure a été imprégnée à sec avec différents sels de fer à différentes concentrations en fer (0,5% à 5% du solide). Les sels de fer choisis sont le sulfate de fer, l'acétate de fer et le nitrate de fer. Certains des échantillons d'alumine imprégnée ont été calcinés à 450°C afin de comparer le comportement des aluminés imprégnés (Al-Fe) calcinés et les aluminés imprégnés non calcinés. Ces aluminés ont été testés en réacteur batch. Le comportement des Al-Fe calcinés et non calcinés a été étudié en réacteur batch. Les Al-Fe calcinés et non calcinés ont montré des comportements différents pour l'adsorption du phosphore. Les Al-Fe calcinés ont le même comportement que l'alumine pure vis-à-vis de l'adsorption du phosphore. Le fer des aluminés imprégnés calcinés n'améliore pas l'adsorption du phosphore. La calcination à 450°C des aluminés dopées entraîne la décomposition des ions nitrate et des ions acétate ce qui a pour conséquence, un comportement d'adsorption des aluminés dopées calcinés similaires à celui de l'alumine pure. Les aluminés dopées non calcinés adsorbent plus de P par gramme que l'alumine pure avec une vitesse d'adsorption plus importante (jusqu'à un facteur 4) car les ions acétate et les ions nitrate entraînent une baisse du pH. Ce pH tend vers un pH où le phosphore est majoritairement sous forme de H_2PO_4^- . L'adsorption est plus rapide lorsque le phosphore est sous forme de H_2PO_4^- grâce à sa forte affinité avec l'alumine.

L'influence de la hauteur de lit d'alumine a été étudiée pour 3 hauteurs : 5 cm, 7,5 cm et 10 cm. Cette étude a montré que la hauteur de lit n'a pas d'influence significative sur la quantité totale de phosphore adsorbé par gramme d'adsorbant. En effet, l'augmentation de la capacité d'adsorption de l'alumine n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la hauteur du lit. L'évolution du pH, pour les 3 hauteurs, met en évidence un phénomène d'échange d'ion pour expliquer l'adsorption du P. La diffusion du P dans les particules d'alumines a été mise en évidence par l'observation au MEB des particules d'alumines coupées.

Les expériences de désorption ont été réalisées à partir des alumines saturées fournies par MAANEO. Ces alumines contiennent respectivement 22,4 et 24,3 gP /kg d'alumine pour l'alumine pure et l'alumine dopée. L'observation de ces alumines saturées au microscope électronique montre une distribution homogène du phosphore en surface et à l'intérieur des particules d'alumine saturée. L'étude a été réalisée à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote.

La solution en NaOH est le désorbant le plus efficace. Pour une application à l'échelle pilote une solution en NaOH de 0,5 mol/L est optimale pour désorber le P. La désorption est optimale en milieu à faible rapport solide-liquide (10) car cela permet un contact suffisant pour que le liquide puisse désorber le phosphore. Cependant cela n'est pas économique pour une concentration en NaOH de 0,5 mol/L. La solution de NaOH a une concentration de 0,5 mol/L permet de désorber 67% du P total pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. La réutilisation de la même solution, a permis de désorber 50% du P pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. Ainsi le coût lié à la consommation en NaOH sera réduit. Le rapport S/L 40 pour une concentration en NaOH de 0,5 mol/L et un temps de contact de 6h paraît un bon compromis entre efficacité et coût économique.

Les expériences préliminaires de régénération montrent que les alumines régénérées adsorbent 30% de P de plus que les alumines non régénérées. La régénération de l'alumine pure permettrait de rétablir plus de 85% de la capacité d'adsorption de l'alumine initiale. L'alumine dopée régénérée se comporte comme l'alumine et sa capacité d'adsorption ne représente que 45% de la capacité d'adsorption de l'alumine dopée initiale. La capacité d'adsorption de l'alumine dopée n'a pas pu être rétablie car après le premier cycle d'adsorption les ions sulfate de l'alumine dopée ce sont totalement dissous. Ainsi l'alumine dopée régénérée se comporte comme l'alumine pure : (i) même quantité de phosphore adsorbé, (ii) même pH final et (iii) sa capacité d'adsorption représente 80% de la capacité de la capacité d'adsorption de l'alumine pure.

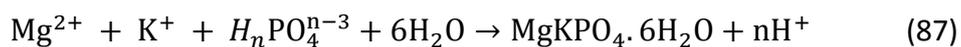
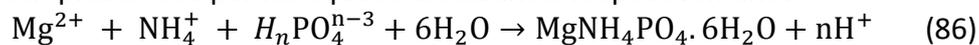
II. Perspectives

La désorption du phosphore ouvre une voie de valorisation et de réutilisation des alumines pour un autre cycle adsorption-désorption.

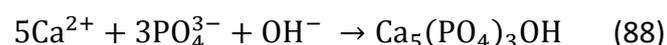
La solution de désorption est en effet concentrée en phosphore. Elle contient jusqu'à 573 mg P/L dans les conditions de désorption suivantes : échelle pilote, S/L 40, solution fraîche de NaOH à 0,5 mol/L et un temps de contact de 6h. Ce qui est très intéressant pour la récupération du phosphore sous forme de précipités. En effet, les procédés de précipitation chimique du phosphore sont classiquement utilisés pour dans des solutions ayant des concentrations supérieures à 50 mg/L (Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Kuzawa et al., 2006b).

Le précipité de phosphore peut être valorisé sous forme d'engrais ou de matière première pour l'industrie. Le précipité peut être de la struvite, l'hydroxyapatite ou de la vivianite (Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Kalaitzidou et al., 2016; Kuzawa et al., 2006a; Midorikawa et al., 2008).

L'obtention de la struvite ($Mg_2NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) nécessite l'ajout de magnésium et d'ammonium dans la solution de P. Pour obtenir des structures compactes et un rendement maximal, il faut corriger le pH de la solution à un pH 9 (Drenkova-Tuhtan et al., 2017; Ye et al., 2014). En raison des réactions parasites qui peuvent avoir lieu, le rapport molaire magnésium, ammonium, phosphore requis pour former de la struvite dans la solution est de 1,5/1,5/1 au lieu de 1/1/1 (Drenkova-Tuhtan et al., 2017). Parfois, l'ammonium de la struvite peut être remplacé par du potassium et le précipité est alors connu sous le nom de struvite K (Luff and Reed, 1980). La struvite K ($Mg_2KPO_4 \cdot 6H_2O$) est une excellente source de potassium (K) et de phosphore (P) pour les plantes, tandis que la struvite ($Mg_2NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) est une source de N et de P. K, P, N sont des nutriments très importants pour la croissance des plantes. Comme l'azote est plus abondant que le potassium dans l'environnement, la struvite K est un engrais prometteur. Les réactions de précipitation de la struvite et de la K-struvite sont présentées par les équations suivantes respectivement :



La récupération sous forme d'hydroxyapatite (HAP) ne nécessite que l'ajout d'une source de calcium à la solution de P. Le HAP peut être directement utilisé comme engrais dans le domaine de l'agriculture et comme matériau adsorbant pour éliminer les colorants, les polluants émergents et les métaux lourds (Kemiha et al., 2014; Lyczko et al., 2014; Maity et al., 2018; Mayer et al., 2016; Sebei et al., 2017; Zhang et al., 2018). La formation de HAP est optimale lorsque le rapport molaire (Ca/P) est compris entre 2 et 2,5 (Kalaitzidou et al., 2016; Kuzawa et al., 2006a; Midorikawa et al., 2008). Ce rapport est nettement plus élevé que le rapport molaire stœchiométrique (1,5 et 1,67) nécessaire à la formation du phosphate tricalcique et de l'hydroxyapatite (Song et al., 2002b). Ce besoin excessif en calcium est dû à des réactions parasites qui se produisent parallèlement à la récupération du phosphate. Les ions carbonate, présents dans la solution de désorption, consomment en effet du calcium par des réactions de précipitation (Song et al., 2002a). Une étude pilote sur la récupération du phosphate avec du calcium a montré que le carbonate de calcium représentait environ 40 % des précipités (Kalaitzidou et al., 2016). Ceci était particulièrement dû à l'adsorption du dioxyde de carbone atmosphérique (CO_2) car le surnageant de régénération était stocké dans un réservoir ouvert. Cette méthode est considérée comme la meilleure façon de récupérer le phosphate étant donné le pH élevé de la solution de désorption (Kuzawa et al., 2006a). La réaction de l'hydroxyapatite se fait selon l'équation suivante :



Le recyclage du P sous forme de vivianite (phosphate de fer ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)) nécessite l'ajout d'une source de fer et un ajustement du pH à 7 de la solution du P. La valeur théorique du rapport molaire Fe/P pour former la vivianite est de 1,5. Par conséquent, le rapport Fe/P optimal se situe entre 1,5 et 2, étant donné qu'une partie du Fe (II) peut être transformée en $Fe(OH)_2$ ou oxydée en Fe(III) (réactions parasites). La vivianite peut être appliquée comme engrais productif à libération lente pour augmenter le rendement des

cultures et atténuer la chlorose (Cabeza et al., 2011; Díaz et al., 2010). La vivianite peut également être utilisée dans la production de batteries. La vivianite est en effet une source fondamentale pour la fabrication du phosphate de fer lithié (LiFePO₄), qui est de plus en plus exploité comme précurseur lors de la fabrication de batteries secondaires Li-ion (Li et al., 2015b; Ou et al., 2013; Priambodo et al., 2017; RAO and VARADARAJU, 2015). La réaction de précipitation de la vivianite est présentée par l'équation suivante :



Pour les études de régénération des alumines, il serait intéressant compléter ces résultats en réalisant plusieurs cycles d'adsorption. Une relation entre la capacité d'adsorption du phosphore et le nombre de cycle d'adsorption-désorption-régénération pourra être établie. La surface spécifique et la porosité des alumines après chaque régénération pourront être mesurées et comparées à celle de des alumines initiales.

Références bibliographiques

- Acelas, N.Y., Martin, B.D., López, D., Jefferson, B., 2015. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere* 119, 1353–1360. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.024>
- Ádám, K., Kristine Søvik, A., Krogstad, T., 2006. Sorption of phosphorous to Filtralite-PTM—The effect of different scales. *Water Res.* 40, 1143–1154. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.009>
- Agence de l'eau RMC, 1999. Epuration des eaux usées par des filtres plantés de macrophytes: une étude bibliographique. 79.
- Akhurst, D.J., Jones, G.B., Clark, M., McConchie, D., 2006. Phosphate Removal from Aqueous Solutions using Neutralised Bauxite Refinery Residues (Bauxsol™). *Environ. Chem.* 3, 65–74. <https://doi.org/10.1071/EN05038>
- Aksu, Z., Gönen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.* 39, 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)
- Alhassan, F.H., Rashid, U., Al-Qubaisi, M.S., Rasedee, A., Taufiq-Yap, Y.H., 2014. The effect of sulfate contents on the surface properties of iron–manganese doped sulfated zirconia catalysts. *Powder Technol.* 253, 809–813. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.045>
- Almasri, D.A., Saleh, N.B., Atieh, M.A., McKay, G., Ahzi, S., 2019. Adsorption of phosphate on iron oxide doped halloysite nanotubes. *Sci. Rep.* 9, 3232. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39035-2>
- Alshameri, A., Yan, C., Lei, X., 2014. Enhancement of phosphate removal from water by TiO₂/Yemeni natural zeolite: Preparation, characterization and thermodynamic. *Microporous Mesoporous Mater.* 196, 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.008>
- Altundoğan, H.S., Tümen, F., 2002. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 77–85. <https://doi.org/10.1002/jctb.525>
- Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., López, R., Macías, F., 2007. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. *Geoderma* 138, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.10.011>
- Antelo, J., Arce, F., Fiol, S., 2015. Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chem. Geol.* 410, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.011>
- Arias, C.A., Brix, H., Johansen, N.-H., 2003. Phosphorus removal from municipal wastewater in an experimental two-stage vertical flow constructed wetland system equipped with a calcite filter. *Water Sci. Technol.* 48, 51–58. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0279>
- Awual, Md.R., Jyo, A., 2011. Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers. *Desalination* 281, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.047>
- Awual, Md.R., Jyo, A., El-Safty, S.A., Tamada, M., Seko, N., 2011. A weak-base fibrous anion exchanger effective for rapid phosphate removal from water. *J. Hazard. Mater.* 188, 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.092>
- Awual, Md.R., Shenashen, M.A., Jyo, A., Shiwaku, H., Yaita, T., 2014. Preparing of novel fibrous ligand exchange adsorbent for rapid column-mode trace phosphate removal from water. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2840–2847. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.016>
- Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin, T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R., 2006. Assessment of acid–base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD measurements. *Thermochim. Acta* 449, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.019>
- Baillez, S., Ange, N., Didier, B.-A., Eric, C., Patrick, S., 2007. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes. *J. Hazard. Mater.*, First International Conference on Engineering for Waste Treatment: Beneficial Use of Waste and By-Products (WasteEng2005) 139, 443–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.039>
- Barca, C., 2012. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants 253.
- Barthelet, K., Richard, D., Reyt, J.-P., Cornet, F., 2018. Procédé de traitement de l'eau par adsorption sur un matériau filtrant régénérable. FR3062849A1.
- Bellier, N., Chazarenc, F., Comeau, Y., 2006. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Res.* 40, 2965–2971. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.016>

