N° d'ordre : 2014-ISAL-0068 Année 2014

Thèse

Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux : étude de sa rétention / libération et des facteurs d'influence

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Spécialité : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

École doctorale : École doctorale de chimie de Lyon
(Chimie, Procédés, Environnement)

Par
Boram KIM
Soutenue le 10 juillet 2014 devant la Commission d'Examen

Jury

Chazarenc, F.	Maître assistant (Ecole de mines de Nantes)	
Dorioz, J-M.	Directeur de recherche (INRA, Thonon-les-bains)	
Gautier, M.	Maître de conférence (INSA de Lyon)	Co-directeur de thèse
Gourdon, R.	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
Molle, P.	Ingénieur de recherche (IRSTEA de Lyon)	
Morel, J. L.	Professeur (Université de Lorraine)	Rapporteur
Perrodin, Y.	Directeur de recherche (ENTPE de Lyon)	
Rousseau, D.	Professeur (Université de Gent Belgique)	Rapporteur
Michel, P.	Gérant de la société SCIRPE	Invité

Cette thèse a été préparée au
Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON	**M. Jean Marc LANCELIN** Institut des Sciences Analytiques 5, rue de la Doua 69100 Villeurbanne Tél : 04 37 42 35 46 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	**M. Gérard SCORLETTI** Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES	**Mme Gudrun BORNETTE** CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	**Mme Emmanuelle CANET-SOULAS** INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	**Mme Sylvie CALABRETTO** LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	**M. Jean-Yves BUFFIERE** INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	**M. Philippe BOISSE** INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	**Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN** Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Table des matières

PRODUCTION SCIENTIFIQUE **8**

SIGLES ET ABREVIATIONS **10**

RESUME **11**

ABSTRACT **12**

REMERCIEMENTS **13**

INTRODUCTION GENERALE **15**

[CHAPITRE I] SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **19**

I.1. Phosphore dans les eaux usées domestiques **20**

I.1.1. Généralités sur les eaux usées domestiques 20

I.1.2. Origines et formes du phosphore dans les eaux usées domestiques 20

I.1.2.1. Sources du phosphore dans les eaux usées domestiques 20

I.1.2.2. Formes du phosphore dans les eaux usées 22

I.1.3. Assainissement en France 25

I.1.3.1. Contexte réglementaire 25

I.1.3.2. Filières de traitement 26

I.2. Filtres plantés **27**

I.2.1. Généralités 27

I.2.2. Classification des filtres plantés 27

I.2.2.1. Filtres horizontaux 28

I.2.2.2. Filtres verticaux 29

I.2.3. Fonctionnement des filtres plantés de roseaux (FPR) et rôle des macrophytes 30

I.2.4. Rétention du phosphore dans les FPR 32

I.2.4.1. Assimilation biologique 32

I.2.4.2. Adsorption par les matériaux filtrants 33

I.3. Filière Azoé® **35**

I.3.1. Présentation du procédé 35

I.3.2. Particularités du procédé Azoé-NP® 37

I.3.2.1. Présence du lit-bactérien 37

I.3.2.2. Immersion partielle ajustable des filtres verticaux 38

I.3.2.3. Précipitation physico-chimique du phosphore 38

I.4. Dynamique du phosphore **40**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.4.1. Rétention du phosphore par injection du chlorure ferrique 40
I.4.1.1. Equilibres homogènes 40
I.4.1.2. Equilibres hétérogènes 40
I.4.1.3. Adsorption et réaction des phosphates sur les hydroxydes de fer 41
I.4.1.4. Facteurs d'influence sur la déphosphatation par $FeCl_3$ et bilan des réactions envisageables 42
I.4.2. Comportement du phosphore dans son environnement 44
I.4.2.1. Influence du potentiel d'oxydoréduction dans la dynamique du phosphore 44
I.4.2.2. Influence de la concentration en ions en solution dans la dynamique du phosphore 46
I.4.2.3. Comportement du phosphore en milieux calcaires 47
I.4.2.4. Cycle du phosphore dans les zones humides artificielles 47

[CHAPITRE II] DEMARCHE EXPERIMENTALE 49

II.1. Etude à l'échelle du terrain 50
II.1.1. Site d'étude de Vercia 50
II.1.2. Suivi de terrain 51
II.1.3. Prélèvements d'échantillons solides 51
II.1.3.1. Première campagne de prélèvement 52
II.1.3.2. Deuxième campagne de prélèvement 52

II.2. Etudes à l'échelle du laboratoire 55
II.2.1. Protocoles expérimentaux mis en œuvre 55
II.2.1.1. Etude d'adsorption 55
II.2.1.2. Lixiviations successives 56
II.2.1.3. Fractionnement du phosphore 56
II.2.2. Méthodes d'analyses 58
II.2.2.1. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses 58
II.2.2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux solides 59

II.3. Etudes à l'échelle pilote 64
II.3.1. Conception et dimensionnement 64
II.3.2. Plateforme expérimentale 65
II.3.3. Paramètres opératoires 66
II.3.4. Suivi des pilotes 67
II.3.4.1. Choix des points d'échantillonnage 67
II.3.4.2. Modalité de prélèvements 67
II.3.4.3. Analyse des solutions 68

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

RESULTATS ET DISCUSSIONS 69

[CHAPITRE III] PERFORMANCES D'UNE INSTALLATION AZOE-NP® EN TAILLE REELLE 70

Contexte, objectifs et méthodes 71

III. Article 1 Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment 73

Abstract 73

Keywords 73

III.A1.1 Introduction 74

III.A1.2 Materials and methods 75

III.A1.2.1 Description of the plant selected for the study 75

III.A1.2.2 Description of field monitoring campaigns 76

III.A1.2.3 Analytical procedures 77

III.A1.2.4 Exploitation of data 77

III.A1.3 Results and discussion 77

III.A1.3.1 Regular campaigns – Overall efficiency 77

III.A1.3.2 Specific campaigns 80

III.A1.4 Conclusions 84

Acknowledgements 84

A retenir 85

[CHAPITRE IV] CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES CONSTITUTIFS DU FILTRE 86

Contexte, objectifs et méthodes 87

IV. Article 2 Physical-chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment 90

Abstract 90

Keywords 90

IV.A2.1 Introduction 90

IV.A2.2 Materials and Methods 91

IV.A2.2.1 Site of investigation 91

IV.A2.2.2 Sampling and preparation of the samples 93

IV.A2.2.3 Analytical methods 93

IV.A2.3 Results and discussion 94

IV.A2.3.1 Global parameters 94

IV.A2.3.2 Mineralogic analyses 96

IV.A2.4 Conclusions 99

Acknowledgements 99

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Article 3 Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland 101

Anstract 101

Keywords 101

IV.A3.1 Introduction 102

IV.A3.2 Materials and methods 103

IV.A3.2.1 Sampling and preparation of samples 103

IV.A3.2.2 Sequential P fractionation 103

IV.A3.2.3 Solution ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy 104

IV.A3.2.4 X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy at P and Fe K-edge 104

IV.A3.3 Results and discussions 106

IV.A3.3.1 Chemical composition and P fractionation 106

IV.A3.3.2 Organic P speciation by solution ^{31}P NMR spectroscopy 108

IV.A3.3.3 Inorganic P speciation by XRF and XANES 110

IV.A3.3.4 Estimated effects of aging on phosphorus species 113

Acknowledgment 113

A retenir 101

[CHAPITRE V] INFLUENCE DU PH ET DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION SUR LE COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES BOUES DE SURFACE 116

Contexte, objectifs et méthodes 117

V. Article 4 Effects of pH and redox potential on the release of phosphorus captured within the sludge deposit at the surface of a vertical flow constructed wetland 119

Abstract 119

Keywords 119

V.A4.1 Introduction 120

V.A4.2 Materials and Methods 120

V.A4.2.1 Origin and composition of sludge samples 120

V.A4.2.2 Experimental leaching protocol and leachates analyses 121

V.A4.2.3 Sequential phosphorus fractionation 122

V.A4.2.4 Solution ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy 122

V.A4.3 Results and Discussion 123

V.A4.3.1 Evolution of pH and Eh according to the nature of the leachant 123

V.A4.3.2 Cumulated releases of monitored elements 123

V.A4.3.3 Investigation of pH and Eh effects through the inter-correlation of the variables 125

V.A4.3.3 Effect of leaching conditions on the forms of phosphorus in the sludge material... 126

V.A4.4 Conclusions 130

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Acknowledgements 130

A retenir 119

[CHAPITRE VI] ESSAIS A L'ECHELLE PILOTE 132

Contexte, objectifs et méthodes 133

VI.Article 5 Influence of the water saturation level on phosphorus retention and treatment performances of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and $FeCl_3$ injection 135

Abstract 135

Keywords: 135

VI.A5.1 Introduction 136

VI.A5.2 Materials and methods 137

VI.A5.2.1 Description of pilot's design 137

VI.A5.2.2 Description of pilot's operation 138

VI.A5.2.3 Experimental protocol 138

VI.A5.2.4 Sampling and analyses 139

VI.A5.2.5 Statistical data analyses 140

VI.A5.3 Results and discussion 140

VI.A5.3.1 Effect of water saturation level in VFCW on the overall performance of the treatment line 141

VI.A5.3.2 Performance of trickling filter pilot and ferric chloride injection 141

VI.A5.3.3 Performance of VFCW pilot 143

VI.A5.3.4 Principal components analysis (PCA) of the data gathered for the VFCW pilot 147

VI.A5.4 Conclusion 148

Acknowledgements 149

A retenir 135

CONCLUSION GENERALE 151

PERSPECTIVES 159

RÉFÉRENCES 161

ANNEXES 176

[Annexe A] Récapitulatif des échantillons solides prélevés sur le terrain 177

[Annexe B] Protocole d'extractions séquentielles du phosphore 178

[Annexe C] Incertitudes sur les analyses élémentaires 179

[Annexe D] Instrumentations des installations pilotes 180

[Annexe E] Teneurs en éléments traces métalliques (ETM) dans les boues de la station de Vercia 181

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Production scientifique

Cette thèse a conduit aux communications suivantes (état à la date du dépôt de thèse):

ARTICLES en revues à comité de lecture

Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P. and Gourdon R. (2014) Influence of the water saturation level on phosphorus retention and treatment performances of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and $FeCl_3$ injection, *Ecological Engg*., In press

Kim B., Gautier M., Prost-Boucle S., Molle P., Michel P. and Gourdon R. (2014) Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewater treatment. *Ecological Engg*., **71**, 41-47.

Kim B., Gautier M., Michel P. and Gourdon R. (2013) Physical–chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment, *Water Sc. & Technol*., **68 (10),** 2257-2263.

Kim B., Gautier M., Buet A., Michel Ph. et Gourdon R. (2013) Influence du pH sur la libération du phosphore accumulé dans les boues de surface d'un filtre planté de roseaux recevant des eaux usées traitées avec du $FeCl_3$. *Déchets, Sciences et Techniques*, **65**, 4-11.

Kim B., Gautier M., Olvera Palma G., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Pilot-scale study of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and ferric chloride coagulation, *Soumis à Water Science and Technology le 13 novembre 2014*.

Kim B., Gautier M., Rivard C., Sanglar C., Michel P. and Gourdon R., Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland. *Soumission prévue en décembre 2014.*

Kim B., Gautier M., Sanglar C., Simidoff A., Michel P. and Gourdon R., Effects of pH and redox potential on release of phosphorus captured within the surface sludge layer of a vertical flow constructed wetland. *Soumission prévue décembre 2014.*

CONFERENCES ORALES en congrès internationaux

Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Pilot-scale study of partially saturated vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and ferric chloride coagulation. – *Proceeding of the 14th International Conference Wetland Systems for Water Pollution Control*, Shanghai, China, 12-16 October 2014. Communication orale.

Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Characterization of deposit layer from a partially flooded vertical flow constructed wetland. – *Proceeding of the 14th International Conference Wetland Systems for Water Pollution Control*, Shanghai, China, 12-16 October 2014. Communication orale.

Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Pilot-scale experimental study of phosphorus retention in deposit layer of partially saturated vertical flow constructed wetland. – *Proceeding of the 5th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Nantes, France, 13-17 October 2013. Communication orale.

Kim B., Gautier M., Michel P. and Gourdon R., Characterization of the deposit layer of a partially saturated VFCW and influence of pH and redox on phosphorus release. – *Proceeding of the 5th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Nantes, France, 13-17 October 2013. Communication orale.

Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P., Prost-Boucle S., Colombet D. and Gourdon R., Field study of wastewater treatment with partially flooded vertical flow constructed wetlands

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

using AZOE® process. – *Proceeding of the 13th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Perth, Australia, 25-29 November 2012, pp. 377-384. Communication orale.

Gautier M., Kim B., Michel P. and Gourdon R., Physical-chemical characterization of solid materials sampled from a partially flooded vertical flow constructed wetland. – *Proceeding of the 13th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Perth, Australia, 25-29 November 2012, pp. 280-289. Communication orale.

Kim B., Gautier M., Michel P. and Gourdon R., Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical partiellement immergés recevant des eaux usées traitées avec du $FeCl_3$. – *Acte du 3ème colloque international E3D « l'Eau, les Déchets et le Développement Durable »*, Agadir, Maroc, 21-24 mars 2012, 8p. Communication orale.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

Kim B., Gautier M., Michel P. and Gourdon R., Dynamique du phosphore retenu dans les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical partiellement saturés de type AZOE. – *Journée scientifique de l'ED Chimie de Lyon*, Lyon, France, 11 avril 2013, Présentation d'un poster.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sigles et abréviations

Abréviations et acronymes*	Significations françaises	Signifcications anglaises
CH [HL]	Charge hydraulique	Hydraulic load
CO [OL]	Charge organique	Organic load
/ [CW]	Marais artificiel	Constructed wetland
DBO_5 [BOD_5]	Demande biochimique en oxygène sur 5 jours	Five-day biochemical oxygen demand
DCO [COD]	Demande chimique en oxygène	Chemical oxygen demand
EH [PE]	Equivalent habitant	Population equivalent
FPR [CW]	Filtre planté de roseaux	Constructed Wetland
/ [HFCW]	Filtre à écoulement horizontal	Horizontal flow CW
/ [VFCW]	Filtre à écoulement vertical	Vertical flow CW
MES [TSS]	Matières en suspension	Total suspended solids
MS [DM]	Matière séche	Dry matter
NH_4-N	Azote ammoniacal	Ammonia nitrogen
NO_3-N	Azote nitrique	Nitrate nitrogen
N_{Tot} [TN]	Azote total	Total nitrogen
NTK [TKN]	Azote Kjeldahl total	Total Kjeldahl nitrogen
PO_4-P	Phosphore sous forme de phosphate	Phosphate phosphorus
P_{Tot} [TP]	Phosphore total	Total phosphorus

* Abréviations en anglais mises entre crochets.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résumé

La gestion « durable » des ressources en phosphore est aujourd'hui un enjeu important du fait de l'épuisement des réserves naturelles et des besoins croissants de l'agriculture notamment. En parallèle, la protection des écosystèmes conduit à des réglementations de plus en plus strictes des rejets de phosphore. L'objectif scientifique de cette thèse est de contribuer à décrire les mécanismes de rétention et de libération du phosphore dans le cadre du traitement des eaux usées domestiques par filtres plantés de roseaux à écoulement vertical, notamment de mieux comprendre où et sous quelle forme le phosphore est retenu dans le système. Plus particulièrement, les travaux ont porté sur le procédé Azoé-NP® proposé par la société française SCIRPE, lequel comprend un prétraitement biologique sur lit bactérien, une précipitation du phosphore par injection de chlorure ferrique, puis deux étages de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical partiellement immergés.