- Besnault, S., Seranne, L., Prost-Boucle, S., 2023. Déphosphatation physico-chimique dans les stations d'épuration des petites collectivités.
- Billen, G., Garnier, J., Deligne, C., Billen, C., 1999. Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication. *Sci. Total Environ.* 243–244, 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00327-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00327-7)
- Bitton, G., 2005. *Wastewater Microbiology*. John Wiley & Sons.
- Blaney, L.M., Cinar, S., SenGupta, A.K., 2007a. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, 1603–1613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.008>
- Blaney, L.M., Cinar, S., SenGupta, A.K., 2007b. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, 1603–1613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.008>
- Blaney, L.M., Cinar, S., SenGupta, A.K., 2007c. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Res.* 41, 1603–1613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.008>
- Bolton, Menk, I., 2016. Ultra-Low Phosphorus Removal Pilot Study : City of Mankato.
- Bommelaer, O., Devaux, J., 2011. Coût des principales pollutions agricoles de l'eau (No. 52). France.
- Boyd, C., 1982. Claude E., et al. *Water quality management for pond fish culture*. Elsevier Sci. Publ. Co.
- Brix, H., 1993. Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performance. *Constructed wetlands for water quality improvement*, pp. 9–22.
- Brix, H., Arias, C.A., del Bubba, M., 2000. How can phosphorus removal be sustained in subsurface-flow constructed wetlands? 7th Int. Conf. Wetl. Syst. *Water Pollut. Control* 11–16.
- Brogowski, Z., Renman, G., 2004. Characterization of Opoka as a Basis for its Use in Wastewater Treatment. *Pol. J. Environ. Stud.* 13, 15–20.
- Brooks, A.S., Rozenwald, M.N., Geohring, L.D., Lion, L.W., Steenhuis, T.S., 2000. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate. *Ecol. Eng.* 15, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(99\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(99)00056-7)
- BRUNAUER, S., 1945. The Adsorption of Gases and Vapors. *Phys. Adsorpt.* 1.
- Burton, F.L., Tchobanoglous, G., Tsuchihashi, R., David Stensel, H., Metcalf, Eddy, 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*.
- Cabeza, R., Steingrobe, B., Römer, W., Claassen, N., 2011. Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 91, 173. <https://doi.org/10.1007/s10705-011-9454-0>
- Chazarenc, F., Brisson, J., Merlin, G., 2010. Seasonal and Spatial Changes of Microorganism Communities in Constructed Wetlands: A Community Level Physiological Profiling Analysis [WWW Document]. *Int. J. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1155/2010/490240>
- Chen, J., Yan, L., Yu, H., Li, S., Qin, L., Liu, G., Li, Y., Du, B., 2016. Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 287, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.028>
- Chiarle, S., Ratto, M., Rovatti, M., 2000. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Res.* 34, 2971–2978. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00044-0)
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T., 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.054>
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T., 2005. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.025>
- Clark, T., Stephenson, T., Pearce, P.A., 1997. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Water Res.* 31, 2557–2563. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00091-2)
- Comeau, Y., Brisson, J., Réville, J.-P., Forget, C., Drizo, A., 2001. Phosphorus removal from trout farm effluents by constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 44, 55–60. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0809>
- Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W., Oldham, W.K., 1986. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Res.* 20, 1511–1521. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90115-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90115-6)
- Cooper, P., 2009. What can we learn from old wetlands? Lessons that have been learned and some that may have been forgotten over the past 20 years. *Desalination* 246, 11–26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.040>
- Cordell, D., Drangert, J.-O., White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Change, Traditional Peoples and Climate Change* 19, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>

- Correll, D.L., 1998. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *J. Environ. Qual.* 27, 261–266. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700020004x>
- Cui, Q., Xu, J., Wang, W., Tan, L., Cui, Y., Wang, T., Li, G., She, D., Zheng, J., 2020. Phosphorus recovery by core-shell $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ biochar composite from aqueous phosphate solutions. *Sci. Total Environ.* 729, 138892. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138892>
- de-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res.* 38, 4222–4246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>
- De Flora, S., Wetterhahn, K., E., 1989. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity 169–244.
- Deronzier, G., Choubert, J.M., 2004. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. Cemagref Editions.
- Deronzier, G., Schetrite, S., Racault, Y., Canler, J.P., Liénard, A., Heduit, A., Duchene, P., 2002. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités. Cemagref Editions.
- Díaz, I., Barrón, V., del Campillo, M.C., Torrent, J., 2010. Testing the ability of vivianite to prevent iron deficiency in pot-grown grapevine. *Sci. Hortic.* 123, 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2009.11.006>
- Directive 91/271/CEE du Conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, 1991.
- Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 2000. , OJ L.
- Dodds, W.K., Bouska, W.W., Eitzmann, J.L., Pilger, T.J., Pitts, K.L., Riley, A.J., Schloesser, J.T., Thornbrugh, D.J., 2009. Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages. *Environ. Sci. Technol.* 43, 12–19. <https://doi.org/10.1021/es801217q>
- Dong, S., Wang, Y., Zhao, Y., Zhou, X., Zheng, H., 2017a. $\text{La}_3^+/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study. *Water Res.* 126, 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.050>
- Dong, S., Wang, Y., Zhao, Y., Zhou, X., Zheng, H., 2017b. $\text{La}_3^+/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study. *Water Res.* 126, 433–441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.050>
- Drenkova-Tuhtan, A., Schneider, M., Franzreb, M., Meyer, C., Gellermann, C., Sextl, G., Mandel, K., Steinmetz, H., 2017. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ particles with magnetic harvesting. *Water Res.* 109, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.039>
- Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., Chapuis, R.P., 2002. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4642–4648. <https://doi.org/10.1021/es011502v>
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R.P., Comeau, Y., 2006. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Res.* 40, 1547–1554. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.001>
- Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J., Smith, K.A., 1999. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Res.* 33, 3595–3602. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00082-2)
- Duchene, P., Vanier, C., 2002. Réflexion sur les paramètres de qualité exigés pour les rejets de stations d'épuration. *Ingénieries Eau-Agric.-Territ.* 3–16.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N., 1999. Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use as a Raw Material by the Phosphate Industry. *Environ. Technol.* 20, 749–758. <https://doi.org/10.1080/09593332008616870>
- Erickson, A.J., Gulliver, J.S., Weiss, P.T., 2007. Enhanced Sand Filtration for Storm Water Phosphorus Removal. *J. Environ. Eng.* 133, 485–497. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2007\)133:5\(485\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:5(485))
- Eymery, J.-P., Teillet, J., 1994. Spectrométrie Mossbauer. Ed. Techniques Ingénieur.
- Fang, L., Shi, Q., Nguyen, J., Wu, B., Wang, Z., Lo, I.M.C., 2017a. Removal Mechanisms of Phosphate by Lanthanum Hydroxide Nanorods: Investigations using EXAFS, ATR-FTIR, DFT, and Surface Complexation Modeling Approaches. *Environ. Sci. Technol.* 51, 12377–12384. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03803>
- Fang, L., Wu, B., Lo, I.M.C., 2017b. Fabrication of silica-free superparamagnetic $\text{ZrO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$ with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism. *Chem. Eng. J.* 319, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.012>
- Fardeau, J.C., Dorioz, J.M., 2000. La dynamique du phosphore dans les zones humides. DUNOD.

- Fejes, P., Nagy, J.B., Lázár, K., Halász, J., 2000. Heat-treatment of isomorphously substituted ZSM-5 (MFI) zeolites: An ESR and Mössbauer spectroscopy and kinetic study. *Appl. Catal. Gen.* 190, 117–135. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00298-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00298-7)
- Gaspard, J.P., 1982. Physisorption and Chemisorption, in: Mutaftschiev, B. (Ed.), *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, NATO Advanced Study Institutes Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 103–118. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7870-6_4
- Genz, A., Kornmüller, A., Jekel, M., 2004. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Res.* 38, 3523–3530. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.006>
- Gerritse, R.G., 1993. Mobility of phosphate from waste water in calcareous sands of Rottneest Island (WA). *Soil Res.* 31, 235–244. <https://doi.org/10.1071/sr9930235>
- Grubb, D.G., Guimaraes, M.S., Valencia, R., 2000. Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *J. Hazard. Mater.* 76, 217–236. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00200-4)
- Grüneberg, B., Kern, J., 2001. Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 44, 69–75. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0811>
- Grunenberger, J., 2012. Fonctionnement et diagnostic des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical: retour d'expérience et perspectives en Alsace 83.
- Gu, W., Xie, Q., Xing, M., Wu, D., 2017. Enhanced adsorption of phosphate onto zinc ferrite by incorporating cerium. *Chem. Eng. Res. Des.* 117, 706–714. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.026>
- Guaya, D., Jiménez, R., Sarango, J., Valderrama, C., Cortina, J.L., 2021. Iron-doped natural clays: Low-cost inorganic adsorbents for phosphate recovering from simulated urban treated wastewater. *J. Water Process Eng.* 43, 102274. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102274>
- Gurgul, J., Łątka, K., Hnat, I., Rynkowski, J., Dzwigaj, S., 2013. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV–vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. *Microporous Mesoporous Mater.* 168, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.015>
- Gustafsson, J.P., Renman, A., Renman, G., Poll, K., 2008. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Res.* 42, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.058>
- Haghseresht, F., Lu, G.Q., 1998. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy Fuels* 12, 1100–1107. <https://doi.org/10.1021/ef9801165>
- Hammer, D.A., 1989. *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Municipal, Industrial and Agricultural*. CRC Press.
- Harouiya, N., Martin Rue, S., Prost-Boucle, S., Liénar, A., Esser, D., Molle, P., 2011. Phosphorus removal by apatite in horizontal flow constructed wetlands for small communities: pilot and full-scale evidence. *Water Sci. Technol.* 63, 1629–1637. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.250>
- Haygarth, P.M., Hepworth, L., Jarvis, S.C., 1998. Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 65–72. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.00131.x>
- Haygarth, P.M., Jarvis, S.C., 1999. Transfer of Phosphorus from Agricultural Soil, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 195–249. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60428-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60428-9)
- Haygarth, P.M., Sharpley, A.N., 2000. Terminology for Phosphorus Transfer. *J. Environ. Qual.* 29, 10–15. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900010002x>
- He, G., Pan, G., Zhang, M., 2011. Studies on the reaction pathway of arsenate adsorption at water–TiO₂ interfaces using density functional theory. *J. Colloid Interface Sci.* 364, 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.040>
- He, S.-B., Yan, L., Kong, H.-N., Liu, Z.-M., Wu, D.-Y., Hu, Z.-B., 2007. Treatment Efficiencies of Constructed Wetlands for Eutrophic Landscape River Water* *Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program)(No. 2002AA601013). *Pedosphere* 17, 522–528. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(07\)60062-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(07)60062-9)
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Wang, L., 2017. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism. *Appl. Surf. Sci.* 426, 995–1004. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.272>
- Hermann, I., Nordqvist, K., Hedström, A., Viklander, M., 2014. Effect of temperature on the performance of laboratory-scale phosphorus-removing filter beds in on-site wastewater treatment. *Chemosphere* 117, 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.069>

- Hoagland, P., Anderson, D.M., Kaoru, Y., White, A.W., 2002. The economic effects of harmful algal blooms in the United States: Estimates, assessment issues, and information needs. *Estuaries* 25, 819–837. <https://doi.org/10.1007/BF02804908>
- Hutchins, A., R., 1973. New Method Simplifies Design of Activated Carbon Systems. *Chem Eng* 80, 133–138.
- Ingrid Chorus, J.B., Ian R. Falconer, Henry J. Salas, 2000. Health Risks Caused by Freshwater Cyanobacteria in Recreational Waters. *J. Toxicol. Environ. Health Part B* 3, 323–347. <https://doi.org/10.1080/109374000436364>
- Ismail, Z.Z., 2012. Kinetic study for phosphate removal from water by recycled date-palm wastes as agricultural by-products. *Int. J. Environ. Stud.* 69, 135–149. <https://doi.org/10.1080/00207233.2012.656975>
- Iwema, A., Raby, D., Lesavre, J., Molle, P., Boutin, C., Beck, C., Merlin, G., Dap, S., Reeb, G., Esser, D., 2005. Epuration des eaux usées domestiques, par filtres-plantes macrophytes (télécharger le document) [WWW Document]. URL https://www.eaurmc.fr/jcms/dma_40449/fr/epuration-des-eaux-usees-domestiques-par-filtres-plantes-macrophytes (accessed 8.4.23).
- Janssen, P.M.J., van der Pijl, P., Roeleveld, P.J., Visser, A., Wortel, N., 2006. STOWA-Filtratie-Technikien RWZI's.
- Jewur, S.S., Kuriacose, J.C., 1977. Studies on the thermal decomposition of ferric acetate. *Thermochim. Acta* 19, 195–200. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85107-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85107-1)
- Johansson, L., 1999. Industrial By-Products and Natural Substrata as Phosphorus Sorbents. *Environ. Technol.* 20, 309–316. <https://doi.org/10.1080/09593332008616822>
- Johansson Westholm, L., 2010. The Use of Blast Furnace Slag for Removal of Phosphorus from Wastewater in Sweden—A Review. *Water* 2, 826–837. <https://doi.org/10.3390/w2040826>
- Johansson Westholm, L., 2006. Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Res.* 40, 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.006>
- Ju, X., Hou, J., Tang, Y., Sun, Y., Zheng, S., Xu, Z., 2016. ZrO₂ nanoparticles confined in CMK-3 as highly effective sorbent for phosphate adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 230, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.002>
- Kaasik, A., Vohla, C., Möttele, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K., 2008. Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Res.* 42, 1315–1323. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.002>
- Kadlec, R.H., 2000. The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecol. Eng.* 15, 105–119. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(99\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(99)00039-7)
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., 1996. Treatment wetlands.
- Kalaitzidou, K., Mitrakas, M., Raptopoulou, C., Tolkou, A., Palasantza, P.-A., Zouboulis, A., 2016. Pilot-Scale Phosphate Recovery from Secondary Wastewater Effluents. *Environ. Process.* 3, 5–22. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0139-1>
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M., 2004a. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.042>
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M., 2004b. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.042>
- Karachalios, A., P., 2012. Nutrient removal from water by various quaternized wood agricultural residues using a choline based ionic liquid analogue. Stevens Institute of Technology, New Jersey, United States.
- Kemiha, M., Minh, D.P., Lyczko, N., Nzihou, A., Sharrock, P., 2014. Highly Porous Calcium Hydroxyapatite-based Composites for Air Pollution Control. *Procedia Eng., SYMPHOS 2013 - 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry* 83, 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.044>
- Khadhraoui, M., Watanabe, T., Kuroda, M., 2002. The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Res.* 36, 3711–3718. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00096-9)
- Kim, J., Deng, Q., Benjamin, M.M., 2008. Simultaneous removal of phosphorus and foulants in a hybrid coagulation/membrane filtration system. *Water Res.* 42, 2017–2024. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.017>
- Kim, M., Kim, H., Byeon, S.-H., 2017. Layered Yttrium Hydroxide I-Y(OH)₃ Luminescent Adsorbent for Detection and Recovery of Phosphate from Water over a Wide pH Range. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 40461–40470. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13437>
- Köse, T.E., Kivanç, B., 2011. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chem. Eng. J.* 178, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.129>

- Kunaschk, M., Schmalz, V., Dietrich, N., Dittmar, T., Worch, E., 2015. Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide – A contribution to phosphorus recycling. *Water Res.* 71, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.001>
- Kuzawa, K., Jung, Y.-J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., Lee, T.-G., 2006a. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere* 62, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.015>
- Kuzawa, K., Jung, Y.-J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., Lee, T.-G., 2006b. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere* 62, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.015>
- Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D.D., Nadagouda, M.N., 2016. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. *Chem. Eng. J.* 284, 1386–1396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>
- Langer, M., Väänänen, J., Boulestreau, M., Mieke, U., Bourdon, C., Lesjean, B., 2017. Advanced phosphorus removal via coagulation, flocculation and microsieving filtration in tertiary treatment. *Water Sci. Technol.* 75, 2875–2882. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.166>
- Langergraber, G., 2008. Modeling of Processes in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Review. *Vadose Zone J.* 7, 830–842. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0054>
- Langmuir, I., 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Laridi, R., Auclair, J.-C., Benmoussa, H., 2005. Laboratory and Pilot-scale Phosphate and Ammonium Removal by Controlled Struvite Precipitation Following Coagulation and Flocculation of Swine Wastewater. *Environ. Technol.* 26, 525–536. <https://doi.org/10.1080/09593332608618533>
- Larsson, S., Cuingnet, C., Clause, P., Jakobsson, I., Dawson, M., Backlund, A., Mavrogianopoulos, G., 2003. Short-rotation Willow Biomass Plantations Irrigated and Fertilised with Wastewaters. Results from a 4-year multidisciplinary field project in Sweden, France, Northern Ireland and Greece.
- Le Cloirec, P., 2003. Adsorption en Traitement de l'air. Ed. Techniques Ingénieur.
- Leo, C.P., Chai, W.K., Mohammad, A.W., Qi, Y., Hoedley, A.F.A., Chai, S.P., 2011. Phosphorus removal using nanofiltration membranes. *Water Sci. Technol.* 64, 199–205. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.598>
- Li, D., Min, H., Jiang, X., Ran, X., Zou, L., Fan, J., 2013. One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 404, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.018>
- Li, L., Stanforth, R., 2000. Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* 230, 12–21. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7072>
- Li, R., Li, X., 2017. Recovery of phosphorus and volatile fatty acids from wastewater and food waste with an iron-flocculation sequencing batch reactor and acidogenic co-fermentation. *Bioresour. Technol.* 245, 615–624. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.199>
- Li, W., Feng, X., Yan, Y., Sparks, D.L., Phillips, B.L., 2013a. Solid-State NMR Spectroscopic Study of Phosphate Sorption Mechanisms on Aluminum (Hydr)oxides. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8308–8315. <https://doi.org/10.1021/es400874s>
- Li, Y., Geng, G., Hao, J., Zhang, J., Yang, C., Li, B., 2015b. Optimized synthesis of LiFePO₄ composites via rheological phase assisted method from FePO₄ with acetic acid as dispersant. *Electrochimica Acta* 186, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.121>
- Liey, S., 2010. Quelles valorisations pour les dépôts du premier étage des filtres plantés d'hélophytes traitant des eaux usées brutes ? (Mémoire de fin d'étude Ingénieur). Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers (ESA) et Atelier Reeb (Strasbourg).
- LIFE, 2001. Dénitratation et déphosphatation des eaux épurées de station d'épuration par irrigation des taillis à très courtes rotation. (Rapport final. LIFE 97ENV/F/182.).
- Liu, H., Sun, X., Yin, C., Hu, C., 2008. Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂. *J. Hazard. Mater.* 151, 616–622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.033>
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., Zhou, Q., 2011. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *J. Colloid Interface Sci.* 364, 490–496. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.067>
- Liu, Y.-T., Hesterberg, D., 2011. Phosphate Bonding on Noncrystalline Al/Fe-Hydroxide Coprecipitates. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6283–6289. <https://doi.org/10.1021/es201597j>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N.S., 2014. Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 847–907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>

- Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution, 1964.
- Luff, B.B., Reed, R.B., 1980. Thermodynamic properties of magnesium potassium orthophosphate hexahydrate. *J. Chem. Eng. Data* 25, 310–312. <https://doi.org/10.1021/je60087a028>
- Lyczko, N., Nzihou, A., Sharrok, P., 2014. Calcium Phosphate Sorbent for Environmental Application. *Procedia Eng., SYMPHOS 2013 - 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry* 83, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.051>
- Maity, J.P., Hsu, C.-M., Lin, T.-J., Lee, W.-C., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Chen, C.-Y., 2018. Removal of fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption isotherm, adsorption kinetic and adsorption Thermodynamics. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 9, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.001>
- Maldonado, C.S., De la Rosa, J.R., Lucio-Ortiz, C.J., Hernández-Ramírez, A., Barraza, F.F.C., Valente, J.S., 2014. Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene. *Materials* 7, 2062–2086. <https://doi.org/10.3390/ma7032062>
- Mann, R.A., Bavor, H.J., 1993. Phosphorus Removal in Constructed Wetlands Using Gravel and Industrial Waste Substrata. *Water Sci. Technol.* 27, 107–113. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0027>
- Mayer, B.K., Baker, L.A., Boyer, T.H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M.A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P., Rittmann, B.E., 2016. Total Value of Phosphorus Recovery. *Environ. Sci. Technol.* 50, 6606–6620. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01239>
- Mekonnen, D.T., Alemayehu, E., Lennartz, B., 2021. Fixed-Bed Column Technique for the Removal of Phosphate from Water Using Leftover Coal. *Mater. Basel Switz.* 14, 5466. <https://doi.org/10.3390/ma14195466>
- Midorikawa, I., Aoki, H., Omori, A., Shimizu, T., Kawaguchi, Y., Kassai, K., Murakami, T., 2008. Recovery of high purity phosphorus from municipal wastewater secondary effluent by a high-speed adsorbent. *Water Sci. Technol.* 58, 1601–1607. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.537>
- Mihályi, R.M., Lázár, K., Kollár, M., Lónyi, F., Pál-Borbély, G., Szegedi, Á., 2008. Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous Mesoporous Mater., Selected Papers from the 2nd International workshop of the European Network of Excellence (IN Situ Study and Development of Processes Involving NanoPORous Solids)* 110, 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.001>
- Mitchell, S.M., Ullman, J.L., 2016. Removal of Phosphorus, BOD, and Pharmaceuticals by Rapid Rate Sand Filtration and Ultrafiltration Systems. *J. Environ. Eng.* 142, 06016006. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001137](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001137)
- Moldoveanu, S.C., David, V., 2013. Chapter 8 - Solutes in HPLC, in: Moldoveanu, S.C., David, V. (Eds.), *Essentials in Modern HPLC Separations*. Elsevier, pp. 449–464. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385013-3.00008-2>
- Moletta, R., 2002. *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*.
- Molle, P., Laure, G., Stéphanie, P., Zeqin, D., Gwenaël, B., 2006. *Élimination de l'azote global dans les filtres plantés de roseaux (CEMAGREF)*.
- Molle, P., 2012. *Les filtres plantés de roseaux : évolution de la recherche et tendances actuelles*. *Sci. Eau Territ. Numéro* 9, 24. <https://doi.org/10.3917/set.009.0024>
- Molle, P., 2003. *Filtres plantés de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore (phdthesis)*. Doctorat discipline Energétique génie des procédés, Université Montpellier II.
- Molle, P., Harouiya, N., Boucle, S.P., 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 (report)*. irstea.
- Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A., 2005a. How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the French systems. *Water Sci. Technol.* 51, 11–21. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0277>
- Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A., 2004. *Traitement des eaux usées domestiques par marais artificiels : état de l'art et performances des filtres plantés de roseaux en France* 10.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A., 2005b. Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 51, 193–203. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0318>
- Moxey, A., 2012. *Agriculture and water quality : Monetary costs and benefits across OECD countries*.

- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Pham, T.Q., Li, F.M., Nguyen, T.V., Bui, X.T., 2015. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. *Sci. Total Environ.* 523, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.126>
- Nicholls, H.A., Osborn, D.W., 1979. Bacterial Stress: Prerequisite for Biological Removal of Phosphorus. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51, 557–569.
- Nieminen, M., Jarva, M., 1996. Phosphorus adsorption by peat from drained mires in southern Finland. *Scand. J. For. Res.* 11, 321–326. <https://doi.org/10.1080/02827589609382942>
- Ober, J.A., 2016. Mineral commodity summaries 2016, Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/70170140>
- Oleszkiewicz, J., 2015. OPTIONS FOR IMPROVED NUTRIENT REMOVAL AND RECOVERY 8.
- Ortiz, F.G., Aguilera, P.G., Ollero, P., 2014. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. *Chem. Eng. J.* 253, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.114>
- Ou, X., Gu, H., Wu, Y., Lu, J., Zheng, Y., 2013. Chemical and morphological transformation through hydrothermal process for LiFePO₄ preparation in organic-free system. *Electrochimica Acta* 96, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.042>
- Panayotova, M.I., 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Manag.* 21, 671–676. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00115-X)
- Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Shearer, L., Gibb, S.W., Taggart, M.A., 2020. Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. *Water Res.* 173, 115573. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115573>
- Perciasepe, R., 1998. National Strategy For The Development Of Regional Nutrient Criteria.
- Piol, M.N., Paricoto, M., Saralegui, A.B., Basack, S., Vullo, D., Boeykens, S.P., 2019. Dolomite used in phosphate water treatment: Desorption processes, recovery, reuse and final disposition. *J. Environ. Manage.* 237, 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.085>
- Piveteau, S., Picard, S., Dabert, P., Daumer, M.-L., 2017. Dissolution of particulate phosphorus in pig slurry through biological acidification: A critical step for maximum phosphorus recovery as struvite. *Water Res.* 124, 693–701. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.017>
- Pretty, J.N., Mason, C.F., Nedwell, D.B., Hine, R.E., Leaf, S., Dils, R., 2003. Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. *Environ. Sci. Technol.* 37, 201–208. <https://doi.org/10.1021/es020793k>
- Priambodo, R., Shih, Y.-J., Huang, Y.-H., 2017. Phosphorus recovery as ferrous phosphate (vivianite) from wastewater produced in manufacture of thin film transistor-liquid crystal displays (TFT-LCD) by a fluidized bed crystallizer (FBC). *RSC Adv.* 7, 40819–40828. <https://doi.org/10.1039/C7RA06308C>
- Prigent, S., 2012. Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux 230.
- RAO, S.R., VARADARAJU, U.V., 2015. Hydrothermal synthesis of LiFePO₄ nanorods composed of nanoparticles from vivianite precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery applications. *Bull. Mater. Sci.* 38, 1385–1388. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1025-6>
- Reddy, B.M., Sreekanth, P.M., Lakshmanan, P., Khan, A., 2006. Synthesis, characterization and activity study of SO₄²⁻/CexZr1-xO₂ solid superacid catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* 244, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.054>
- Rengaraj, S., Moon, S.-H., 2002. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.* 36, 1783–1793. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00380-3)
- Rittmann, B.E., McCarty, P.L., 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Education.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Rout, P.R., Bhunia, P., Dash, R.R., 2017. Evaluation of kinetic and statistical models for predicting breakthrough curves of phosphate removal using dolochar-packed columns. *J. Water Process Eng.* 17, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.003>
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- Sakadevan, K., Bavor, H.J., 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.* 32, 393–399. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00271-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00271-6)

- Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., Hecky, R.E., Orihel, D.M., 2016. Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8923–8929. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02204>
- Schneider, M., Drenkova-Tuhtan, A., Szczerba, W., Gellermann, C., Meyer, C., Steinmetz, H., Mandel, K., SEXTL, G., 2017. Nanostructured ZnFeZr oxyhydroxide precipitate as efficient phosphate adsorber in waste water: understanding the role of different material-building-blocks. *Environ. Sci. Nano* 4, 180–190. <https://doi.org/10.1039/C6EN00507A>
- Sebei, H., Pham Minh, D., Lyczko, N., Sharrock, P., Nzihou, A., 2017. Hydroxyapatite-based sorbents: elaboration, characterization and application for the removal of catechol from the aqueous phase. *Environ. Technol.* 38, 2611–2620. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1271829>
- Sedlak, R.I., 1991. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice, Second Edition. CRC Press.
- Selman, M., 2007. Eutrophication: An Overview of Status, Trends, Policies, and Strategies. *World Resour. Inst.*
- Shilton, A.N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R.G., Bilby, S.C., 2006. Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience. *Water Res.* 40, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.002>
- Sibanda, H.M., Young, S.D., 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.* 37, 197–204. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1986.tb00020.x>
- Singman, C.N., 1984. Atomic volume and allotropy of the elements. *J. Chem. Educ.* 61, 137. <https://doi.org/10.1021/ed061p137>
- Smolders, G.J.F., Meij, J. van der, Loosdrecht, M.C.M. van, Heijnen, J.J., 1994. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 461–470. <https://doi.org/10.1002/bit.260430605>
- Song, Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E., 2002b. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. *Chemosphere* 48, 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00183-2)
- Song, Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E., 2002a. The Effect of Carbonate on the Precipitation of Calcium Phosphate. *Environ. Technol.* 23, 207–215. <https://doi.org/10.1080/09593332508618427>
- Stefanakis, A.I., Tsihrintzis, V.A., 2012. Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 181–182, 416–430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.108>
- Stricker, A.E., Hédouit, A., 2010. Phosphore des eaux usées: état des lieux et perspectives (report). irstea.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons.
- Su, Y., Yang, W., Sun, W., Li, Q., Shang, J.K., 2015. Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water. *Chem. Eng. J.* 268, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.070>
- Sun, X., Imai, T., Sekine, M., Higuchi, T., Yamamoto, K., Kanno, A., Nakazono, S., 2014a. Adsorption of phosphate using calcined Mg₃–Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3623–3630. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.057>
- Sun, X., Imai, T., Sekine, M., Higuchi, T., Yamamoto, K., Kanno, A., Nakazono, S., 2014b. Adsorption of phosphate using calcined Mg₃–Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3623–3630. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.057>
- Suresh Kumar, P., Ejerssa, W.W., Wegener, C.C., Korving, L., Dugulan, A.I., Temmink, H., van Loosdrecht, M.C.M., Witkamp, G.-J., 2018. Understanding and improving the reusability of phosphate adsorbents for wastewater effluent polishing. *Water Res.* 145, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.040>
- Syers, J.K., Iskandar, I.K., 1981. Soil-phosphorus chemistry. *Modelling Wastewater Renovation*. John Wiley and Sons. 577-599.
- Tanner, C.C., 1996. Plants for constructed wetland treatment systems — A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species. *Ecol. Eng.* 7, 59–83. [https://doi.org/10.1016/0925-8574\(95\)00066-6](https://doi.org/10.1016/0925-8574(95)00066-6)
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Metcalf & Eddy wastewater engineering: treatment and reuse*. 361-411.
- Thomas, H.C., 1944. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>

- Trivedi, P., Axe, L., 2006. Long-term fate of metal contaminants in soils and sediments: Role of intraparticle diffusion in hydrous metal oxides, in: *Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils*. CRC Press, pp. 57–71. <https://doi.org/10.1201/9781420042832>
- Tsukada, T., Segawa, H., Yasumori, A., Okada, K., 1999. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *J. Mater. Chem.* 9, 549–553. <https://doi.org/10.1039/A806728G>
- Turner, B.L., Haygarth, P.M., 2001. Phosphorus solubilization in rewetted soils. *Nature* 411, 258–258. <https://doi.org/10.1038/35077146>
- US EPA, 2015. *A Compilation of Cost Data Associated with the Impacts and Control of Nutrient Pollution*.
- US EPA, 1993. *Nutrient/eutrophication impacts*. United State Environmental Protection Agency (Chapter 2), in: *Technical Guidance Manual for Performing Wasteload Allocations, Book IV: Lakes and Impoundments*. Washington, DC.
- Van Den Berg, C.M.G., 1995. Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Mar. Chem., The Chemistry of Iron in Seawater and its Interaction with Phytoplankton* 50, 139–157. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00032-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00032-M)
- Villiermaux, J., 1995. *Génie de la réaction chimique, 2e édition*. Tec & Doc Lavoisier. ed.
- Vymazal, J., 2011. Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review. *Hydrobiologia* 674, 133–156. <https://doi.org/10.1007/s10750-011-0738-9>
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ., Contaminants in Natural and Constructed Wetlands: Pollutant Dynamics and Control* 380, 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>
- Vymazal, J., 1998. *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*.
- Wagner, M., Loy, A., Nogueira, R., Purkhold, U., Lee, N., Daims, H., 2002. Microbial community composition and function in wastewater treatment plants. *Antonie Van Leeuwenhoek* 81, 665–680. <https://doi.org/10.1023/A:1020586312170>
- Wang, Liu, Tan, Li, Feng, Sparks, D.L., 2013. Characteristics of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite: Comparison With Well-Crystalline Fe (Hydr)Oxides. *Soil Sci.* 178, 1. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31828683f8>
- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Li, T., 2016. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar. *Chemosphere* 150, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.004>
- Wanko Ngnien, A., 2005. *Etude des mécanismes de transfert et évaluation des capacités d'oxygénation et de traitement des dispositifs de traitement par cultures fixées sur supports granulaires fins alimentés en discontinu-développement d'un modèle de biodégradation (These de doctorat)*. Strasbourg 1.
- Wathugala, A.G., Suzuki, T., Kurihara, Y., 1987. Removal of nitrogen, phosphorus and COD from waste water using sand filtration system with Phragmites Australis. *Water Res.* 21, 1217–1224. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90173-4)
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Wen, Z., Zhang, Y., Dai, C., 2014. Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI). *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 457, 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.017>
- Whalley, M., Laidlaw, S., Steel, P., Shikowski, D., 2013. Meeting Ultra-Low Effluent Phosphorus in Small, Cold-Climate WWTFs. *Proc. Water Environ. Fed.* 2013, 213–217. <https://doi.org/10.2175/193864713813525338>
- Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1, 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>
- Wu, B., Wan, J., Zhang, Y., Pan, B., Lo, I.M.C., 2020a. Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 54, 50–66. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05569>
- Wu, R.S.S., 1999. Eutrophication, Water Borne Pathogens and Xenobiotic Compounds: Environmental Risks and Challenges. *Mar. Pollut. Bull.* 39, 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00014-4)
- Xie, J., Wang, Z., Lu, S., Wu, D., Zhang, Z., Kong, H., 2014b. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials. *Chem. Eng. J.* 254, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.113>
- Xiong, H., Moyo, M., Motchelaho, M.A.M., Jewell, L.L., Coville, N.J., 2010. Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Appl. Catal. Gen.* 388, 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.039>

- Xiong, W., Peng, J., 2008. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. *Water Res.* 42, 4869–4877. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.030>
- Xu, X., Gao, B., Yue, Q., Zhong, Q., 2011. Sorption of phosphate onto giant reed based adsorbent: FTIR, Raman spectrum analysis and dynamic sorption/desorption properties in filter bed. *Bioresour. Technol.*, Special Issue on Challenges in Environmental Science and Engineering, CESE-2010: Technological Advances in Waste Treatment for a Sustainable Future 102, 5278–5282. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.130>
- Xu, X., Gao, B.-Y., Yue, Q.-Y., Zhong, Q.-Q., 2010. Preparation of agricultural by-product based anion exchanger and its utilization for nitrate and phosphate removal. *Bioresour. Technol.* 101, 8558–8564. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.060>
- Yan, J., Kirk, D.W., Jia, C.Q., Liu, X., 2007. Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes. *J. Hazard. Mater.* 148, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.055>
- Yang, K., Yan, L., Yang, Y., Yu, S., Shan, R., Yu, H., Zhu, B., Du, B., 2014. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 124, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.042>
- Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G., Fu, J., 2006. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Sep. Purif. Technol.* 50, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.004>
- Ye, Z., Shen, Y., Ye, X., Zhang, Z., Chen, S., Shi, J., 2014. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *J. Environ. Sci.* 26, 991–1000. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60536-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60536-7)
- Yildiz, E., 2004. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration. *Sep. Purif. Technol.* 35, 241–252. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00145-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00145-X)
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 509–516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- You, X., Valderrama, C., Soldatov, V., Cortina, J.L., 2018. Phosphate recovery from treated municipal wastewater using hybrid anion exchangers containing hydrated ferric oxide nanoparticles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93, 358–364. <https://doi.org/10.1002/jctb.5361>
- Yu, Y., Paul Chen, J., 2015. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe–Mg–La tri-metal composite sorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 445, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.056>
- Yue, Q.-Y., Wang, W.-Y., Gao, B.-Y., Xu, X., Zhang, J., Li, Q., 2010. Phosphate Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Giant Reed. *Water Environ. Res.* 82, 374–381. <https://doi.org/10.2175/106143009X12529484815719>
- Zach-Maor, A., Semiat, R., Shemer, H., 2011. Adsorption–desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: Interface and bulk interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 608–614. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.062>
- Zhang, G., Liu, H., Liu, R., Qu, J., 2009. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 335, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.019>
- Zhang, L., Gao, Y., Xu, Y., Liu, J., 2016. Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: a comparative study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 1232–1239. <https://doi.org/10.1002/jctb.4710>
- Zhang, L., Wan, L., Chang, N., Liu, J., Duan, C., Zhou, Q., Li, X., Wang, X., 2011. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. *J. Hazard. Mater.* 190, 848–855. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.021>
- Zhang, Z., Wang, X., Wang, H., Zhao, J., 2018. Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process. *Chem. Eng. J.* 344, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.066>
- Zhou, Q., Wang, X., Liu, J., Zhang, L., 2012. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chem. Eng. J.* 200–202, 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.123>