Dans une première phase, nous avons étudié la plus ancienne station de type Azoé-NP® située à Vercia (Jura) qui a été suivie depuis 8 ans. Les résultats ont montré les bonnes performances du procédé et leur maintien sur le long terme malgré la forte augmentation de charge organique en automne provenant d'effluents viticoles. Il a été montré que le phosphore était principalement retenu au sein du premier filtre, essentiellement dans la couche de boues organiques qui se forme en surface du 1er étage. L'utilisation de techniques analytiques complémentaires a permis de montrer notamment que leur minéralisation progressive entrainait une évolution des espèces de phosphore au cours du temps, avec par exemple formation de phosphore apatitique.

La rétention du phosphore dans les boues a ensuite été étudiée à l'échelle du laboratoire à l'aide de lixiviations successives dans des conditions extrêmes de pH ou d'oxydo-réduction. Les résultats ont montré une très bonne stabilité en conditions de fonctionnement normales. Des essais pilotes ont enfin été réalisés pour approfondir l'évaluation de l'influence du potentiel redox en faisant varier la hauteur d'immersion du milieu filtrant qui influence les conditions d'oxydoréduction. Ces études ont confirmé la stabilité des procédés Azoé-NP® et Azoé-P® (correspondant au procédé Azoé-NP® sans zone d'immersion) en fonctionnement normal. En conditions d'immersion totale prolongée simulant un dysfonctionnement du système, les performances sont dégradées en une semaine, mais le retour en mode totalement insaturé permet un rétablissement très rapide indiquant la bonne résilience du système.

Mots clés : traitement des eaux usées, filtre planté de roseaux, lit-bactérien, coagulation par $FeCl_3$, rétention du phosphore

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Abstract

Nowadays, sustainable management of phosphorus resources is an important issue due to the depletion of natural reserves and growing of its agriculture need. In parallel, the protection of ecosystems leads to stringent regulations concerning treatment of phosphorus in wastewaters. The scientific objective of this thesis was to contribute to describing the phosphorus retention and release in domestic wastewater treatments by vertical flow constructed wetlands, especially to better understand where and in which form the phosphorus is retained in the system. In particular, the work focused on the process Azoé-NP® proposed by the French company SCIRPE, which includes a biological pretreatment on trickling filter, precipitation of phosphorus by injection of ferric chloride and two stages of partially flooded vertical flow constructed wetland.

First of all, we studied the oldest Azoé-NP® type station located at Vercia (Jura, France) which was monitored for 8 years. The results showed that the Vercia treatment plant provided robust year-round treatment of municipal wastewater and winery wastewater during automn. It was found that the phosphorus was principally retained within the deposit organic sludge layer on the surface of the first stage of filteration. The use of additional analytical techniques showed that phosphates species within this deposit layer changed during the mineralization of organic matters over time. The formation of amorphous apatite species was also discussed.

The stability of the retention of phosphorus in sludge was then studied at laboratory scale using successive leaching under extreme conditions of pH or redox potential. The results showed a very good stability of sludge from the Vercia plant in normal operating conditions. Pilot tests were finally performed to evaluate the influence water saturation level within the filter medium which affect redox conditions of the system. These studies confirmed the stability of processes Azoé-NP® and Azoé-P® (corresponding to the process Azoé-NP® without water saturation within filter media) during normal operation. Under conditions of prolonged immersion simulating a malfunctionning of the system, the performance was degraded after one week of flooding. However, the return to fully unsaturated mode allowed a very fast recovery of the filter, showing a good resilience of the system.

Keywords: wastewater treatment, vertical flow constructed wetland, trickling filter, $FeCl_3$ coagulation, phosphorus retention

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Je voudrais remercier par cette illustration toutes les personnes qui m'ont illuminée des chemins pour finaliser ma thèse. Vous êtes donc tous gravés sur le ciel de cette thèse qui restera éternellement dans mon cœur.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Boram KIM

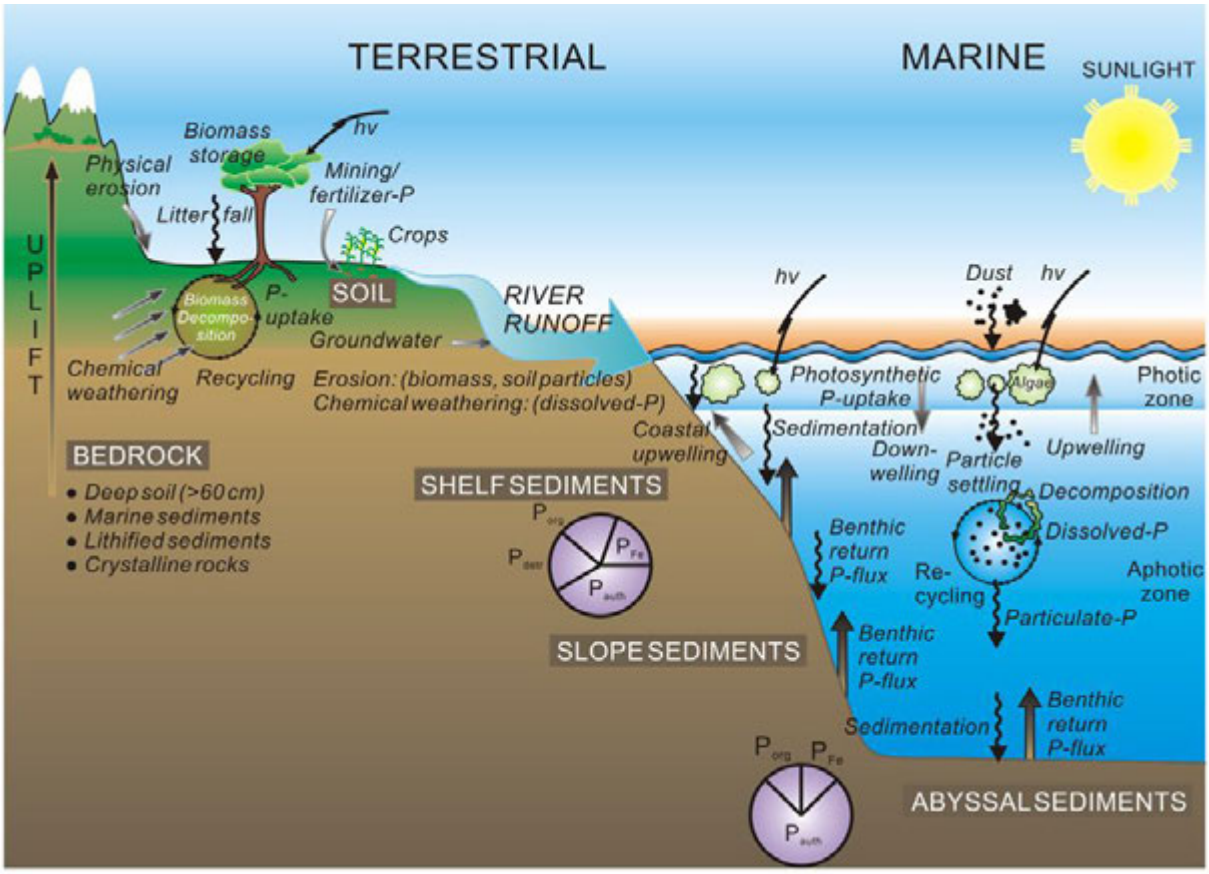
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le phosphore (P) joue un rôle dans de nombreux processus biologiques essentiels, tels que le codage et la transmission du patrimoine génétique des cellules (le phosphore entre dans la composition de l'ADN et des ARN) ou le stockage intermédiaire d'énergie sous forme de liaisons phosphate dans l'ATP. De ce fait, il est utilisé ou se retrouve dans de multiples domaines allant de l'agriculture à l'assainissement des eaux. La figure suivante présente le cycle global du phosphore. La particularité du phosphore dans son cycle vis-à-vis des autres éléments (tels que le carbone et l'azote) est de ne pas avoir de formes gazeuses (à part la phosphine dans le domaine industriel).



[Figure 1] Cycle global du phosphore (Ruttenberg, 2003)

Dans le domaine de l'agriculture, le phosphore est un élément précieux non substituable mais ses sources naturelles sont désormais considérées comme en voie d'épuisement (Cordel, 2009 ; 2012 ; 2014 ; Van Vuuren et al., 2010). Dans le domaine de l'écologie, le phosphore est connu comme l'un des principaux éléments dont l'apport excessif favorise l'eutrophisation des eaux superficielles pouvant entraîner un déséquilibre de l'écosystème aquatique.

Les eaux usées domestiques sont une source potentielle importante de rejets de phosphore dans l'environnement. Elles contiennent du phosphore provenant principalement du métabolisme humain et de détergents. On estime que près de 85 000 T de phosphore sont rejetées dans l'environnement via les eaux usées domestiques chaque année en France (Senthilkumar et al., 2012). Traiter les eaux usées domestiques en prenant en compte le phosphore est devenu une problématique incontournable de la protection de l'environnement, non seulement pour les traitements en grandes stations d'épuration mais aussi pour ceux des

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

petites et moyennes collectivités. La particularité du phosphore de ne pas avoir d'échanges gazeux le rend très difficile à éliminer dans les dispositifs d'assainissement. L'unique voie d'élimination, ou plutôt dans ce cas d'espèce de fixation et de concentration, consiste à transférer l'élément de la phase liquide vers une forme solide organique ou minérale.

Parmi les procédés de traitement des eaux usées des petites collectivités, les Filtres Plantés de Roseaux (FPR) sont en plein essor depuis la fin des années 1990 (Agence de l'eau RM&C, 1999). En 2012, plus de 2500 stations étaient installées sur le territoire français (Molle, 2012). Ce procédé présente de nombreux avantages, tant au niveau des critères techniques d'exploitation (faible consommation d'énergie, technicité abordable, bonne tolérance aux variations de charges, faible production de boues) que dans ses faibles nuisances notamment olfactives, et sa bonne perception par les populations grâce à son intégration naturelle dans le paysage rural.

Dans ce cadre, la société SCIRPE propose parmi ses procédés Azoé® (brevets : FR2900921A1 ; EP1857419A1 ; WO201215026A2) une installation particulière, appelée Azoé-NP®. Il s'agit d'un procédé qui comprend un prétraitement biologique des eaux usées sur un lit bactérien, une précipitation du phosphore par injection de chlorure ferrique, suivi par deux étages de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical partiellement immergés. L'objectif du lit bactérien est d'éliminer en partie la pollution carbonée. L'épuration des eaux usées se fait ensuite dans les filtres verticaux constitués d'une zone inférieure inondée et d'une zone supérieure non inondée. Cette configuration est destinée à assurer une bonne élimination de l'azote par nitrification en zone supérieure bien aérée puis dénitrification en zone inférieure inondée en conditions anoxiques (Colombet, 2006; Rousset, 2009).

La rétention du phosphore dans le système Azoé-NP® est réalisée par précipitation en utilisant le chlorure ferrique comme coagulant puis par filtration via les FPR. Les boues formées par l'action coagulante du $FeCl_3$ s'accumulent progressivement à la surface des filtres sous forme d'une couche qui atteint plusieurs centimètres d'épaisseur. A terme (10-15 ans), il peut être nécessaire pour maintenir le fonctionnement hydraulique du système d'extraire cette couche de boues par curage. Dans le cas d'une station Azoé-NP® dimensionnée pour 1000 Equivalent Habitant (EH) qui respecterait une concentration de phosphore à la sortie inférieure à 2 mg L^{-1}, on estime que la vitesse d'accumulation des boues est d'environ 2 cm par an. Cela porte à environ 1,8 tonnes la masse de boues qui s'accumule chaque année sur le 1er étage de filtre planté ayant une surface de 600 m^2. Il s'agit donc d'une quantité importante de boues dont on connait mal la nature et le rôle dans le fonctionnement du système en conditions régulières ou lors de dysfonctionnements opératoires éventuels. Pour mieux appréhender et maîtriser la filière afin de garantir au mieux les objectifs de traitement qui lui sont fixés, il est donc indispensable de mieux connaître le devenir des boues au cours du temps.

Le programme de recherche de cette thèse a été défini sur la base de ces considérations. Plus précisément, l'objectif fixé était de contribuer à décrire les formes sous lesquelles le phosphore est retenu dans le système Azoé-NP®, et donc dans la couche de boues de surface, ainsi que de décrire le comportement du phosphore et sa dynamique de libération éventuelle en fonction du contexte physicochimique lié aux conditions opératoires. Pour atteindre ces objectifs, des travaux expérimentaux ont été réalisés à trois échelles : terrain, pilotes et laboratoire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le présent manuscrit est constitué de six chapitres. Le premier chapitre propose un état de l'art synthétique des connaissances actuelles autour de la problématique du phosphore et des principes de fonctionnement des filtres plantés de roseaux, ainsi que des mécanismes de déphosphatation physico-chimiques au sein des FPR. Le système Azoé-NP® y est présenté. Cette partie traite aussi de la dynamique de la rétention/libération du phosphore plus largement connue dans les milieux naturels.

Dans un second chapitre (matériel et méthodes) les échantillons étudiés et les méthodes et outils analytiques employés sont détaillés. Les installations de terrain et pilotes, ainsi que les approches expérimentales utilisées pour répondre aux objectifs concernés, sont également présentées dans cette partie.

Le corps représentant la partie résultats et discussion de la thèse est ensuite composé de quatre chapitres, incluant cinq articles scientifiques. Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation des performances du système Azoé-NP® par des bilans 24h réalisés sur une installation en taille réelle. Les résultats ont permis de mieux comprendre le fonctionnement de ce système pour mieux appréhender la problématique de rétention du phosphore au sein des boues du FPR.

Le quatrième chapitre rassemblant deux articles scientifiques est dédié aux résultats de la caractérisation physicochimique des boues. Après une caractérisation globale des matières en suspension et des boues constitutives du filtre planté, une étude approfondie de la spéciation du phosphore par différentes méthodes analytiques complémentaires a été réalisée et est présentée dans un second article.

Le cinquième chapitre comprend un article scientifique qui s'intéresse au comportement des boues du FPR sous l'effet de lixiviations successives réalisées dans différentes conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction. L'influence de ces paramètres sur la dynamique de libération du phosphore mais aussi d'autres éléments (tels que le fer, le calcium, l'aluminium, etc.) sont discutés, notamment à l'aide d'une analyse en composantes principales (ACP). De plus, l'effet de ces lixiviations sur les formes du phosphore dans les boues a également été étudié.

Le dernier chapitre rassemble les résultats des expériences réalisées sur une installation à l'échelle pilote l'ensemble de l'installation de terrain à l'exception du second étage du filtre. Ces essais de taille intermédiaire entre le terrain et le laboratoire ont permis de s'approcher des conditions réelles tout en contrôlant correctement les conditions opératoires. Les résultats présentés permettent de mieux comprendre les performances épuratoires de chaque étape du système. En complément, des tests en conditions opératoires extrêmes ont été réalisés afin d'étudier le comportement des boues et plus précisément du phosphore en fonction du niveau d'immersion du 1er étage du FPR.

Ce manuscrit se termine par une discussion générale qui fait la synthèse des contributions scientifiques de la thèse, et propose une réflexion sur leurs incidences opérationnelles vis-à-vis des objectifs initiaux, concernant le devenir du phosphore au sein des FPRs.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre I]

Synthèse Bibliographique

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.1. Phosphore dans les eaux usées domestiques

I.1.1. Généralités sur les eaux usées domestiques

Les caractéristiques des eaux usées peuvent être définies par plusieurs paramètres tels que la DBO_5, la DCO, la teneur en MES, le pH, etc. Par exemple le pH s'échelonne généralement de 6 à 8 dans les eaux usées domestiques (Mercoiret, 2010). Les concentrations moyennes et les gammes de variation pour les principaux paramètres caractérisant les eaux usées domestiques brutes des collectivités inférieures à 2000 équivalent habitant (EH) sont présentées dans le [Tableau I.1.

[Tableau I.1] Valeurs moyennes et gammes de variation des paramètres caractérisant les eaux usées domestiques brutes des petites collectivités (d'après Mercoiret, 2010).

Paramètres	Unité	Moyenne	Gammes de variation		Nombre de valeurs
			Borne supérieure	Borne inférieure	
DBO_5	$mg.L^{-1}$	265	570	39	10 275
DCO	$mg.L^{-1}$	645	1 341	122	10 275
MES	$mg.L^{-1}$	288	696	53	10 256
NTK	$mg.L^{-1}$	67	123	14	9 416
$N\text{-}NH_4$	$mg.L^{-1}$	54	98	12	4 266
N_{Tot}	$mg.L^{-1}$	72	122	20	1 861
P_{Tot}	$mg.L^{-1}$	9	18	2	9 185

I.1.2. Origines et formes du phosphore dans les eaux usées domestiques

I.1.2.1. Sources du phosphore dans les eaux usées domestiques

On distingue trois principales origines du phosphore dans les eaux usées domestiques :

- les résidus du métabolisme humain (urines et fèces) dans les eaux vannes (toilettes) ;
- les détergents ménagers (linge, vaisselle, douche, etc.) et divers types de déchets (alimentaires, taches de linge, etc.) rejetés avec les eaux grises (effluents de salle de bain et de cuisine).

Selon les origines, le phosphore dans les eaux usées domestiques est présent en proportions variables sous formes particulaire et / ou dissoute.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.1.2.1.1. Eaux vannes (toilettes)

La charge journalière en phosphore liée au métabolisme humain varie selon l'âge, le sexe, le régime alimentaire et la prise de certains compléments alimentaires ou traitements médicaux. Elle peut varier de 1,2 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Tusseau-Vuillemin, 2002 ; Quétin et al., 2005) à 1,6 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Lesavre, 2006; CIPEL, 2004; CEEP, 2008). Une valeur moyenne de 1,4 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ a été retenue par Stricker et Héduit (2010) pour les rejets domestiques en France.

I.1.2.1.2. Eaux grises

Détergents de lessive

De 1998 en 2004, les estimations de rejets de phosphore liés aux détergents phosphatés en France étaient de 0,6 à 0,9 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Wind, 2007; Glennie et al., 2002). En 2006, ces rejets ont été estimés à seulement 0,1 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Lesavre, 2006). Depuis 2007, la charge imputable à cette source peut être négligée en France (Stricker et Héduit, 2010), conséquence du décret n°2007-491 du 29 mars 2007 (JO du 31 mars 2007) qui a interdit la commercialisation des phosphates dans les détergents textiles domestiques à compter du 1er juillet 2007.

Détergents de lave-vaisselle ménagers

Les quantités de phosphore rejetées par cycle de lavage varient de 0 à 3,6 g sur un total de 65 produits (CIPEL, 2008). D'après les calculs de Stricker et Héduit (2009), en considérant une valeur moyenne de 2 g de phosphore par cycle de lavage et une fréquence d'utilisation d'un lave-vaisselle de 3 fois par semaine pour 2 personnes, la charge journalière est d'environ 0,4 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$. En se basant sur un taux d'équipement des ménages de 50 %, la charge rejetée est de l'ordre de 0,2 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Stricker et Héduit, 2009). Cette valeur a également été avancée pour la France par Wind (2007) dans une étude européenne réalisée à partir des tonnages des ventes de détergents de lave-vaisselle par pays, de leur teneur moyenne en phosphore (0,13 g $P.g^{-1}$ détergent), et de la population de chaque pays.

Déchets rejetés avec les eaux de lavages

Ces rejets proviennent des déchets particulaires ou liquides entraînés avec les eaux de cuisine et les eaux de lavage (linge, sol et douche). Une plage de 0,1 à 0,3 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ concernant ces rejets a été rapportée (CEEP, 2008). Cependant, certaines valeurs citées par CEEP (2008) n'excluaient pas la contribution des détergents dans ces eaux grises déjà mentionnés au paragraphe précédent. Les valeurs basses ont donc été retenues pour représenter un total de 0,2 g $P.j^{-1}.pers^{-1}$ (Stricker et Héduit, 2010).

Le [Tableau I.2 montre la nature et les masses des rejets journaliers de P par personne dans les eaux usées domestiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Tableau I.2] Répartition des rejets de phosphore par personne dans les eaux usées domestiques (d'après Stricker et Héduit, 2010)

Source du P	Sous-catégorie	g $P.j^{-1}.pers^{-1}$.	Fraction (%)
Eaux vannes (Métabolisme humain)	Urine	1,0	56
	Fèces	0.4	22
Eaux grises (Détergents ménagers)	Lessive (à partir de 2007)	0,0	0
	Lave-vaisselle	0,2	11
Eaux grises (hors détergents)	Eaux de cuisine	0,1	5,5
	Eaux de lavage	0,1	5,5
Total rejets domestiques		1,8	100

Comme le montre le [Tableau I.2, les rejets domestiques de phosphore proviennent aujourd'hui essentiellement des résidus du métabolisme humain. Même si les composés phosphatés sont amenés à disparaitre des détergents de lave-vaisselle, cette réduction ne représenterait que 11 % des rejets domestiques actuels en phosphore. Le « zéro rejet » du phosphore à la source n'étant donc pas réalisable, il est important de trouver des solutions pour bien traiter cet élément dans les installations d'épuration des eaux usées.

I.1.2.2. Formes du phosphore dans les eaux usées

Dans la nature, et donc également dans les eaux usées domestiques, le phosphore est généralement présent sous forme de phosphates (PO_4). Parmi les différents phosphates présents dans les eaux usées, on distingue couramment trois formes que sont les orthophosphates, les polyphosphates et les phosphates organiques.

I.1.2.2.1. Orthophosphates

Les orthophosphates sont les espèces les plus abondantes dans l'eau (60 à 86 % du P total dans les eaux usées brutes ; Prigent, 2012), en raison de l'hydrolyse des polyphosphates et des phosphates organiques. Les équations ci-dessous représentent la dissociation de l'acide phosphorique avec les valeurs des constantes correspondantes (K_a).

$$H_3PO_{4(aq)} \leftrightharpoons H_2PO^-_{4(aq)} + H^+_{(aq)}, \quad \log K_{a,1} = -2{,}1 \qquad (1)$$

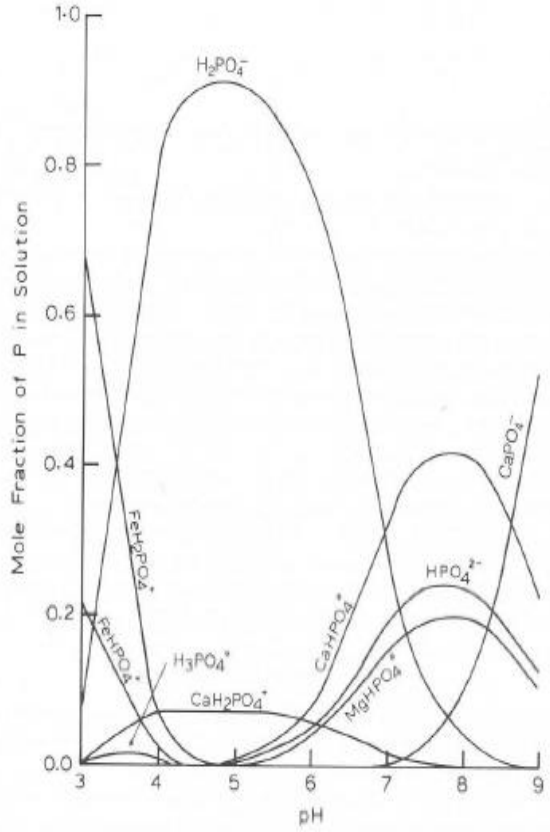
$$H_2PO^-_{4(aq)} \leftrightharpoons HPO^{2-}_{4\ (aq)} + H^+_{(aq)}, \quad \log K_{a,2} = -7{,}2 \qquad (2)$$

$$HPO^{2-}_{4\ (aq)} \leftrightharpoons PO^{3-}_{4\ (aq)} + H^+_{(aq)}, \quad \log K_{a,3} = -12{,}3 \qquad (3)$$

La [Figure I.1 (Dixon *et al.*, 1989) montre que les espèces d'orthophosphates prédominantes sur la plage de pH de 5 à 9 (correspondant généralement au pH des eaux usées) sont $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} (Stumm et Morgan, 1995 ; Kadlec et Wallace, 2008). Ces ions réagissent facilement avec plusieurs ions métalliques selon le pH de la solution. En présence de fer, calcium et magnésium en solution, les complexes P-Fe sont prépondérants pour des pH

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

inférieurs à 4, alors que pour des pH basiques, des complexes P-Ca ou P-Mg sont majoritaires (Figure I.1). Il est clairement établi que les réactions des orthophosphates avec des cations métalliques dépendent du pH.

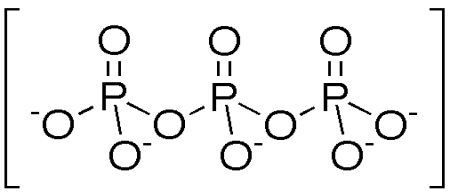


[Figure I.1] Evolution des complexes d'orthophosphates en solution en fonction du pH (Dixon et al., 1989).

I.1.2.2.2. Polyphosphates

Les polyphosphates sont des esters d'oxyanions, polymères formés à partir des orthophosphates reliés entre eux par des atomes d'oxygène.

Les polyphosphates sont parfois utilisés comme additifs dans certaines charcuteries et certains fromages, pour retenir l'eau et assurer une meilleure tenue du produit. Il existe également des dispositifs de traitement de l'eau destinés aux particuliers à billes de polyphosphates pour empêcher le calcium de former des dépôts entartrants. Certains détergents déversés dans les eaux usées contiennent des triphosphates ([Figure I.2) qui peuvent être progressivement transformés en orthophosphates (Maurer et Boller, 1999). Ces polyphosphates sont parfois également appelés « phosphore hydrolysable ».



[Figure I.2] Structure du triphosphate

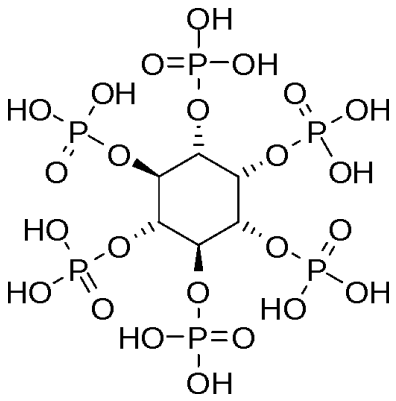
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.1.2.2.3. Phosphates organiques

Les eaux usées contiennent également des phosphates organiques (phosphates associés à des molécules carbonées). Ceux-ci proviennent des êtres vivants, chez lesquels le phosphore est présent notamment dans les acides nucléiques (ADN et ARN), dans l'AMP (adénosine monophosphate), l'ADP (adénosine diphosphate) et l'ATP (adénosine triphosphate) qui sont impliqués dans le cycle de transfert d'énergie au sein de la cellule (Maurer et Boller, 1999), et dans le NADP qui joue le rôle de co-enzyme dans les réactions d'oxydo-réduction.

D'autres espèces organiques du phosphore peuvent être également rencontrées. Par exemple, l'acide phytique est naturellement présent dans les graines des céréales et des légumes. Sa formule brute est $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ([Figure I.3). L'acide phytique forme des sels insolubles (phytates) avec divers cations tels que le Zn, le Cu, le Co, le Mn, le Ca et le Fe. Cette propriété est exploitée en œnologie en France pour déferrer les vins rouges par traitement au phytate de calcium.

La teneur en phosphore organique soluble est généralement faible dans les eaux usées, inférieure à 16 µg/L (Benisch et al., 2007). Toutefois, comme les exigences sur le rejet du phosphore augmentent de plus en plus, la part du phosphore organique soluble dans les eaux à traiter devient relativement moins négligeable. Il est possible que certaines espèces de phosphore dans ce groupe puissent réagir avec des sels métalliques (fer et aluminium) pour être ensuite éliminées par un mécanisme similaire à l'élimination des orthophosphates (voir chapitre I.4.1.).



[Figure I.3] Structure de l'acide phytique.