Annexes : Chapitre III

I. Annexe 1 : Cinétique d'adsorption du P

I.1 Concentration initiale en phosphore

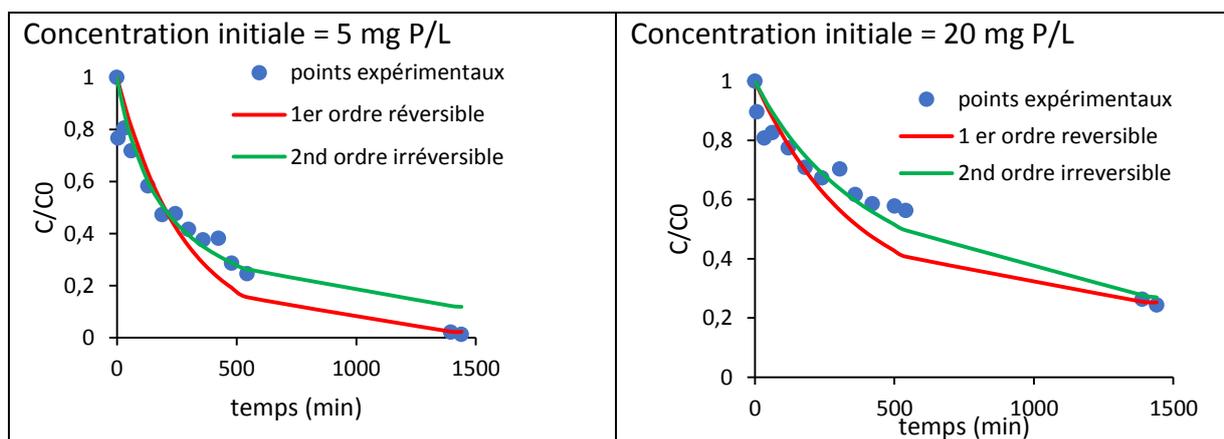


Figure 102 : Cinétique d'absorption avec l'alumine

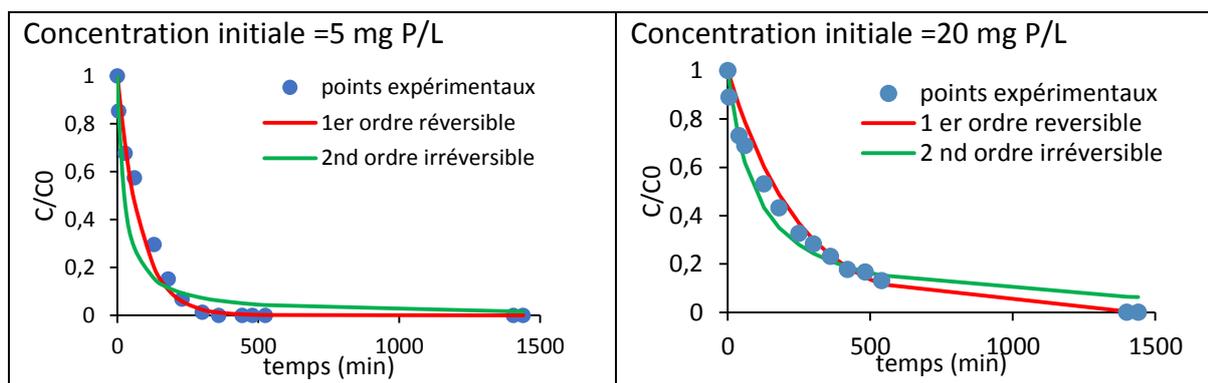


Figure 103 : Cinétique d'absorption avec Al-Fe

I.2 Rapport solide/liquide

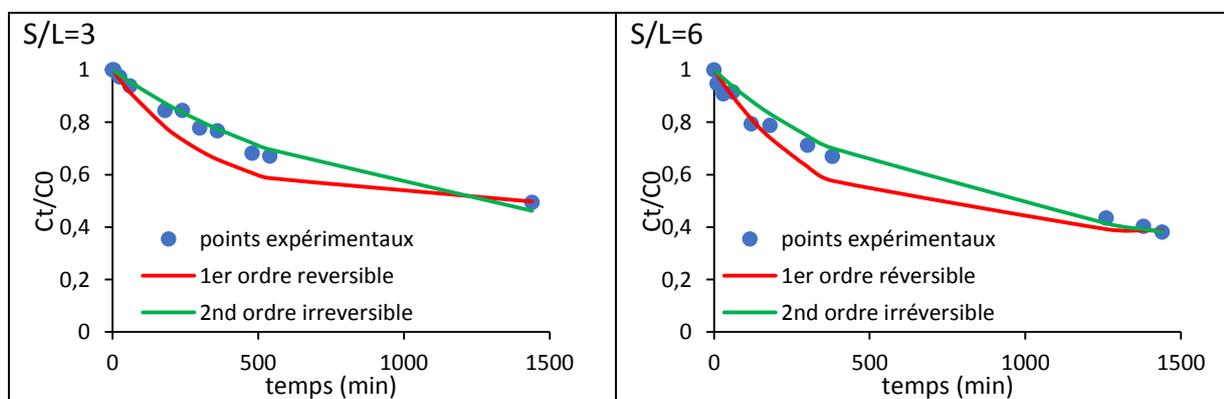


Figure 104 : Adsorption avec l'alumine

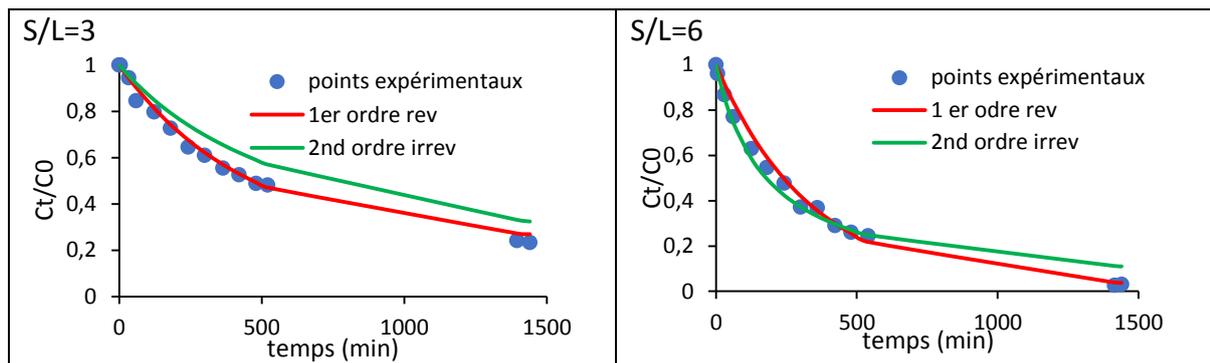


Figure 105 : Adsorption avec l'alumine dopée

I.3 Eaux usées traitées

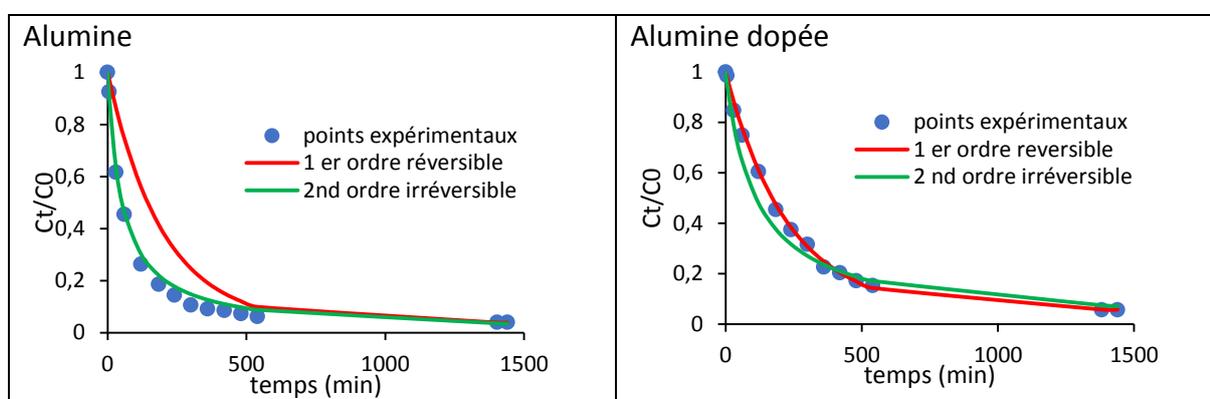


Figure 106 : Cinétique d'adsorption dans des eaux usées traitées

I.4 Cinétique d'adsorption à une vitesse d'agitation de 200 tr/min

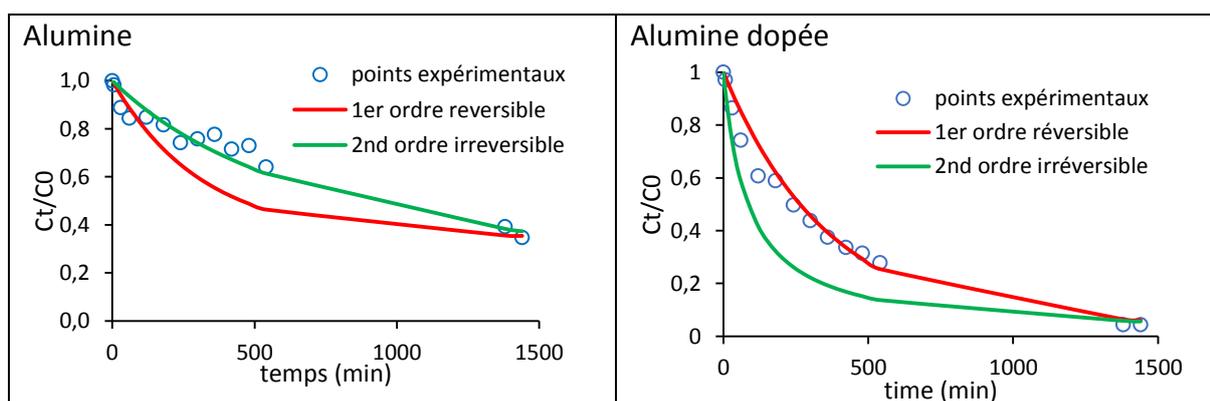


Figure 107 : Cinétique d'adsorption à 200 tr/min

II. Annexe 2 : Alumine imprégnée

II.1 Cinétique du P adsorbé par les Al-Fe non calcinées

II.1.1 Alumine dopée avec du nitrate de fer

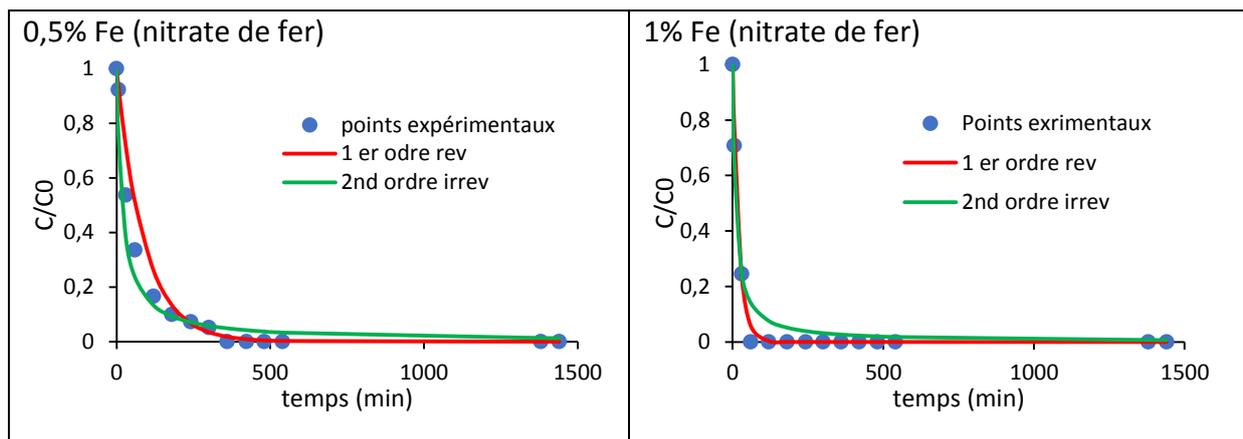


Figure 108 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe non calcinée

II.1.2 Alumine dopée avec l'acétate de fer

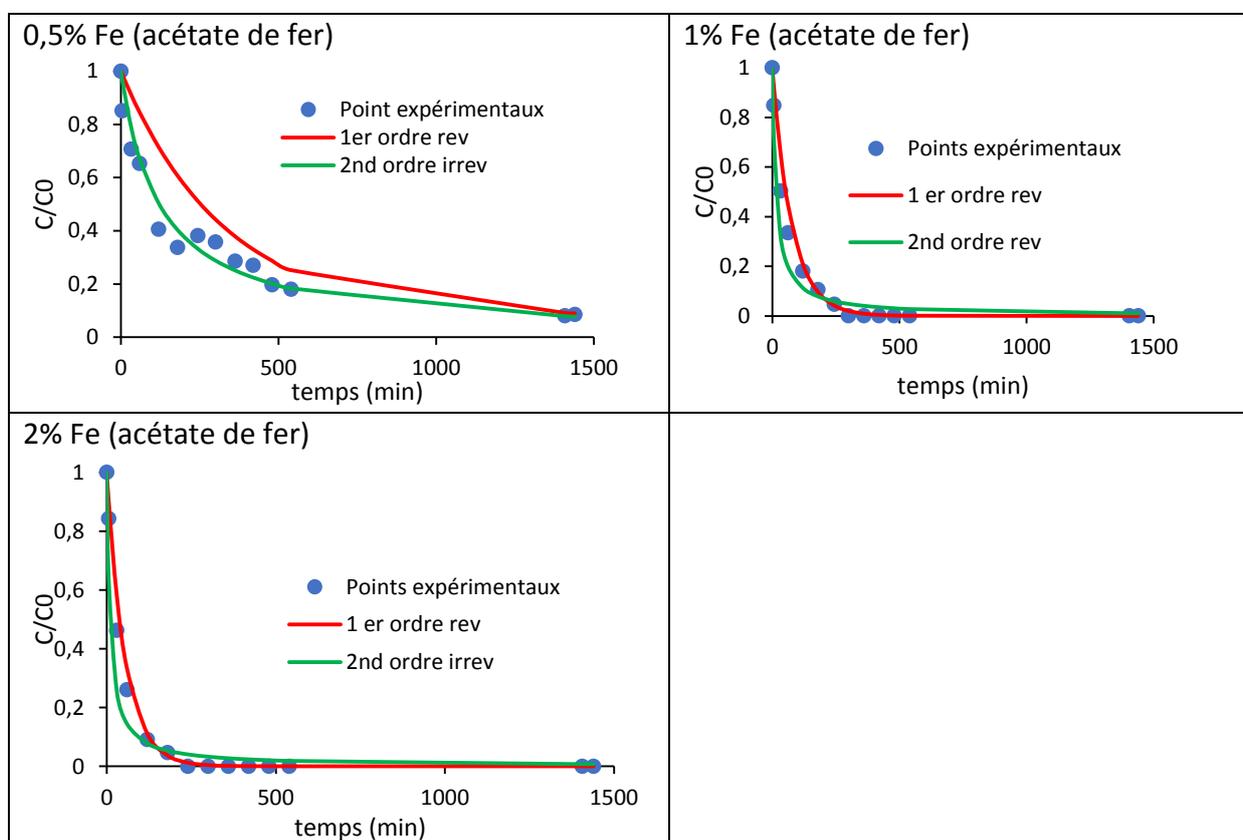


Figure 109 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe non calcinée

II.2 Cinétique du P adsorbé par les Al-Fe calcinées

II.2.1 Alumine dopée avec du nitrate de fer (calcinée à 450 °C)