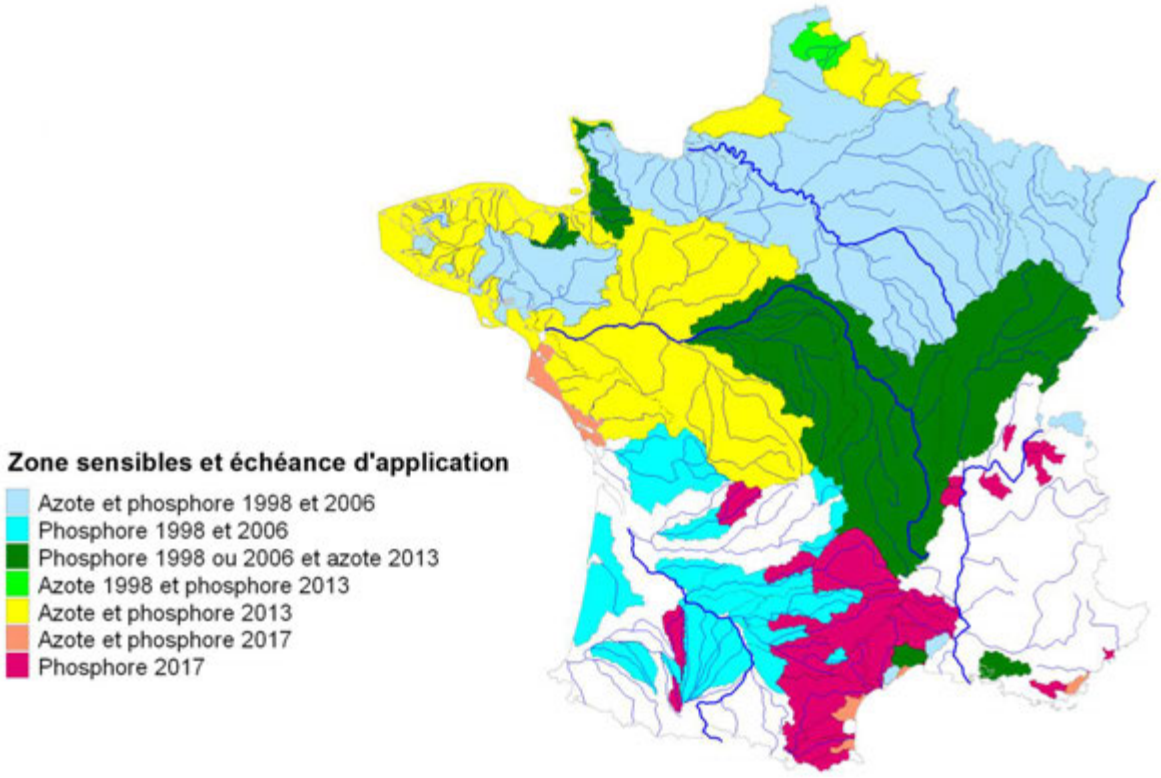
Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.1.3. Assainissement en France

I.1.3.1. Contexte réglementaire

En France, la première loi sur l'eau date de 1964 avec une prise de conscience de la gestion de l'eau sur l'ensemble du territoire. Actuellement, l'assainissement des eaux usées est régi par deux directives européennes (directive « eaux résiduaires urbaines » (1991 ; 91/271/CEE) et directive cadre sur l'eau (2000/60/CE)) qui ont conduit à la législation française sur l'eau (loi sur l'eau (1992) et loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA, 2006)).

La directive « eaux résiduaires urbaines » (DERU) a pour objectif de lutter contre la détérioration de l'environnement par le rejet des eaux usées dans le milieu naturel. Pour cela, elle impose la collecte et le traitement des eaux résiduaires urbaines en fonction de la taille des agglomérations. De plus, la DERU demande d'identifier des « zones sensibles » à l'eutrophisation et d'y mettre en œuvre des traitements plus rigoureux. Ces zones sensibles identifiées sur le territoire français sont présentées dans la [Figure I.4.



[Figure I.4] Zone sensibles en France ; Directive du conseil N° 91/271/CEE, 1997 (Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie, 2011).

La loi sur l'eau de 1992 a eu pour objectif la création d'un nouveau système de planification et de gestion décentralisée de l'eau. Elle a mis en œuvre des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) et a déterminé les contours de la prise en charge des dépenses des collectivités aux systèmes d'assainissement collectifs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La directive cadre sur l'eau (DCE, 2000/60/CE) a fixé pour objectif d'atteindre un bon état écologique des eaux superficielles et souterraines d'ici 2015. Elle a été mise en place en France par la LEMA (2006) et appliquée par les SDAGE.

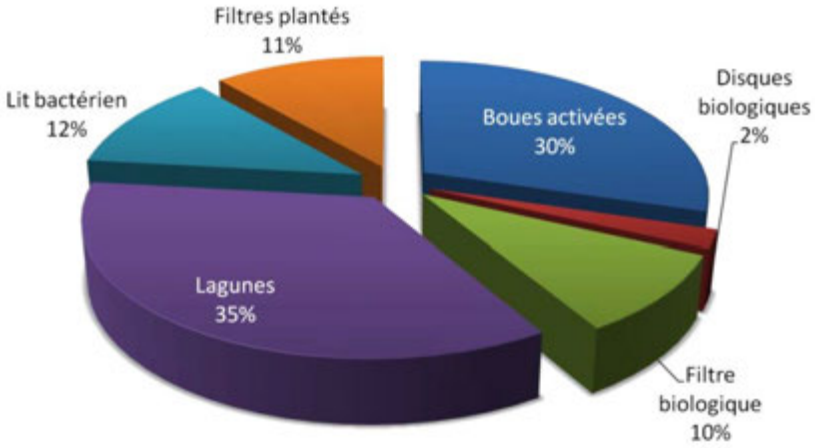
L'Arrêté du 22 juin 2007 classe les stations de traitement des eaux usées en deux catégories, soumises à des obligations de performances de traitement différentes :

- stations d'épuration des collectivités recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$ soit 2000 équivalents habitants (EH). Des rendements minimums ont été établis : 60 % pour la DBO_5 et la DCO ; 50 % pour les MES.
- stations d'épuration des collectivités recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 120 kg $DBO_5.j^{-1}$. Les contraintes sont plus fortes pour ces stations, tant au niveau de rejets en concentrations que de rendements.

Si la station d'épuration des eaux usées est située en zone sensible à l'eutrophisation, des contraintes supplémentaires sur les rejets d'azote et de phosphore peuvent être imposées par le Préfet.

I.1.3.2. Filières de traitement

Les stations de traitement des eaux usées (STEU) de capacité inférieure à 2000 EH sont fortement représentées en nombre en France. Fin 2008, elles représentaient environ 83 % du nombre total de stations sur l'ensemble du territoire français (Golla et al., 2010). Les filtres plantés représentaient alors environ 11 % de ces stations de capacité nominale inférieure à 2000 EH, soit environ 1400 stations ([Figure I.5). Ce nombre est en constante augmentation depuis, atteignant 2500 en 2012 (Molle, 2012).



[Figure I.5] Répartition des filières de traitement des eaux usées de capacité nominale inférieure à 2000 EH (d'après Golla et al., 2010).

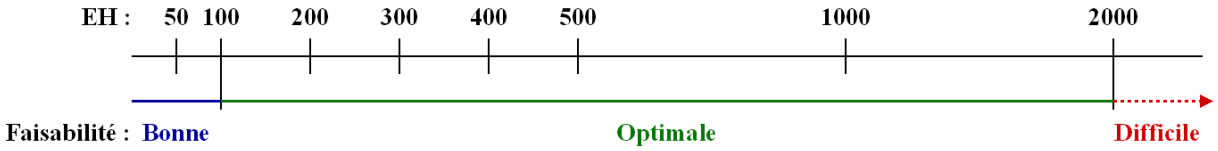
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.2. Filtres plantés

I.2.1. Généralités

Les filtres plantés sont une filière de traitement extensif des eaux autrement appelée « marais artificiels » ou « constructed wetland » en anglais. Les premiers filtres ont été développés dans les années 1960 en Allemagne à l'université de Kassel. Le système s'est ensuite étendu vers d'autres pays européens et notamment en France à la fin des années 80. En France, ces filtres sont généralement plantés de roseaux (Phragmites) et sont ainsi couramment désignés « filtres plantés de roseaux (FPR) ».

Depuis leurs débuts, les FPR ont été principalement utilisés pour le traitement des eaux usées domestiques et municipales, des eaux pluviales et agricoles (Agence de l'eau RM&C, 1999 ; 2005 ; Hammer, 1989; Kadlec et al., 2000; Molle et al., 2005b; Vymazal et al., 1998; Vymazal, 2007). On estime que les filtres plantés de roseaux sont généralement adaptés aux installations d'une taille inférieure à 2000 EH. Leur domaine d'application est présenté dans la [Figure I.6.



[Figure I.6] Domaine d'application des filtres plantés de roseaux relié au nombre d'équivalent habitant (EH) (d'après l'agence de l'eau, 2005).

Les filtres plantés présentent de nombreux avantages, tant au niveau des critères techniques d'exploitation (faible consommation d'énergie, technicité abordable, bonne tolérance aux variations de charges, faible production de boues) que dans ses faibles nuisances notamment olfactives, et sa bonne perception par les populations grâce à son intégration naturelle dans le paysage rural.

I.2.2. Classification des filtres plantés

On distingue généralement deux types de filtres plantés, suivant le sens de l'écoulement des eaux dans le milieu filtrant :

- Les filtres à écoulement horizontal sous la surface
- Les filtres à écoulement vertical

Il existe également des lagunes à macrophytes à écoulement superficiel qui s'apparentent à des lagunes à roseaux avec une tranche d'eau libre dans laquelle se développent des roseaux enracinés dans la couche superficielle de sol sous-jacent. Ils ne jouent pas de rôle de filtre. En raison de contraintes d'exploitation relativement lourdes, occasionnées par le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

faucardage nécessaire des végétaux aquatiques variés (typha, scirpes, joncs, roseaux, etc.), ces dispositifs ne sont plus recommandés en France pour le traitement des eaux usées domestiques.

Dans les filtres plantés à écoulement sub-superficiel horizontal ou vertical, les plantes sont enracinées dans des matériaux minéraux rapportés (des graviers le plus souvent) ou en place lorsque la texture le permet. A part la filtration physique des matières en suspension, les processus épuratoires sont très majoritairement les activités des micro-organismes fixés sur ces supports minéraux et sur la partie racinaire des plantes qui, outre une stimulation de l'activité métabolique des bactéries, facilitent également l'intégration des dispositifs dans le paysage.

Les filtres à écoulement horizontal sont constitués d'un ou plusieurs bassins placés en série dans lesquels les matériaux sont en état de saturation en eau permanente quasi complète. Dans ce document, on les appellera « filtres horizontaux ». Dans les filtres à écoulement vertical, il y a une percolation gravitaire verticale des eaux usées au travers du milieu poreux. Au moins deux filtres sont généralement agencés en parallèle et alimentés de façon alternée et par bâchées. Les filtres peuvent aussi être agencés sur deux étages placés en série. Leur mode de fonctionnement est de ce fait tout à fait assimilable à celui des systèmes à cultures fixées sur supports fins parmi lesquels, outre les lits d'infiltration-percolation sur sable se classent aussi les filtres enterrés et les divers dispositifs d'épandage utilisés en assainissement collectif et non collectif. Ils seront mentionnés ci-après sous le terme de « filtres verticaux ».

I.2.2.1. Filtres horizontaux

Les filtres horizontaux sont des bassins remplis de manière homogène de sable, de gravier ou de sol en place, et dans lesquels sont plantés des roseaux (cas général en France). L'effluent à traiter est réparti sur toute la largeur et la hauteur du filtre par un système de distribution situé à l'entrée du filtre. Il s'écoule ensuite dans un sens principalement horizontal au travers du substrat. La plupart du temps, l'alimentation est continue et les matériaux sont pratiquement saturés en permanence.

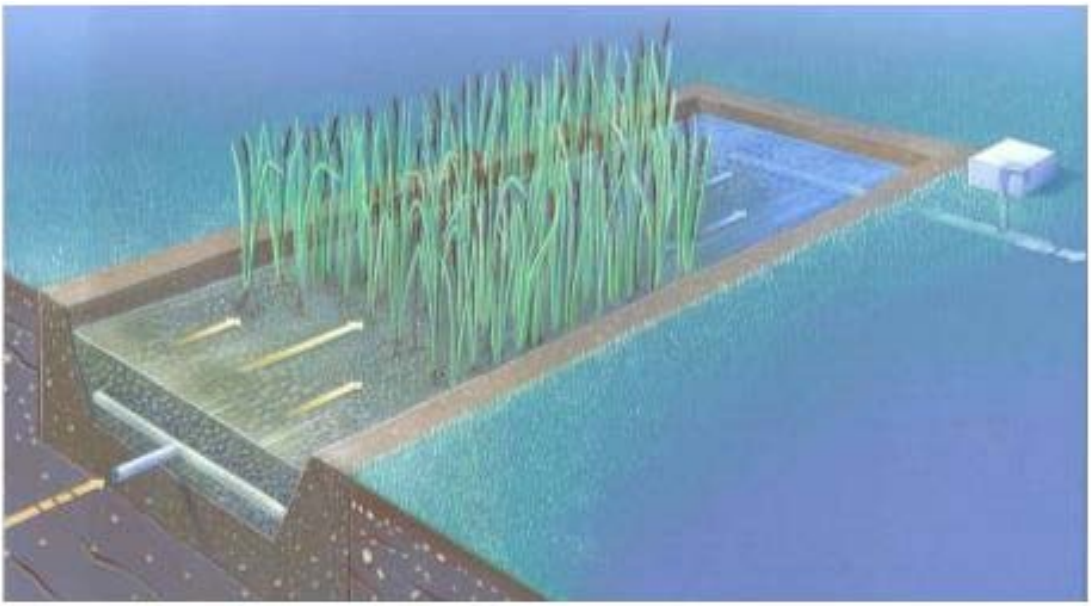
L'évacuation de l'effluent traité se fait par un drain de fond placé à l'autre extrémité du filtre, installé dans une tranchée de drainage garnie de galets. Ce drain est relié à un tube dont la hauteur de surverse est modifiable permettant de régler la hauteur de l'eau dans le filtre. Le niveau d'eau doit être maintenu à environ 5 cm sous la surface du matériau filtrant pour éviter les écoulements préférentiels en surface et assurer un flux homogène. En effet, l'eau ne doit pas circuler en surface pour ne pas court-circuiter la biomasse active située dans le filtre et responsable du traitement : il n'y a donc pas d'eau libre.

Alimentés à de très faibles charges surfaciques et/ou volumiques, les filtres horizontaux permettent une bonne élimination des matières en suspension et des matières organiques dissoutes. En revanche, peu oxygénés, ils sont peu efficaces pour oxyder l'ammonium.