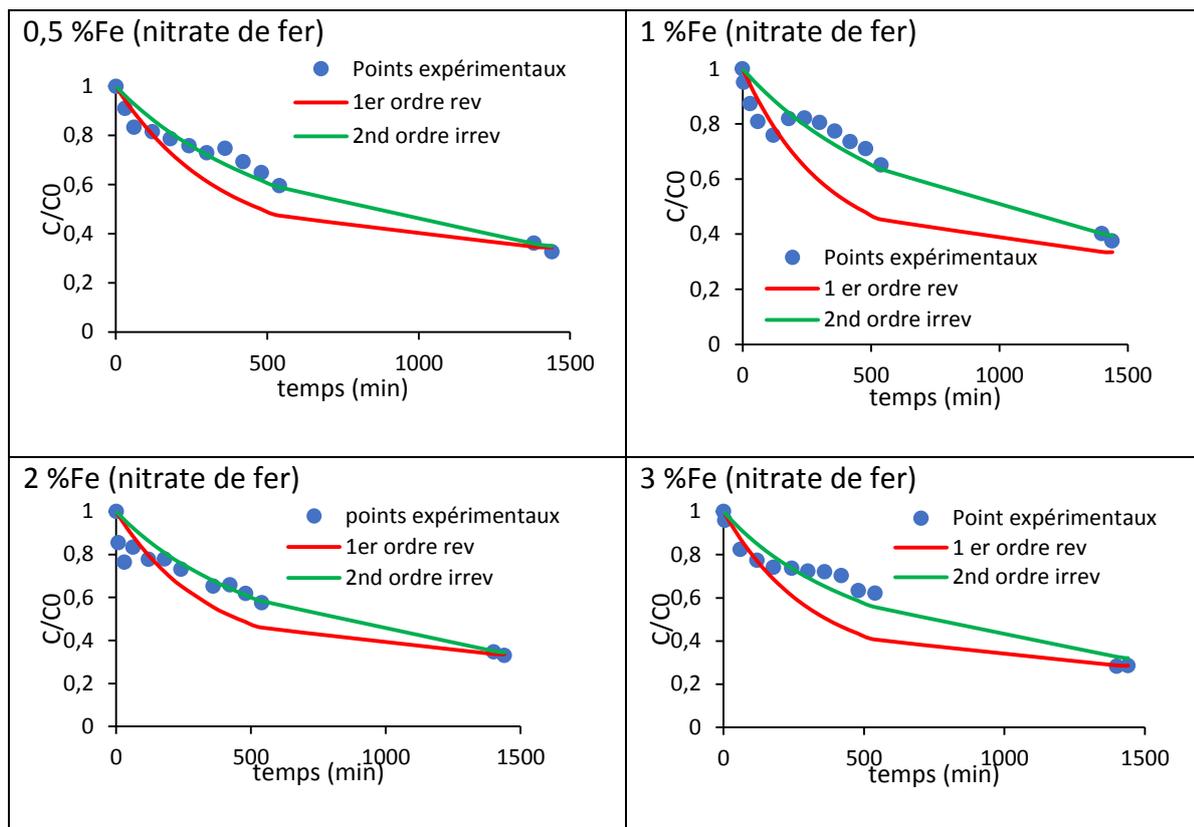


Figure 110 : Cinétique d'adsorption par l'alumine dopée calcinée à 450 °C

II.2.2 Alumine dopée avec de l'acétate de fer calcinée à (450 °C)

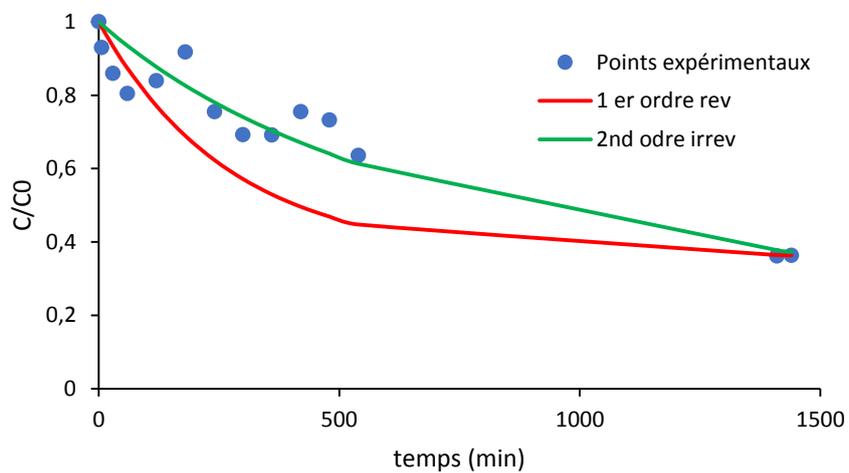


Figure 111 : Cinétique d'adsorption par Al-Fe calcinée 2% Fe (acétate de fer)

II.2.3 Alumine dopée avec du sulfate de fer (calcinée à 450 °C)

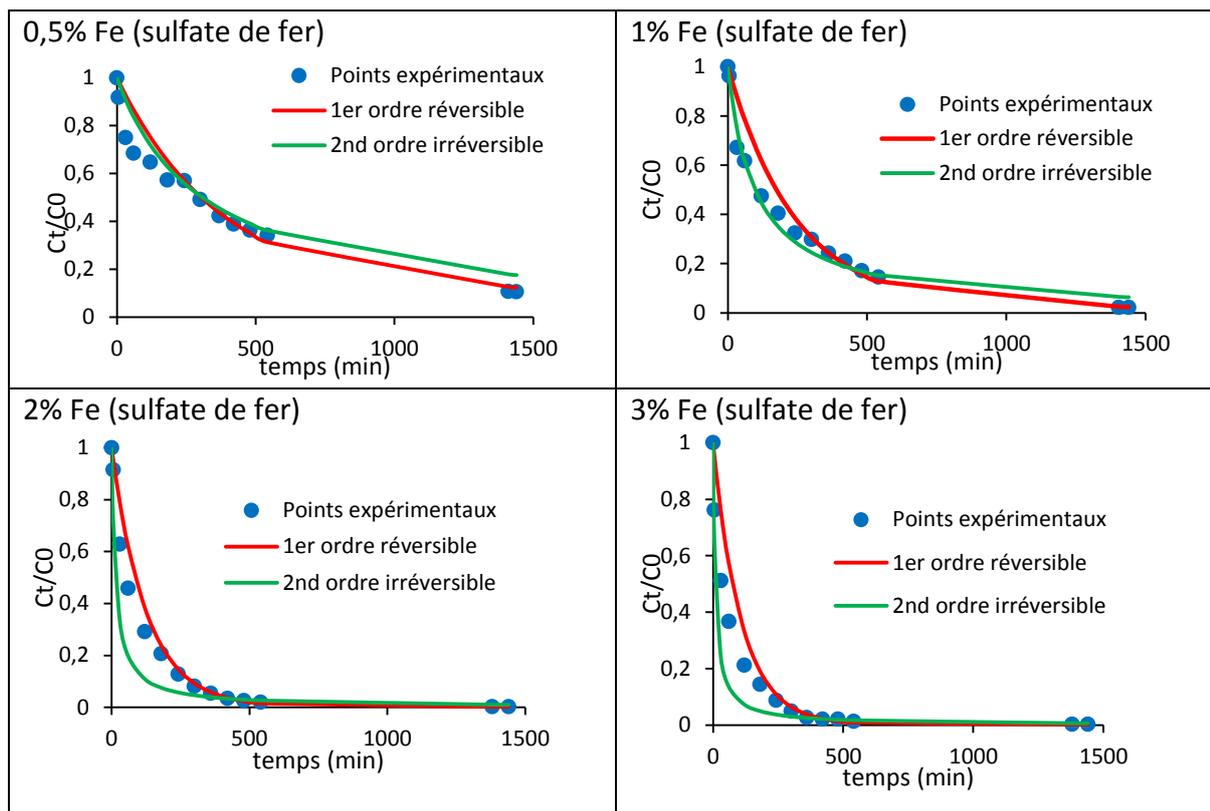


Figure 112 : Cinétique d'adsorption avec Al-Fe calcinée

II.3 Comportement des aluminés imprégnés

II.3.1 Alumine dopée avec du nitrate de fer

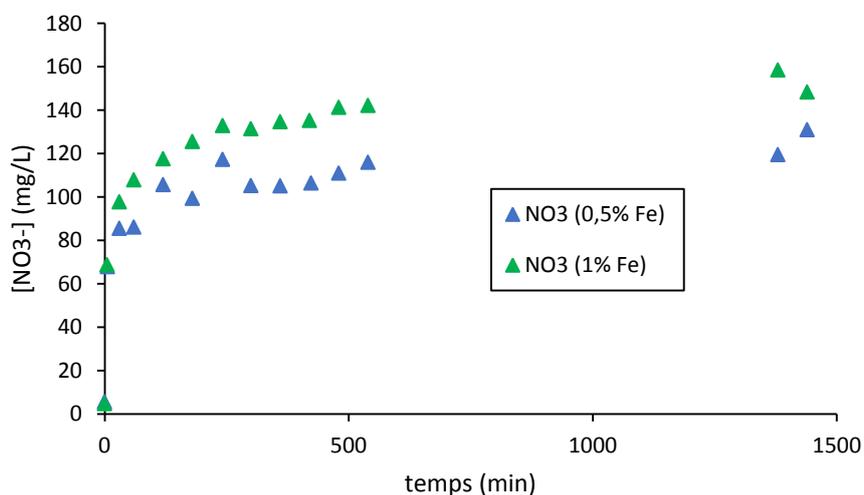


Figure 113 : Dissolution du nitrate de l'alumine dopée avec du nitrate de fer non calcinée

II.3.2 Alumine dopée avec l'acétate de fer

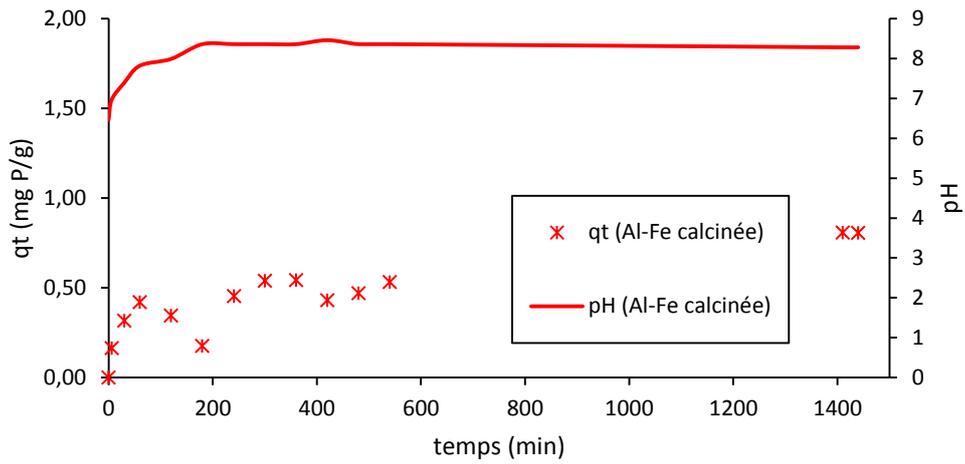


Figure 114 : Adsorption avec l'alumine dopée avec acétate de fer calcinée (2%)

II.3.3 Alumine dopée avec du sulfate de fer

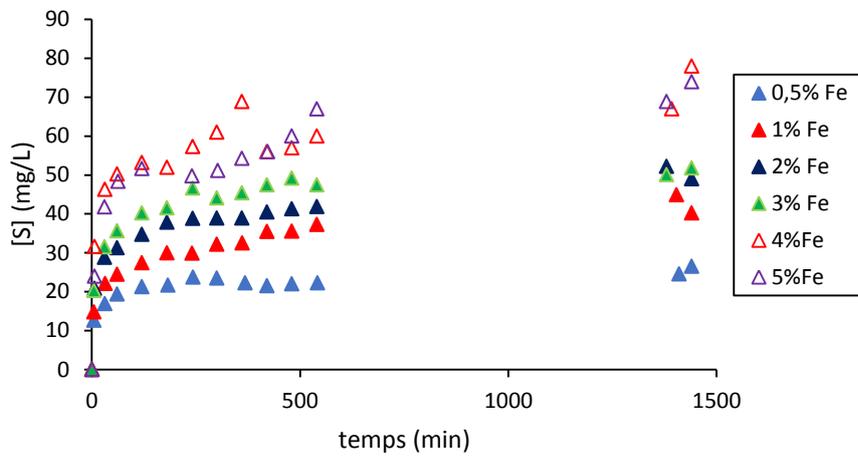


Figure 115 : Dissolution du soufre de l'alumine dopée avec du sulfate de fer calcinée à 450°C

III. Annexe 3 : adsorption en colonne

III.1 Evolution du P adsorbé et du pH

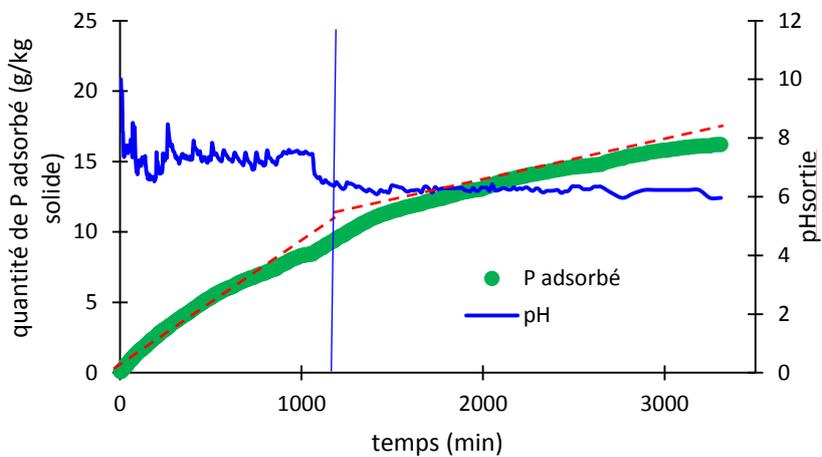


Figure 116 : Evolution de la quantité de P adsorbée et du pH_{sortie} (hauteur = 5 cm)

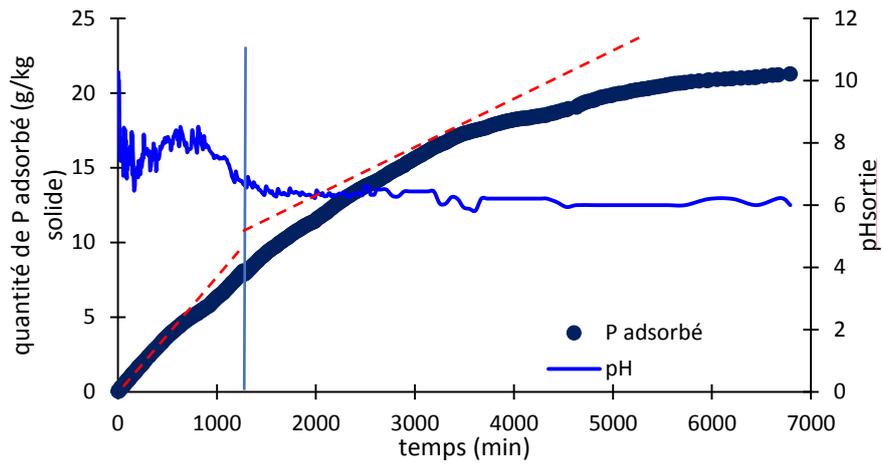


Figure 117 : Evolution de la quantité de P adsorbée et du pH_{sortie} (hauteur = 10 cm)

III.2 Modélisation des courbes de percée

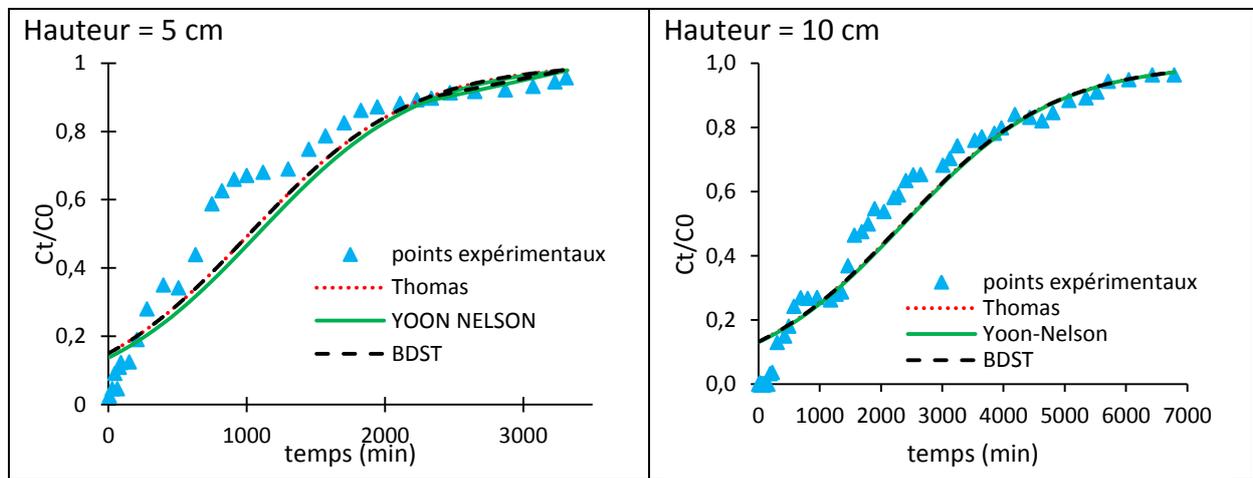


Figure 118 : Modélisation de la courbe de percée

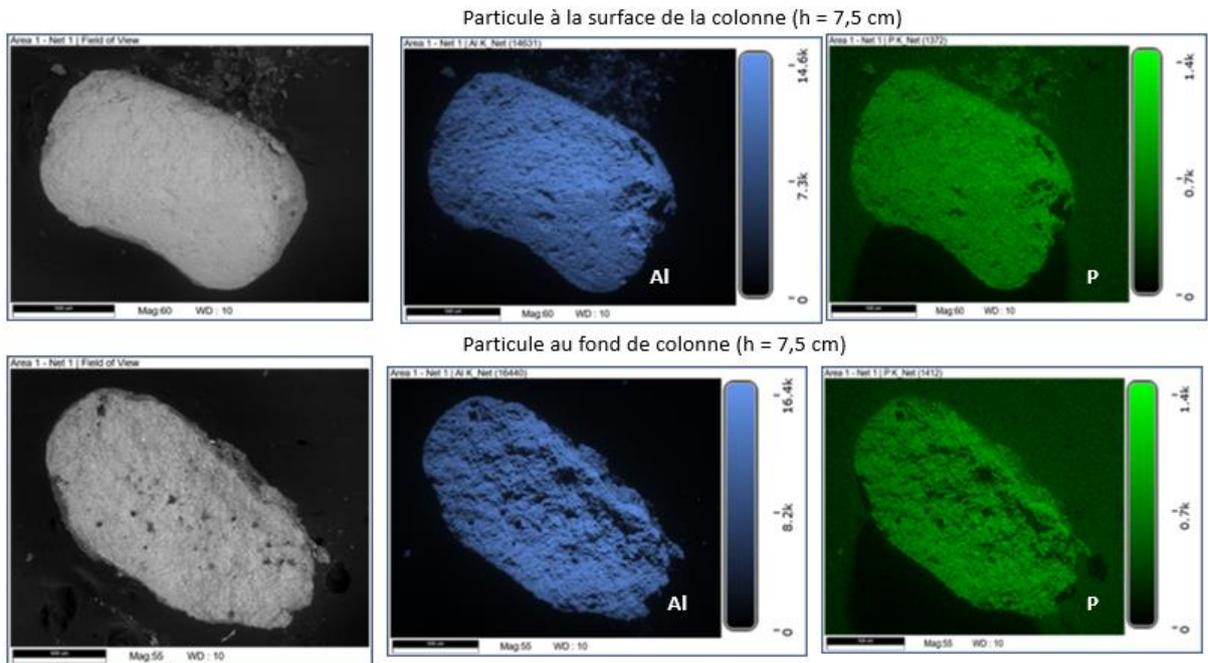


Figure 119 : Observation des particules coupées (h = 7,5cm)

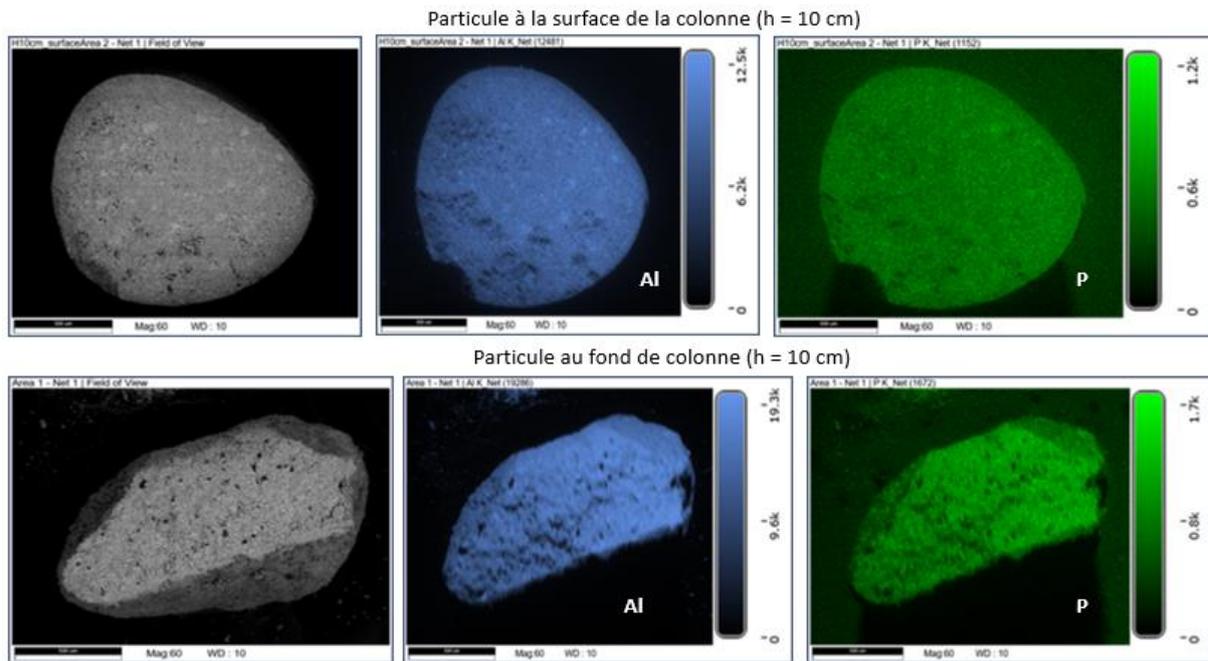


Figure 120 : Observation des particules coupées (h = 10 cm)

Annexes : Chapitre IV

I. Annexe 4 : Influence du désorbants sous différentes conditions opératoires

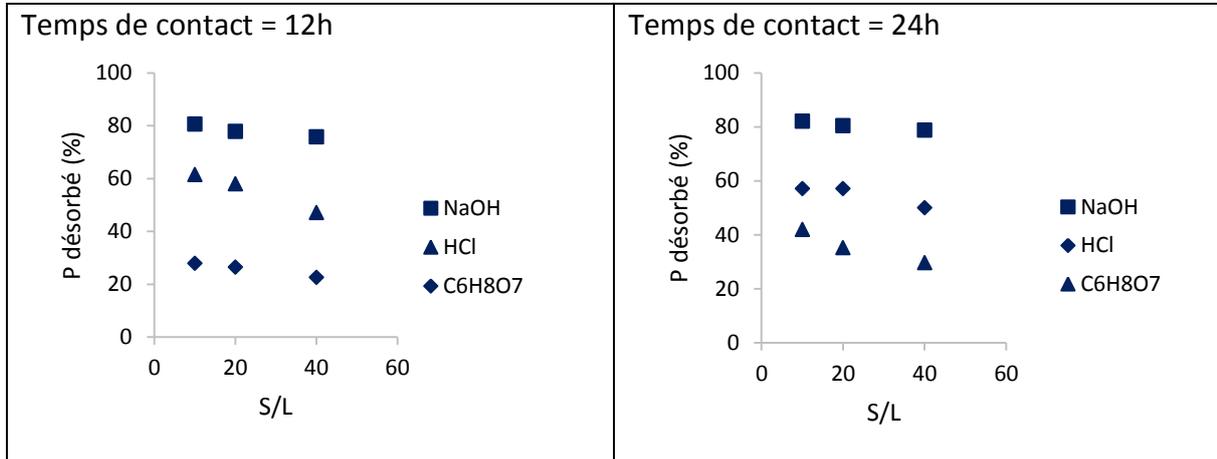


Figure 121 : Désorption avec différents désorbants à 1 mol/L (Al pure)