Les filtres horizontaux sont utilisés en traitement secondaire pour traiter des eaux peu concentrées de petites collectivités ayant obligatoirement subi une décantation préalable, en traitement tertiaire après un traitement biologique classique ou après des filtres plantés à écoulement vertical et enfin, pour le traitement des eaux pluviales. Le temps de séjour

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

hydraulique dans ces dispositifs est de plusieurs jours. Le schéma d'un filtre horizontal est présenté dans la [Figure I.7.



[Figure I.7] Schémas de filtre planté à écoulement horizontal (SCIRPE)

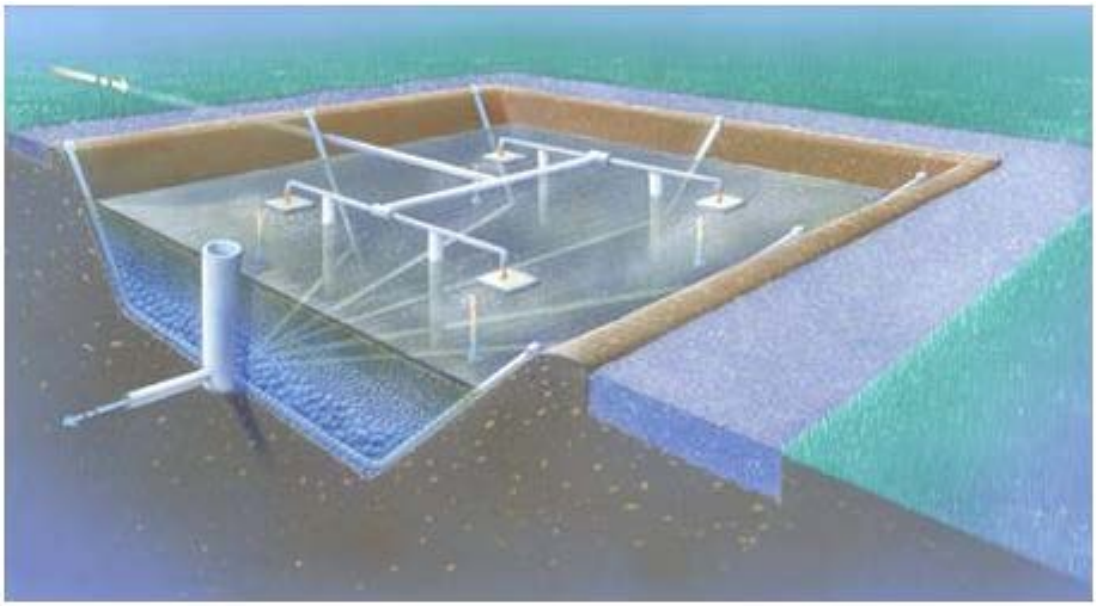
I.2.2.2. Filtres verticaux

Les filtres verticaux sont des bassins remplis de couches superposées de sables et/ou de graviers de granulométries différentes, dans lesquelles sont plantées des roseaux. Ils sont alimentés en surface et les eaux percolent verticalement à travers le substrat puis sont collectées dans le fond du bassin par une couche de drainage constituée de gros graviers disposés autour d'un réseau de tuyaux de drainage connecté à l'atmosphère par des cheminées d'aération.

A l'origine, les filtres verticaux sont aérobies. L'oxygénation plus importante que dans les filtres horizontaux assure, outre l'élimination des matières organiques dissoutes, une bonne nitrification de l'ammonium. Grâce à la bonne oxygénation du filtre, les processus anaérobies y sont pratiquement absents. Les filtres verticaux nécessitent par ailleurs impérativement l'alternance de périodes d'alimentation et de repos afin de permettre le ressuyage et la minéralisation des dépôts organiques résultant de la rétention des particules en suspension apportées par les eaux usées brutes sur les filtres du premier étage. La mise au repos régulière est aussi indispensable au sein des massifs filtrants pour permettre au biofilm de dégrader les réserves de matière organique accumulée au cours des périodes d'alimentation.

Ces filtres verticaux sont utilisés pour traiter des eaux plus concentrées (brutes) que les filtres horizontaux car les matières en suspension s'accumulent en surface et ne colmatent donc pas l'intérieur du filtre. Le temps de séjour hydraulique dans ces dispositifs est de l'ordre de quelques heures. Le schéma d'un filtre vertical est présenté dans la [Figure I.8.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure I.8] Schémas de filtre planté à écoulement vertical (SCIRPE)

I.2.3. Fonctionnement des filtres plantés de roseaux (FPR) et rôle des macrophytes

Les FPR peuvent être considérés comme des réacteurs tri-phasiques (solide/liquide/gaz) dans lesquels des phénomènes physiques, chimiques et biologiques ont lieu (Molle, 2003). Les eaux usées brutes subissent différents processus épuratoires à travers ces réacteurs :

- filtration physique des matières en suspension (MES), surtout dans le cas des filtres verticaux ;
- dégradation biologique par les bactéries développées, principalement sur la surface des matériaux filtrants et sur les rhizomes ;
- transformations physicochimiques (sorption, précipitation, minéralisation, etc.).

De nombreuses études ont détaillé ces mécanismes épuratoires (Dong et Sun, 2007 ; Reddy et D'Angelo, 1997 ; Verhoeven et Meuleman, 1999 ; Vymazal, 1998). Dans cette thèse, seuls les mécanismes relatifs à la rétention du phosphore sont détaillés dans la partie suivante (cf. I.2.4). Le [Tableau I.3 résume les différences de fonctionnement entre les filtres verticaux et horizontaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Tableau I.3] Comparaison entre les filtres verticaux et les filtres horizontaux (adapté de Boutin et al., 2007).

	Filtres verticaux	Filtres horizontaux
Type d'eaux usées traitables	Brutes	Obligatoirement prétraitées (ex : issue d'un FPR_V)
Condition	Aérobie	Anoxique / Anaérobie
Dégradation des polluants	Carbone + nitrification complète	Carbone + nitrification partielle dénitrification complète
Alternance	Indispensable (2 à 3 cellules en parallèle pour chaque étage)	Non nécessaire
Alimentation	Par bâchée	En continue
Dimensionnement	2 à 2,5 $m^2.EH^{-1}$	(1^{er} étage filtres verticaux) + 2,0 $m^2.EH^{-1}$
Hauteur	0,6 à 1 m	0,6 m
Dénivelée du terrain	Utile	Inutile

Les plantes les plus utilisées dans les FPR en France sont les roseaux (*Phragmites australis*) (Agence de l'eau RM&C, 1999). Il est également envisageable d'utiliser des espèces comme *Typha*, *Scirpus*, *Iris* et etc. (Akratos et Tsihrintzis, 2007; Kouki et al., 2009; Yousefi et Mohseni-Bandpei, 2010). Au-delà de l'aspect esthétique, ces macrophytes contribuent indirectement aux mécanismes épuratoires des FPR. Le [Tableau I.4 résume leurs rôles majeurs (Brix, 1997 ; Agence de l'eau RM&C, 2005).

[Tableau I.4] Résumé des principaux rôles des roseaux dans les FPR (Brix, 1997 ; Agence de l'eau RM&C, 2005).

Parties des roseaux	Rôles dans le processus de traitement
Partie aérienne de la plante (tiges, feuilles, etc.)	- Aspect esthétique du système - Atténuation de la lumière → réduction de la croissance du phytoplancton - Influence sur le microclimat → isolation en hiver - Evapotranspiration estivale → diminution de débit en sortie - Stockage d'éléments nutritifs
Racines et rhizomes dans les matériaux filtrants	- Maintien ou régulation de la conductivité hydraulique initiale → Empêchement du colmatage pour les filtres verticaux - Stabilisation de la surface des sédiments → moins d'érosion - Libération de l'oxygène → dégradation aérobie et nitrification - Surface de fixation pour le développement microbien - Assimilation des éléments nutritifs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.2.4. Rétention du phosphore dans les FPR

Le phosphore particulaire subit dans les FPR une rétention physique par filtration à travers le milieu poreux. Dans le cas des filtres verticaux, on estime que plus de 95 % du P particulaire peut être retenu au sein des boues accumulées en surface du 1er étage de filtration (Verhoeven, 1986).

L'élimination de la partie dissoute du phosphore peut quant à elle se faire par les différentes voies biologiques ou physicochimiques qui sont décrites ci-après. Il est important de préciser que ces dernières peuvent également avoir une influence sur la libération du phosphore particulaire retenu au sein du filtre planté.

I.2.4.1. Assimilation biologique

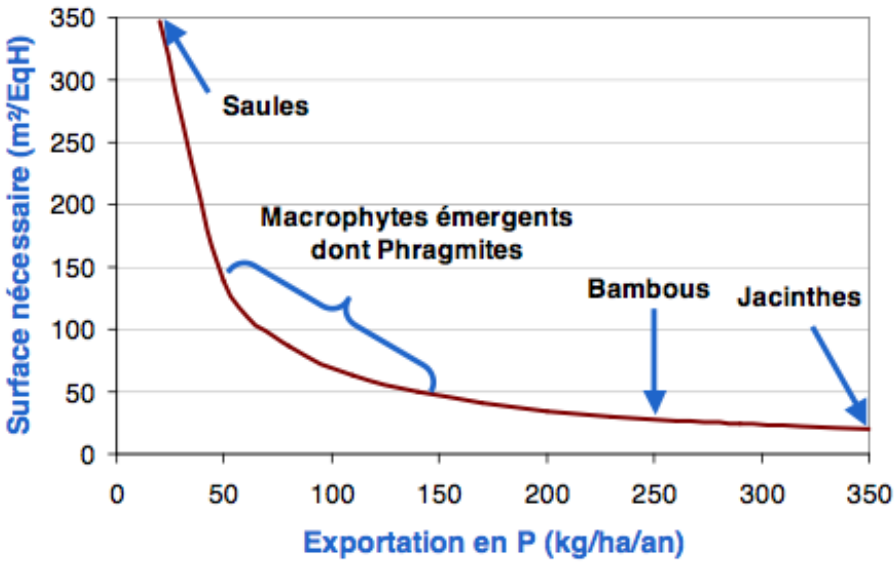
L'assimilation biologique peut se faire de deux manières : végétale et microbienne.

I.2.4.1.1. Assimilation végétale

Tous les végétaux assimilent le phosphore pour leur croissance grâce au système racinaire et l'accumulent dans leurs différentes parties (telles que les rhizomes, les tiges, les feuilles, et etc.).

Une façon d'évacuer le phosphore est donc de faucarder la partie aérienne de ces plantes et d'extraire les végétaux coupés. Concernant les macrophytes émergents (tels que *Phragmites*, *Typha*, etc.), on estime que l'exportation du P par le faucardage des végétaux s'échelonne entre 50 et 150 kg $P.ha^{-1}.an^{-1}$ (IWA, 2000). L'utilisation d'autres types de végétaux (jacinthes et bambous) peut améliorer la quantité du P exportée (Larson, 2003 ; LIFE, 2001). Cependant, concevoir une station qui éliminerait le phosphore par cette voie uniquement demanderait une emprise au sol conséquente comme l'illustre la [Figure I.9. Dans les FPR, l'exportation par les végétaux a donc en pratique une contribution marginale dans l'élimination du phosphore.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure I.9] Surface requise par équivalent habitant pour la rétention du phosphore par les végétaux (Molle et al., 2012)

I.2.4.1.2. Assimilation microbienne

La déphosphatation par les microorganismes se base sur une suraccumulation de phosphore par la biomasse. Cette voie biologique d'élimination du phosphore a été largement étudiée dans les systèmes classiques d'épuration (Comeau et al, 1986 ; Wentzel et Ekama, 1997). Elle nécessite des conditions opératoires exigeantes telles que l'alternance de conditions aérobies/anaérobies et/ou de situations de carence en phosphore (capture dite « exacerbée »), la présence de substrats organiques simples (e.g. acides gras volatils) pendant la phase anaérobie et des temps de séjour hydraulique adaptés (Prigent, 2012).

En condition optimale, les bactéries peuvent assimiler environ 40 % du phosphore total présent dans les eaux usées brutes (Stricker et Héduit, 2010) mais ce rendement reste insuffisant pour les stations ayant une zone de rejet sensible à l'eutrophisation. De plus, ce type de processus est difficile à mettre en œuvre durablement sur un procédé de type filtres plantés de roseaux.

I.2.4.2. Adsorption par les matériaux filtrants

Plusieurs types de matériaux ont été étudiés pour la rétention du phosphore dans les filtres plantés de roseaux (FPR). Les principaux matériaux étudiés et leurs capacités de rétention respectives sont présentés dans le [Tableau I.5. Parmi ces matériaux, l'apatite présente la plus grande capacité de rétention de phosphore (13,9 g $P.kg^{-1}$) et est recommandée en France (Molle et al., 2011).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Tableau I.5] Synthèse des différentes valeurs de capacités de rétention du phosphore sur différents matériaux dans les filtres plantés de roseaux (adapté de Vohla et al., 2011).

Matériaux	Type d'étude	Rétention du P ($g \cdot kg^{-1}$)	Condition du pH	Références
Apatite	Colonne	13,9 [550 jours]	7	Molle et al., 2005a
	Colonne	0,28 – 1,09 [24h]	8	Bellier et al., 2006
Bauxite	Batch	0,355 – 0,612	5.9	Drizo et al., 1999
	Batch	0,82 [bauxite brute] 2,95 [bauxite activé]	4,5 – 5,2	Altundoğan et Tümen, 2003
Calcaires	Batch	0,25 – 0,3	8.9	Johansson, 1999
	Batch	0,682 [maximum]	7.8	Drizo et al., 1999
Coquille d'huître	Batch/Colonne	0,792 – 0,833	-	Seo et al., 2005
Dolomite	Batch	7,34 – 52,02	Adsorption élevée au pH 11	Karaca et al., 2004
Dolomite et sable	Batch	0,121 – 0,168	6,9 – 7,8	Prochaska et Zouboulis, 2006
FerroSorp	Batch/Colonne	9,5 [maximum]	7 – 7,7	Molle, 2003
Filtralite P™	Batch	2.5	10.7	Ádám et al., 2007
	Pilote	3.89	> 10	Ádám et al., 2006
Gravier (Estonie)	Batch	3 – 3,6	-	Vohla et al., 2005
Laitier	Colonne	4,1 – 4,7 [21 mois]		Prigent et al., 2012
	Pilote	0,9 [2 ans]		
Sable	Pleine échelle	0,117 [8 ans]	7,4 (sortie)	Vohla et al., 2007
		0,04 - 0,97		Del Bubba et al., 2003
Sable, sable dolomite	Batch/Colonne	0,7 – 1,0	7,9 – 9,1	Pant et al., 2001
Sable (Danemark)	Batch/Colonne	0,272 – 3,941	8,2 – 8,7	Arias et al., 2001
Sable (Estonie)	Batch	2.45	-	Vohla et al., 2005
	Pleine échelle	0.05	7,4 (sortie)	
Sable coquillé	Colonne	3.5	-	Roseth, 2000
	Batch	0,8 – 8	8.6	Søvik et Kløve, 2005
	Batch	9.6	8.8	Ádám et al., 2007
Zéolite	Batch	2.15	-	Sakadevan et Bavor, 1998
	Batch	0.46	-	Drizo et al., 1999

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.3. Filière Azoé®

La filière de traitement appelée Azoé® a été développée et brevetée (brevets : FR2900921A1 ; EP1857419A1 ; WO201215026A2) par la société SCIRPE qui dispose actuellement une vingtaine de stations Azoé® en France.