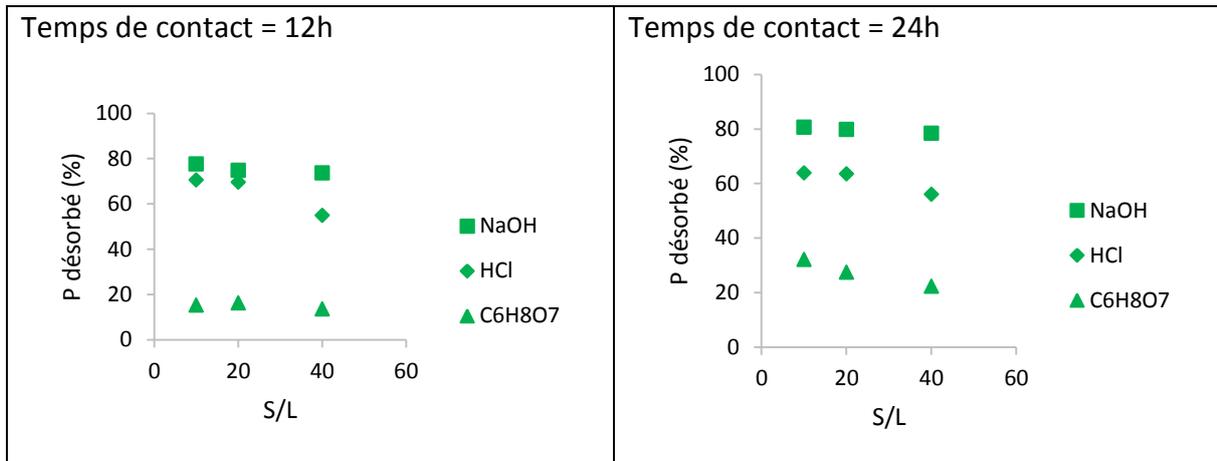


Figure 122 : Désorption avec différents désorbants à 1 mol/L (Al-Fe)

II. Annexe 5 : Cinétique de désorption du P

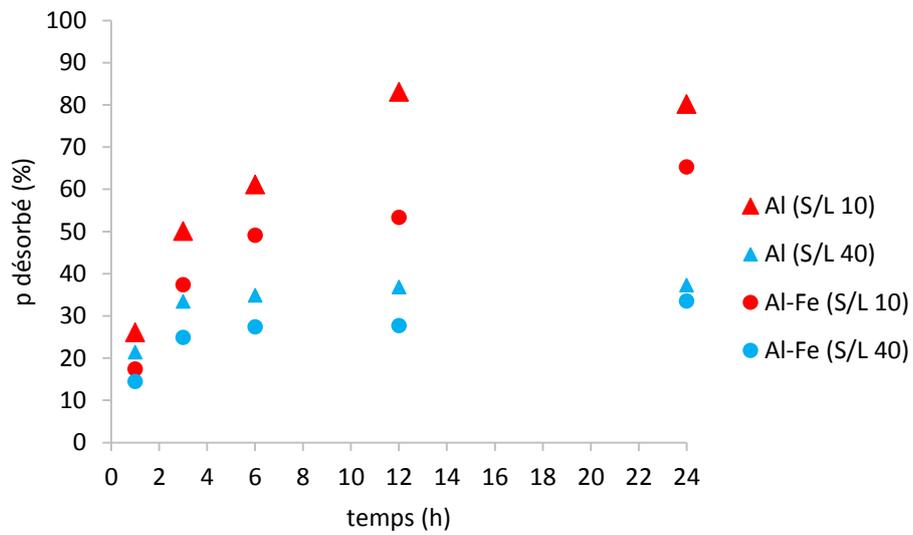


Figure 123 : Cinétique de désorption du P à 0,05 mol/L NaOH

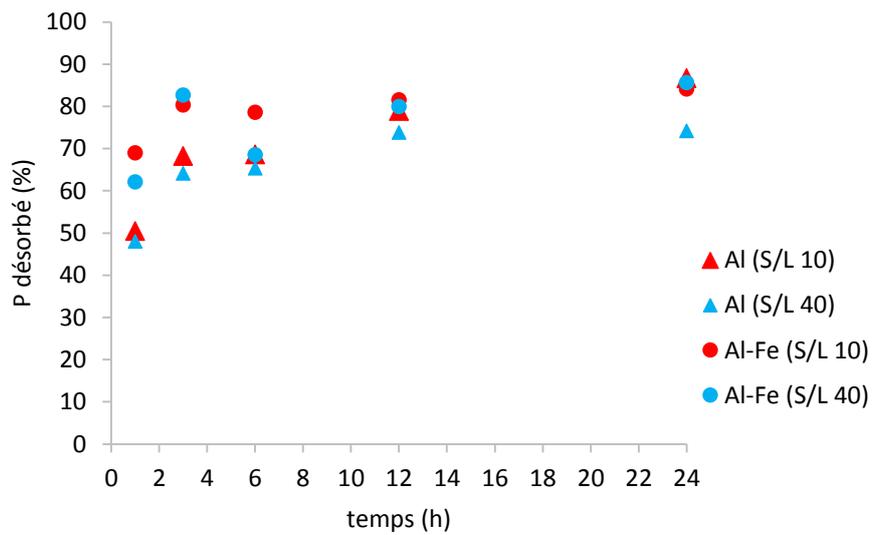


Figure 124 : Cinétique de désorption du P à 0,2 mol/L NaOH

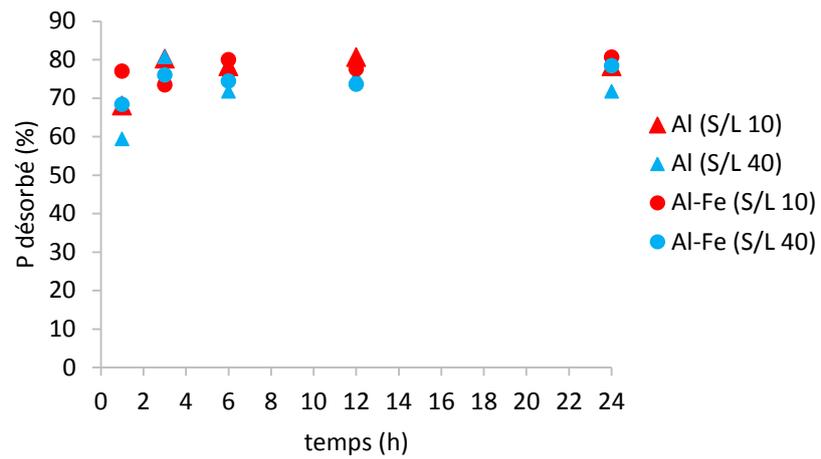


Figure 125 : Cinétique de désorption du P à 1 mol/L NaOH

Phosphorus sorption and desorption from wastewater using alumina-based sorbents

Abstract:

This work proposes a study on the identification and understanding of phosphorus (P) sorption and desorption mechanisms from two alumina-based sorbents (pure alumina and doped alumina). Characterization is a key step in understanding the behavior of alumina during sorption and desorption. For this, physical, chemical, thermal and surface characterization of the alumina were carried out.

Sorption experiments were carried out in a batch reactor and in a fixed-bed column. The batch sorption results showed a phosphorus sorption efficiency of up to 2gP/kg, i.e. the total amount of phosphorus introduced for an initial phosphorus concentration of 15 mg/L. Phosphorus sorption takes place in two stages: (i) diffusion through the liquid film surrounding the particle and (ii) diffusion into the pores. In the column experiments, the influence of bed height (5 cm, 7.5 cm and 10 cm) on phosphorus sorption in the column was studied. The results of these experiments show a phosphorus sorption capacity for alumina of around 20 gP/kg alumina for all 3 heights. The results showed that the increase in alumina bed height is not proportional to the increase in alumina sorption capacity. The evolution of pH at the column outlet, for all 3 heights, highlights an ion exchange phenomenon.

Mathematical models were applied to the experimental results to identify the mechanism driving the phosphorus sorption process (mass transfer, surface complexation). These results show that external transfer does not limit phosphorus sorption, but rather internal diffusion. Scanning electron microscope characterization of saturated alumina particles shows a homogeneous distribution of phosphorus both inside and on the particle surface.

A comparative desorption study was carried out on a laboratory and pilot scale. Different desorbents (saline, acidic and alkaline solutions) were tested at laboratory scale to select the most effective one. The experimental works was carried along with the kinetic modeling. The results showed that the alkaline solution is the most effective desorbent. Laboratory-scale desorption experiments (0.05 L) were conducted to set up the operating conditions for pilot-scale trials (20 L). The pilot-scale experiments identified a compromise between desorption efficiency and cost as shown in the preliminary economic analysis made. Thus, 67% of the phosphorus can be desorbed with 0.5 mol/L NaOH for a solid-liquid ratio of 40 and a contact time of 6h. A second reuse of this NaOH solution (0.5 mol/L) desorbed 50% of the phosphorus at a solid-liquid ratio of 40 and a contact time of 6h.

Preliminary laboratory-scale alumina regeneration experiments show a recovery of 85% of the alumina sorption capacity and 45% the doped alumina sorption capacity.

Keywords: Alumina, Sorption, Desorption, Phosphorus, Eutrophication, Matter transfer, Regeneration

Adsorption et désorption du phosphore des eaux usées par des adsorbants à base d'alumine

Résumé :

Ce travail propose une étude sur l'identification et la compréhension des mécanismes d'adsorption et de désorption du phosphore (P) contenu dans les effluents liquides à partir de deux adsorbants à base d'alumine (alumine pure et alumine dopée). La caractérisation est une étape clé pour comprendre le comportement des aluminés lors de l'adsorption et la désorption. Pour cela une combinaison de caractérisation physique, chimique, thermique et de surface des aluminés a été réalisée.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur batch et dans une colonne à lit fixe. Les résultats des expériences d'adsorption en batch ont montré une efficacité d'adsorption du phosphore allant jusqu'à 2 gP/kg soit la quasi-totalité du P introduite pour une concentration initiale en phosphore de 15 mg/L. L'adsorption du phosphore s'effectue en deux étapes : (i) la diffusion à travers le film liquide entourant la particule et (ii) la diffusion dans les pores. Quant aux expériences en colonne l'influence de la hauteur de lit (5 cm, 7,5 cm et 10 cm) sur l'adsorption du phosphore en colonne a été étudiée. Les résultats de ces expériences montrent une capacité d'adsorption du phosphore de l'alumine autour de 20 gP/kg d'alumine pour les 3 hauteurs. Les résultats ont montré que l'augmentation de la capacité d'adsorption de l'alumine n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la hauteur de lit d'alumine. L'évolution du pH en sortie de colonne, pour les 3 hauteurs, met en évidence un phénomène d'échange d'ions. Des modèles permettant de décrire la dynamique d'adsorption en colonne ont été appliqués aux résultats expérimentaux afin d'identifier le mécanisme régissant le processus d'adsorption du phosphore (transfert de masse, complexation de surface). Ces résultats montrent que le transfert externe ne limite pas l'adsorption du phosphore mais plutôt la diffusion interne. La caractérisation au microscope électronique à balayage des particules d'aluminés saturées montre une distribution homogène du phosphore à l'intérieur et à la surface de la particule.

Une étude comparative de désorption a été réalisée à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Différents désorbants (solution : saline, acide et basique) ont été testés à l'échelle laboratoire afin de choisir le désorbant le plus efficace. Cette étude a été complétée par un travail de modélisation de la cinétique des processus mis en œuvre. Les résultats montrent que la base forte est le désorbant le plus efficace. Les expériences de désorption à l'échelle laboratoire (0,05 L) ont permis de fixer les conditions opératoires pour les essais à l'échelle pilote (20 L). Les expériences à l'échelle pilote ont permis d'identifier un compromis entre efficacité de désorption et coût. Ainsi 67% du phosphore peut être désorbés avec 0,5 mol/L de NaOH pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. Une deuxième réutilisation de cette solution de NaOH (0,5 mol/L), a permis de désorber 50% du phosphore pour un rapport solide-liquide de 40 et un temps de contact de 6h. Une estimation économique préliminaire a également été réalisée.

Des expériences préliminaires de régénération des aluminés à l'échelle laboratoire montrent un rétablissement de 85% la capacité d'adsorption de l'alumine et 45% de la capacité d'adsorption de l'alumine dopée.

Mots clés : Alumine, Adsorption, Désorption, Phosphore, Eutrophisation, Transfert de matière, Régénération