I.3.1. Présentation du procédé

Le procédé Azoé® a été développé dans le but non seulement d'éliminer la charge carbonée, quelle que soit la variation des charges (organique et/ou hydraulique), mais aussi d'améliorer l'abattement de l'azote total et la rétention du phosphore. A la base, Azoé® est constitué par un lit bactérien et deux étages de filtres verticaux et se décline en 4 types de procédés (Tableau I.6).

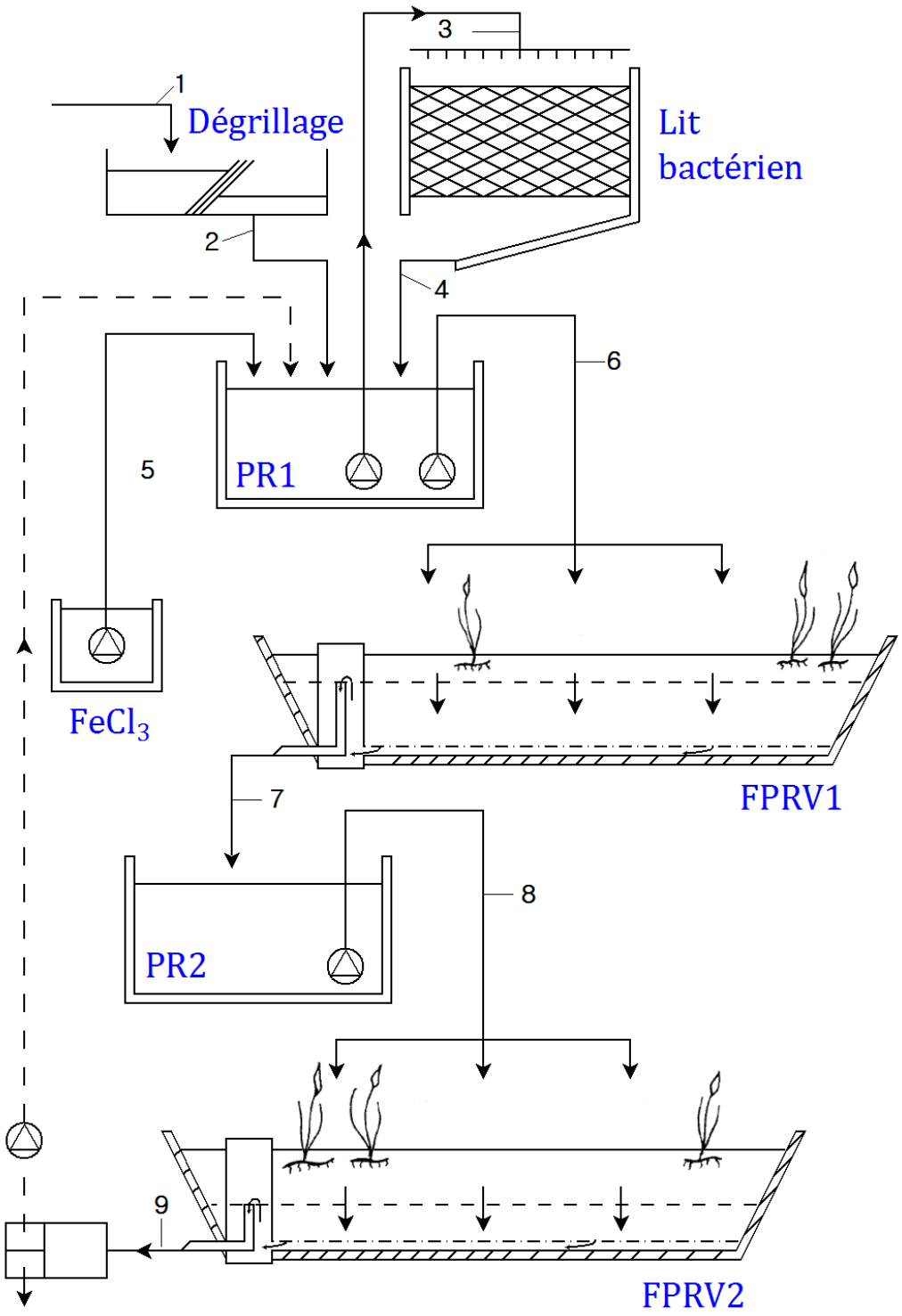
[Tableau I.6] Les différents types de procédés Azoé®.

Type de procédé	Traitements	Dispositifs
Azoé®	Traitement du carbone + nitrification	Lit-bactérien Deux étages de filtres verticaux non immergés
Azoé-N®	Traitement du carbone + nitrification + dénitrification	Lit-bactérien Deux étages de filtres verticaux partiellement immergés
Azoé-P®	Traitement du carbone + nitrification + déphosphatation physico-chimique	Lit-bactérien Deux étages de filtres verticaux non immergés Injection du chlorure ferrique
Azoé-NP®	Traitement du carbone + nitrification + dénitrification + déphosphatation physico-chimique	Lit-bactérien Deux étages de filtres verticaux partiellement immergés Injection du chlorure ferrique

La [Figure I.10 montre un schéma simplifié du procédé Azoé-NP® qui comprend les étapes suivantes : une étape de dégrillage des eaux brutes, un prétraitement biologique des effluents à l'aide d'au moins un lit bactérien, un traitement physico-chimique du P dissous par une injection du chlorure ferrique ($FeCl_3$) et un traitement de nitrification-dénitrification à l'aide de deux étages de FPR à écoulement vertical partiellement immergés.

La filière comprend également deux postes de relèvement (PR1, PR2) pour alimenter le lit bactérien et les filtres verticaux. Le 1er poste de relèvement (PR1) fonctionne par seuils de niveaux d'eau. Les eaux à traiter qui arrivent dans ce poste (PR1) sont d'abord envoyées sur le lit-bactérien et l'effluent du lit-bactérien retourne dans ce poste (recirculation). Une fois qu'un volume correspondant à une bâchée est atteint, le PR1 arrête d'alimenter le lit-bactérien puis l'injection du $FeCl_3$ y est effectuée et le milieu est mélangé par pompage en boucle avant d'alimenter le 1er étage du FPR.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



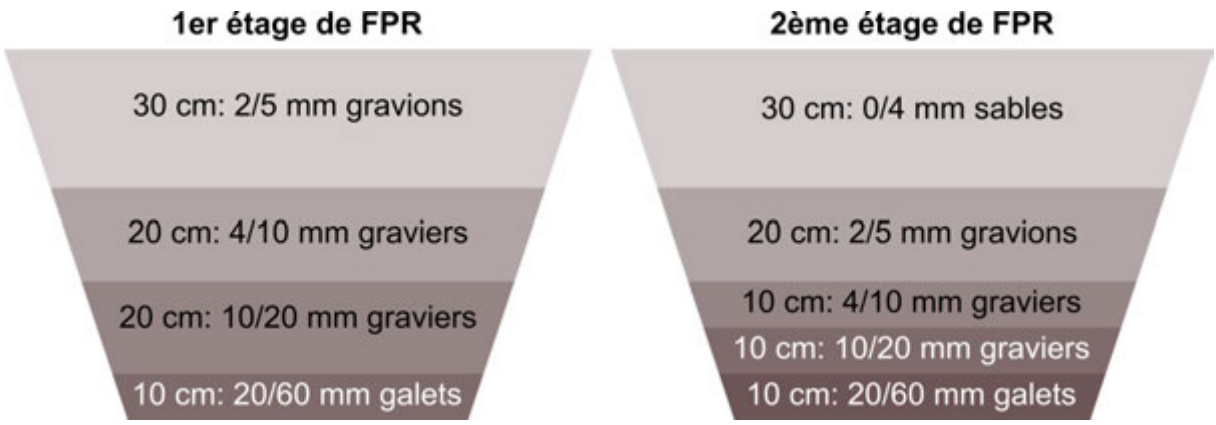
[Figure I.10] Schéma simplifié du procédé Azoé-NP® avec le dégrilleur, le lit bactérien, les deux postes de refoulement (PR1 et PR2) et les deux étages de filtration (FPRV1 et FPRV2). Les numéros indiquent le sens de progression de l'effluent au sein du système.

L'effluent filtré drainé du 1er étage de filtration (FPRV1 ; [Figure I.10) est collecté dans le regard de collecte comprenant une bouche d'évacuation disposée à une hauteur contrôlable comprise entre le fond et la surface supérieure du filtre. Ce regard de collecte est

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

également connecté au 2ème poste de refoulement (PR2) qui alimente le 2ème étage de filtration. L'effluent du 2ème étage de filtration est collecté de la même manière que le 1er étage.

Dans les filtres verticaux, la granulométrie des matériaux filtrants augmente du haut vers le bas : les couches filtrantes supérieures comprennent par exemple du sable ou des graviers fins, tandis que les couches intermédiaires et inférieures comportent plutôt des graviers grossiers et des galets afin d'assurer le drainage. La [Figure I.11 montre les granulométries des matériaux filtrants utilisées pour une installation de type Azoé-NP® (cas de la station de Vercia, Jura).



[Figure I.11] Les granulométries des matériaux filtrants utilisés pour l'installation Azoé-NP® de Vercia (Jura).

I.3.2. Particularités du procédé Azoé-NP®

Le procédé Azoé-NP® se distingue notamment de la filière de traitement des eaux usées domestique par les FPR verticaux classiques par trois particularités qui ont constitué des points importants étudiés dans ce travail de thèse.

I.3.2.1. Présence du lit-bactérien

Le lit bactérien est un procédé d'épuration biologique à cultures fixées qui permet d'obtenir un rendement d'épuration performant en tolérant bien les variations de charges à la fois organique et hydraulique. Il permet également une bonne aération des effluents permettant de démarrer la nitrification.

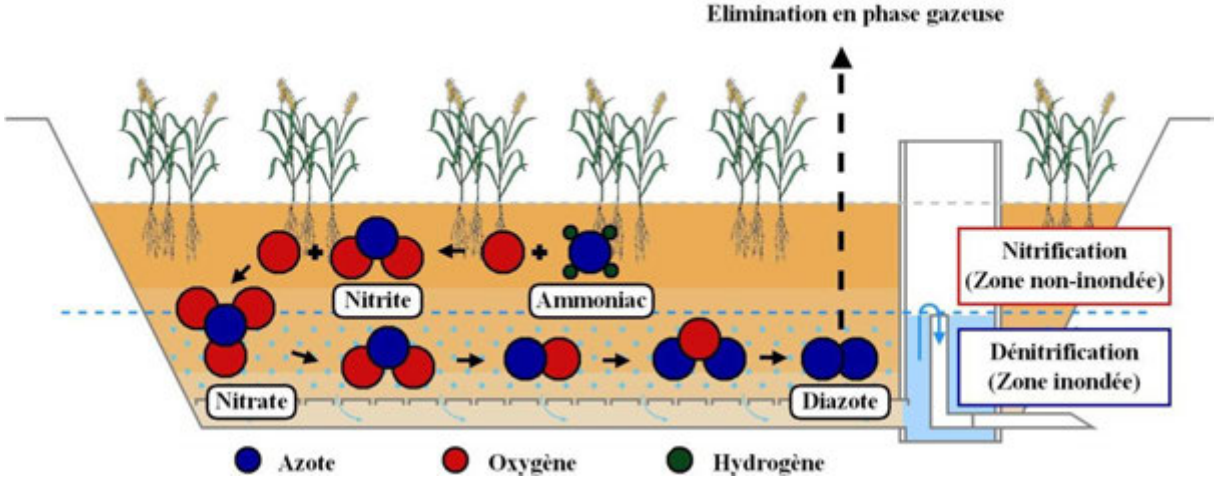
Les micro-organismes se développent à la surface du matériau support en formant un film bactérien d'une épaisseur de 0,2 à 0,3 mm. Le biofilm se forme et se développe en consommant notamment la matière organique dissoute des eaux usées. Au-delà d'une certaine épaisseur, les forces de cisaillement d'écoulement gravitaire des eaux entrainent des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

décrochages réguliers de fragments de biofilm, qui se retrouvent en sortie du lit bactérien dans le 1er poste de relèvement et contribuent donc à la formation du dépôt organique en surface du 1er filtre.

I.3.2.2. Immersion partielle ajustable des filtres verticaux

Les bouches d'évacuation disposées dans les regards de collecte à des hauteurs contrôlables créent une zone inférieure immergée et une zone supérieure non immergée dans chaque filtre. Ces deux zones se distinguent notamment par leurs teneurs en oxygène : la zone non immergée supérieure est oxique et la zone immergée inférieure anoxique.



[Figure I.12] Processus d'élimination de l'azote au sein d'un FPR partiellement immergé.

Dans la zone supérieure des filtres en conditions oxiques, l'azote ammoniacal est oxydé en nitrites puis en nitrates par des bactéries nitrifiantes : c'est la nitrification. Une forte teneur en oxygène favorise cette réaction. Des nitrates produits par la nitrification arrivent dans la zone inférieure inondée des filtres dans laquelle les conditions sont anoxiques. Dans ce milieu anoxique, les bactéries dénitrifiantes utilisent les nitrates comme accepteurs d'électrons dans leur métabolisme énergétique : c'est la dénitrification. Elle entraine une réduction des nitrates en composés gazeux notamment N_2 qui va s'éliminer dans l'atmosphère.

L'immersion partielle des filtres verticaux permet aux procédés de type Azoé-N® et Azoé-NP® d'améliorer l'abattement de l'azote total par ces processus de nitrification et de dénitrification successifs. La hauteur de la zone immergée est ajustable pour contrôler l'efficacité d'épuration des effluents. Il est de plus possible de mettre en place une recirculation afin d'obtenir un meilleur abattement si nécessaire.

I.3.2.3. Précipitation physico-chimique du phosphore

La précipitation du phosphore par voie physico-chimique est très couramment utilisée dans le traitement de l'eau. Depuis les années 70, plusieurs travaux ont porté sur la

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

déphosphatation des eaux usées municipales par ajout d'un coagulant contenant du fer : chlorure ferrique ($FeCl_3$), chlorure ferreux ($FeCl_2$) ou sulfate de fer ($FeSO_4$). Parmi ces composés, le chlorure ferrique est le coagulant le plus couramment utilisé pour l'ajout d'ions ferriques (Lancaster et al., 2008). Il existe d'autres coagulants tels que les composés à base d'aluminium (Babatunde et al., 2009) et les polymères. Cependant, l'utilisation des sels d'aluminium ($Al_3(SO_4)_2$) peut avoir un impact sur l'environnement récepteur (Exley et al., 1991) et la déphosphatation physico-chimique par des polymères entraine un coût d'exploitation plus élevé que l'usage d'autres composés. Le choix du coagulant dans l'Azoé-P® et l'Azoé-NP® a donc porté sur le chlorure ferrique.

L'ajout du $FeCl_3$ s'effectue à l'aval du traitement par le lit-bactérien. Après ajout de $FeCl_3$ et agitation très rapide de 3 à 4 minutes, l'effluent est envoyé sur le 1er étage de filtration. L'effluent contient à ce moment une fraction particulaire issue des MES des eaux usées de départ, des fragments de biofilm détachés du lit bactérien et des flocs issus de l'ajout de $FeCl_3$. La séparation entre la phase liquide et les phases solides de l'effluent est ainsi principalement réalisée par filtration en surface du 1er filtre planté. Ce traitement permet d'abattre les concentrations de phosphore dissous en amont des filtres et contribue, par les propriétés coagulantes du chlorure ferrique ($FeCl_3$), à former des dépôts organiques stables qui sont susceptibles d'améliorer l'efficacité épuratoire du système.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.4. Dynamique du phosphore

I.4.1. Rétention du phosphore par injection du chlorure ferrique

Au moment de l'injection de $FeCl_3$, de très nombreuses réactions sont possibles avec les phosphates en solution aqueuse. Ces réactions peuvent être soit des équilibres homogènes (où toutes les espèces impliquées sont en solution aqueuse), des équilibres hétérogènes (où des espèces solides se forment), ou des interactions qui se développent entre les produits des réactions précédentes (ex : adsorption des phosphates sur les hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer).

I.4.1.1. Equilibres homogènes

Les réactions (1) à (8) indiquent des équilibres homogènes susceptibles de se produire en solution que du $FeCl_3$ est ajouté dans une solution aqueuse qui contient des ions phosphates (Stumm et Morgan, 1995; Geelhoed, et al., 1997; Fytianos, et al., 1998).

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2O \leftrightharpoons Fe(OH)^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad \log K_1 = -2{,}2 \quad (1)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O \leftrightharpoons Fe_2(OH)^{+}_{2\,(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad \log K_2 = -5{,}7 \quad (2)$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O \leftrightharpoons Fe_2(OH)^{4+}_{2\,(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad \log K_2' = -2{,}9 \quad (3)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O \leftrightharpoons Fe(OH)^{0}_{3\,(aq)} + 3H^+_{(aq)} \quad \log K_3 = -12 \quad (4)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O \leftrightharpoons Fe(OH)^{-}_{4\,(aq)} + 4H^+_{(aq)} \quad \log K_4 = -22 \quad (5)$$

$$3Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O \leftrightharpoons Fe_3(OH)^{5+}_{4\,(aq)} + 4H^+_{(aq)} \quad \log K_4' = -6{,}3 \quad (6)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + HPO^{2-}_{4\,(aq)} \leftrightharpoons FeHPO^{+}_{4(aq)} \quad \log K_{1,P} = 9 \quad (7)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2PO^{-}_{4(aq)} \leftrightharpoons FeH_2PO^{2+}_{4\,(aq)} \quad \log K_{2,P} = 1{,}8 \quad (8)$$

Les six premières réactions représentent l'hydrolyse des ions ferriques. Les deux dernières équations (7, 8) montrent la formation de composés de phosphates de fer solubles dans l'eau. De fortes concentrations de phosphates et/ou un pH très bas peuvent favoriser la formation de ces complexes de phosphate de fer solubles.

I.4.1.2. Equilibres hétérogènes

Les réactions ci-dessous sont des équilibres hétérogènes avec formation de composés peu solubles dans l'eau. Les deux premières (9 et 10) concernent des précipités de phosphates de fer (III) dont certaines formes de strengite. L'équation (11) décrit la formation de précipités d'oxyhydroxydes de fer amorphes.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$r\mathrm{Fe^{3+}}_{(aq)} + \mathrm{PO_4^{3-}}_{(aq)} \leftrightharpoons \mathrm{Fe_rPO_4(OH)_{3r-3}}_{(s)} \quad \log K_{S,P} = -23, \text{pour } r = 1 \quad \log K_{S,P} = -97, \text{pour } r = 2{,}5 \tag{9}$$

$$1{,}6\mathrm{Fe^{3+}}_{(aq)} + \mathrm{H_2PO_4^-}_{(aq)} + 3{,}8\mathrm{OH^-}_{(aq)} \leftrightharpoons \mathrm{Fe_{1,6}H_2PO_4(OH)_{3,8}}_{(s)} \quad \log K_{S,P} = -67{,}2 \tag{10}$$

$$\mathrm{Fe^{3+}}_{(aq)} + 2\mathrm{H_2O} \leftrightharpoons am\text{-}\mathrm{FeOOH}_{(s)} + 3\mathrm{H^+}_{(aq)} \quad \log K_{S,Fe} = 2{,}5 \tag{11}$$

Il existe beaucoup de formes de phosphates de fer (El Samrani *et al.*, 2004; Sahai *et al.*, 2007; De Gregorio, *et al.*, 2011). Les principales sont présentées dans le [Tableau I.7 avec leurs formules chimiques et leurs constantes de solubilité respectives.

[Tableau I.7] Différents composés de phosphate de fer avec leurs constantes de solubilité.

Composé	Formule chimique	Log Ks	Référence
Phosphate de fer (III)	$FePO_4$	-22	Fytianos *et al.* (1998)
	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	-26	Stumm et Morgan (1995)
Strengite	$Fe_{2,5}PO_4(OH)_{4,5}$	-97	Fytianos *et al.* (1998)
	$Fe_{1,6}H_2PO_4(OH)_{3,8}$	-67	Fytianos *et al.* (1998)
Vivianite	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-32	Stumm et Morgan (1995)

I.4.1.3. Adsorption et réaction des phosphates sur les hydroxydes de fer

Les réactions décrites ci-dessus conduisant à la formation d'espèces précipitées, ces dernières peuvent interagir avec les espèces solubles. Ainsi les ions phosphates peuvent notamment interagir avec les précipités d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de fer. Il s'agit dans un premier temps d'interactions de surface correspondant à de l'adsorption. Mais l'espèce sorbée peut alors réagir chimiquement avec l'espèce sorbante. Les réactions ci-dessous peuvent ainsi se développer entre les phosphates sorbés en surface des hydroxydes de fer :

$$\equiv \mathrm{FeOH^0}_{(s)} + \mathrm{PO_4^{3-}}_{(aq)} + 3\mathrm{H^+}_{(aq)} \leftrightharpoons \equiv \mathrm{FeH_2PO_4}_{(s)} + \mathrm{H_2O} \quad \log K_1 = 32{,}08 \tag{13}$$

$$\equiv \mathrm{FeOH^0}_{(s)} + \mathrm{PO_4^{3-}}_{(aq)} + 2\mathrm{H^+}_{(aq)} \leftrightharpoons \equiv \mathrm{FeHPO_4^-}_{(s)} + \mathrm{H_2O} \quad \log K_2 = 26{,}39 \tag{14}$$

$$\equiv \mathrm{FeOH^0}_{(s)} + \mathrm{PO_4^{3-}}_{(aq)} + \mathrm{H^+}_{(aq)} \leftrightharpoons \equiv \mathrm{FePO_4^{2-}}_{(s)} + \mathrm{H_2O} \quad \log K_3 = 20{,}73 \tag{15}$$

En considérant les espèces dominantes d'orthophosphates dans les eaux usées (cf. 0. Orthophosphates), les réactions (14) et (15) peuvent être écrites comme suit :

$$\equiv \mathrm{FeOH^0}_{(s)} + \mathrm{H_2PO_4^-}_{(aq)} \leftrightharpoons \equiv \mathrm{FeHPO_4^-}_{(s)} + \mathrm{H_2O} \tag{14}'$$

$$\equiv \mathrm{FeOH^0}_{(s)} + \mathrm{HPO_4^{2-}}_{(aq)} \leftrightharpoons \equiv \mathrm{FePO_4^{2-}}_{(s)} + \mathrm{H_2O} \tag{15}'$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A partir de ces deux réactions, Li et Stanforth (2000) ont proposé deux mécanismes afin de mieux expliquer les structures des complexes formées. La réaction (14)'' représente la formation de complexes binucléaires tandis que la réaction (15)'' concerne la formation de complexes mononucléaires.

$$\equiv (Fe-OH)_{2(s)} + H_2PO^-_{4(aq)} \leftrightharpoons \equiv (Fe-O)_2PO_2{}^-{}_{(s)} + 2H_2O, \qquad (14)''$$

$$\equiv Fe-OH_{(s)} + HPO^{2-}_{4\,(aq)} \leftrightharpoons \equiv Fe-OPO_3{}^-{}_{(s)} + H_2O, \qquad (15)''$$

Arai et Sparks (2001) ont constaté, sur la base d'analyses infra-rouge (ATR-FTIR) d'espèces précipitées, que les complexes binucléaires se forment à des pH supérieurs à 7,5. Au-delà de pH 8, les hydroxydes de fer ont une forte affinité envers les ions phosphates (Chitrakar et al., 2006).

I.4.1.4. Facteurs d'influence sur la déphosphatation par $FeCl_3$ et bilan des réactions envisageables

Il existe beaucoup de facteurs qui influent sur la déphosphatation des eaux usées tels que le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh), la quantité de coagulant injecté, le taux de matières en suspension (MES), la concentration en phosphore initial, la durée de réaction, la température. Parmi ces facteurs, de nombreux auteurs s'accordent pour définir le pH et l'Eh comme étant les plus déterminants (Fytianos et al., 1998 ; Pierri et al., 2000 ; Thistleton et al., 2001 ; 2002; Smith et al., 2008 ; Szabó et al., 2008 ; De Gregorio et al., 2010 ; Caravelli et al., 2010).

Lorsque le chlorure ferrique est ajouté dans l'effluent, les ions ferriques vont soit former des précipités avec des phosphates, soit s'hydrolyser puis adsorber des phosphates qui réagissent alors avec les précipités de fer. Le sens des réactions dépend essentiellement du pH. Selon certaines études théoriques (Smith et al., 2008 ; Szabo et al., 2008) basées sur des calculs de constantes de solubilité, la précipitation de phosphates de fer ($FePO_4$) ne se produirait pas si le pH est supérieur à 5. Plusieurs auteurs ont mis en avant que le mécanisme d'élimination des orthophosphates par ajout d'ions ferriques dans les eaux usées est principalement l'adsorption / réaction sur les oxyhydroxydes de fer (Ryden et al., 1977a ; 1977b ; Geelhoed et al., 1997 ; Newcombe et al., 2008 ; Smith et al., 2008 ; Szabó et al., 2008 ; Caravelli et al., 2010). Il est possible cependant que les phénomènes de précipitation et d'adsorption / réaction coexistent. Li et Stanforth, 2000 ont mis en avant qu'il était difficile de différencier expérimentalement ces deux mécanismes de rétention du phosphore.

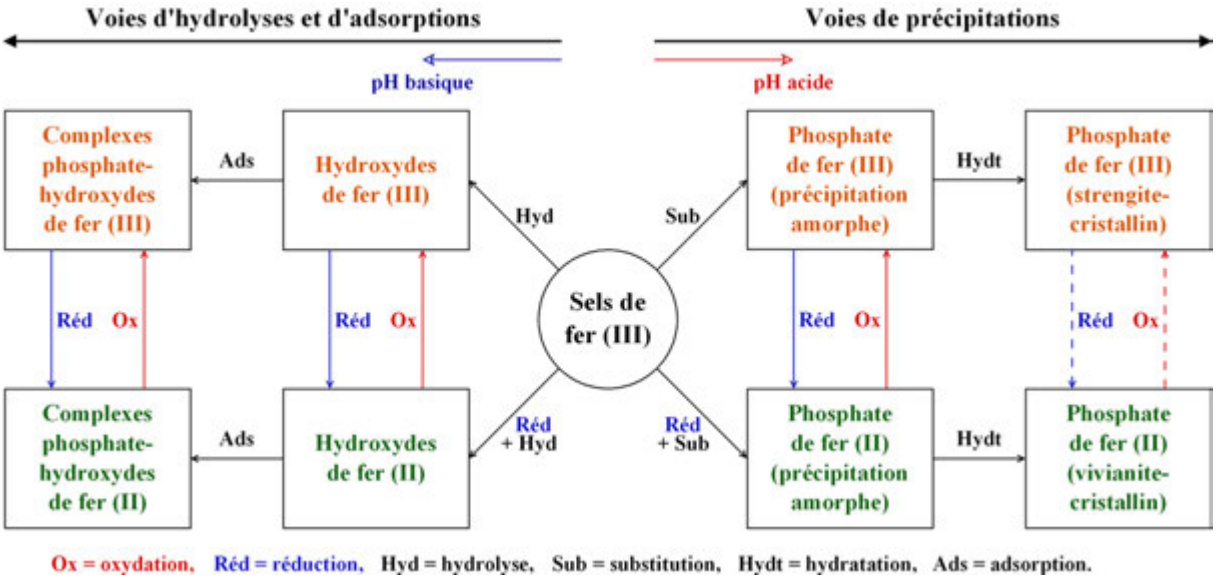
Le potentiel d'oxydoréduction conditionne le degré d'oxydation du fer : fer ferrique (Fe^{III}) ou fer ferreux (Fe^{II}). La réaction d'oxydo-réduction entre le fer (III) et le fer (II) avec sa constante d'équilibre est donnée ci-dessous :

$$Fe^{3+}_{(aq)} \leftrightharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + e^- ; \quad \log K = 13{,}04 ; \quad E^0 = +0{,}77 \qquad (16)$$

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La précipitation des phosphates peut avoir lieu avec le fer quel que soit son degré d'oxydation. Selon certaines études (Maurer et Boller, 1999; Thistleton *et al.*, 2001), les complexes de fer (III) forment des flocs nettement plus stables que ceux du fer (II), les précipités de fer (II) apparaissant pour ces auteurs comme des colloïdes finement dispersés. Au contraire, d'autres auteurs ont observé une bonne élimination du phosphore par des ions ferreux en conditions anaérobies conduisant à la formation de vivianites (Ghassemi et Recht, 1971).

Sur la base de cette analyse bibliographique, un diagramme schématique résumant des voies de réactions possibles du chlorure ferrique et des ions phosphates dans les conditions de traitement eaux usées est proposé dans la [Figure I.13. Ce diagramme ne comprend cependant pas de notion de cinétique des réactions. Malgré les nombreux travaux publiés sur le sujet, il est encore difficile de déterminer la part de chacune de ces réactions. Plus précisément, il reste encore difficile de déterminer la prépondérance de la précipitation du phosphate ferrique, de l'hydroxyde ferrique et des complexes de phosphates adsorbés sur les hydroxydes de fer (Li et Stanforth, 2000 ; De Gregorio, *et al.*, 2010).



[Figure I.13] Diagramme simplifié des voies de réactions possibles du chlorure ferrique dans les eaux usées.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.4.2. Comportement du phosphore dans son environnement

Le traitement des eaux par les filtres plantés est relativement récent et les études s'intéressant spécifiquement aux mécanismes de rétention du phosphore dans ces installations s'avèrent aujourd'hui encore relativement limitées. Au contraire, la dynamique du phosphore a été étudiée depuis longtemps dans les milieux naturels dont les conclusions peuvent dans une certaine mesure s'appliquer au domaine des filtres plantés. Ce paragraphe présente une synthèse des résultats et informations disponibles dans la littérature autour du comportement du phosphore dans le milieu naturel.

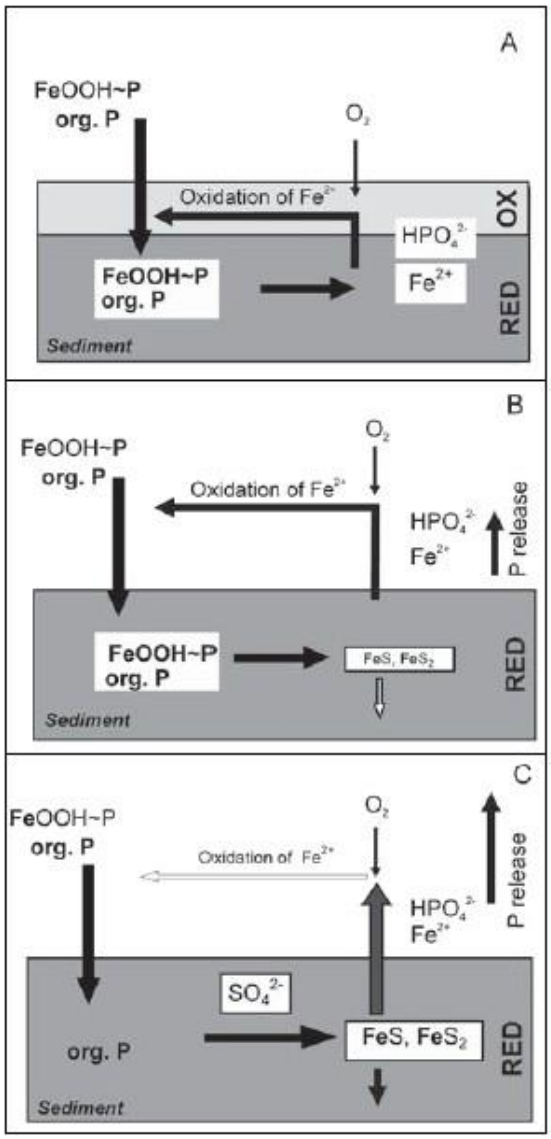
La dynamique du phosphore à l'interface eau-sédiment dans les milieux naturels (lacs, fleuves, rivières, zones humides, océans, etc.) a été largement étudiée depuis plusieurs décennies. Des phénomènes d'équilibres chimiques hétérogènes peuvent souvent expliquer les échanges de phosphore à l'interface eau-sédiment. En fonction des concentrations en phosphore du milieu solide et du milieu aqueux et des conditions bio-physico-chimiques du milieu, ces équilibres se déplacent en induisant la solubilisation ou à l'inverse la précipitation ou sorption du phosphore (Kerr et al., 2011).

Les réactions bio-physico-chimiques du phosphore dans un environnement à la fois biotique et abiotique sont multiples. Les principaux facteurs d'influence physicochimiques sont la température, le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Fytianos et Kotzakioti, 2005 ; Serpa et al., 2007 ; Shilla et al., 2009). Les caractéristiques physiques et chimiques des sédiments sont de plus indispensables pour expliquer le comportement du phosphore (Gonsiorczyk et al., 1998). La disponibilité et la mobilité du phosphore des sédiments sont par exemple fortement affectées par des processus impliquant le fer et le sulfure (Azzoni et al, 2005; Hejis et al, 1999). De nombreux chercheurs se sont particulièrement intéressés aux interactions entre les phosphates et les métaux du type fer, aluminium ou calcium, ainsi qu'aux propriétés d'adsorption du phosphore sur les carbonates et les argiles (Fytianos et Kotzakioti, 2005; Huo et al., 2011 ; Jensen et al, 1992 ; Roman et al., 2014 ; Søndergaard et al., 1996).

I.4.2.1. Influence du potentiel d'oxydoréduction dans la dynamique du phosphore

Mortimer (1941, 1942) est un des premiers à avoir mis en avant qu'en conditions aérobies le phosphore pouvait être retenu dans les sédiments associé au Fe (III) et qu'en conditions réductrices, le phosphore pouvait être libéré par la réduction des complexes de fer. Les études de Mortimer (1941) ont ainsi montré que cette libération se produit quand le potentiel redox atteint des valeurs inférieures à 200 mV / ESH. La [Figure I.14 schématise ces mécanismes, et notamment les liens entre le fer, le phosphore et le soufre.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



A : surface des sédiments aérobies avec forte capacité d'adsorption du P dans les lacs oligotrophes.

B : surface des sédiments anoxiques dans les lacs eutrophes modérés pendant la période de stagnation avec l'oxygène dans le hypolimnion. Le redox contrôle la disponibilité du phosphore dans l'hypolimnion.

C : lien entre le Fe et le cycle du phosphore dans les lacs eutrophes avec une concentration de sulfate élevée.

* OX – couche de sédiments oxydée

* RED – couche de sédiments réduite

[Figure I.14] Lien entre le Fe et le cycle du P à l'interface eau-sédiment basé sur les études de Mortimer (1941-1942) (Hupfer, 2008).

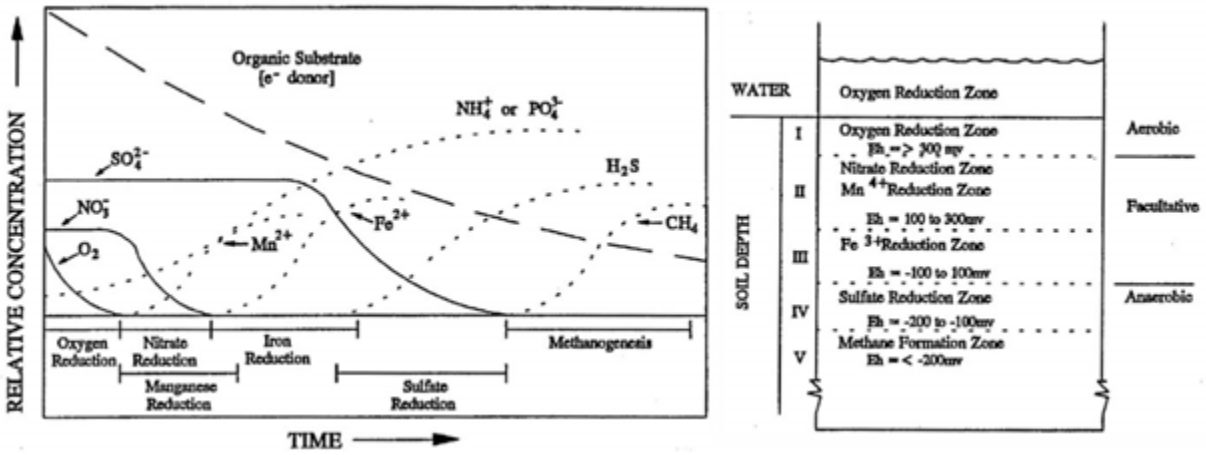
Pendant plus de quarante ans c'est ce seul mécanisme qui a été évoqué pour expliquer la libération du phosphore dans des sédiments anoxiques (Montigny et Prairies, 1993 ; Bostrom et al., 1988). Cependant, ce mécanisme est désormais jugé insuffisant pour expliquer entièrement les phénomènes de libération du phosphore observés. Plusieurs études ont depuis montré que d'autres mécanismes pouvaient réguler la libération du phosphore dans les conditions anoxiques ou anaérobies des sédiments. A partir des années 80, la description du rôle des micro-organismes dans la libération du phosphore a été de plus en plus considérée (Eckert et al., 1997). La lyse bactérienne peut ainsi être une autre source de phosphore soluble dans l'hypolimnion (Montigny et Praire, 1993 ; Amirbahman et al., 2003). La biodégradation des matières organiques en conditions anaérobies peut également engendrer la solubilisation de phosphore organique tel que les phytates (Lehtoranta et Heiskanen, 2003 ; Golterman et al, 1997 ; Golterman 2001). Les micro-organismes peuvent également influencer indirectement le cycle du phosphore en modifiant les conditions d'oxydoréduction du milieu (Davelaar, 1993 ; Song et al., 2006).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.4.2.2. Influence de la concentration en ions en solution dans la dynamique du phosphore

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) est un paramètre qui interagit fortement avec d'autre facteurs tels que le pH, les activités microbiennes et les concentrations des ions (nitrate, nitrite, sulfate, etc.). Les concentrations en azote et en soufre dans le milieu aqueux peuvent donc notamment avoir une influence directe ou indirecte sur les phénomènes de rétention et libération du phosphore décrits dans le paragraphe précédent.

La Figure I.15 montre les réductions successives des espèces présentes en fonction du temps et de la profondeur dans les zones humides. D'après Reddy et D'Angelo (1994) la réduction du fer ferrique en fer ferreux se produit après les réductions des nitrates et du manganèse et avant celle des sulfates. Les concentrations de ces différents ions peuvent donc avoir une influence sur la réduction du fer pouvant engendrer la libération du phosphore associé.



[Figure I.15] Réductions successives des espèces présentes dans le milieu en fonction du temps et de la profondeur dans les zones humides (Reddy et D'Angelo, 1994).

Les formes minérales du soufre peuvent être des sulfates en aérobiose ou des sulfures en anaérobiose. La formation de sulfure (S^{2-}) dans des conditions anaérobies peut entraîner la précipitation de sulfures métalliques tels que FeS (Amirbahman et al., 2003 ; Cook, 1984). La formation de FeS est susceptible de limiter indirectement la rétention du phosphore par les espèces ferriques en formant une fine couche sur les surfaces d'oxyhydroxyde de fer (Golterman, 1995). Caraco et al. (1993) ont montré que les ratios Fe/P dans les eaux du fond des lacs sont fortement liés à la concentration en sulfates en surface. D'autre part, le fer ayant ainsi réagi avec le soufre ne sera plus disponible pour le phosphore. Des concentrations élevées en sulfate peuvent donc indirectement limiter la rétention du phosphore dans les sédiments.

De fortes concentrations en nitrates peuvent quant à elles favoriser la rétention du phosphore par des espèces ferriques dans les sédiments (Dong et al., 2011a ; 2011b). Les nitrates en tant qu'accepteurs d'électrons sont dénitrifiés avant que les ions ferriques soient

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

réduits. Une concentration importante en nitrates peut donc retarder la réduction du fer ferrique. De la même façon, Gabriel *et al.* (2006) ont montré que l'enrichissement en nitrates (NO_3^-) des eaux superficielles limite la libération du phosphore présent dans les sédiments lorsqu'il est lié au fer et que l'activité microbienne n'est pas trop élevée.

De plus, Golterman (1995) a suggéré une relation directe entre la quantité de HNO_3 réduite et la quantité de FeS oxydée au cours de la dénitrification.

$$5FeS + 9HNO_3 + 3H_2O \leftrightharpoons 5Fe(OOH) + 5H_2SO_4 + 4{,}5N_2 \qquad (16)$$

Cette réaction de dénitrification peut donc indirectement favoriser la capacité de rétention du phosphore, notamment en augmentant la quantité de Fe(OOH) susceptible de réagir avec le phosphore.

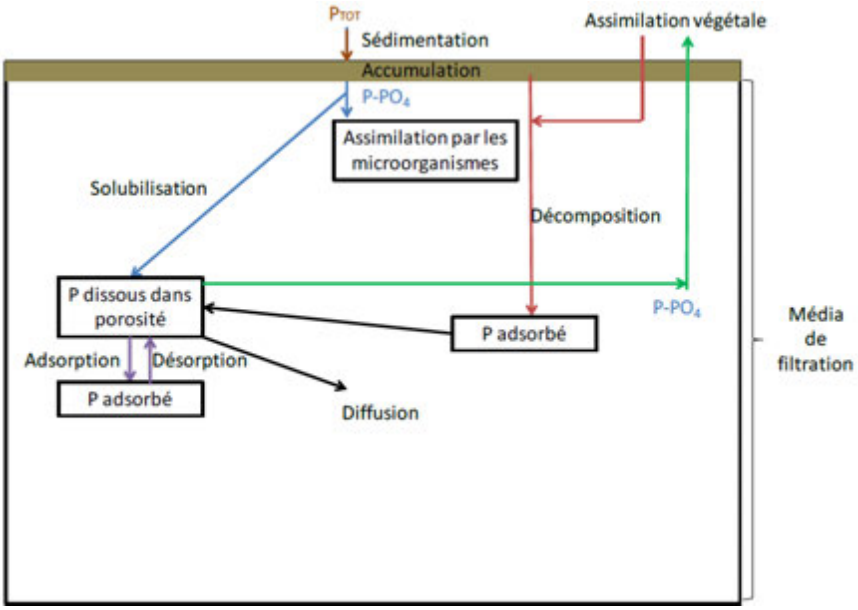
I.4.2.3. Comportement du phosphore en milieux calcaires

Le comportement du phosphore dans les milieux non-calcaires est différent de celui dans les milieux calcaires (Pilevneli, 2013). Dans ces derniers, comme le phosphore est principalement lié aux espèces calciques le fer joue un rôle mineur dans les réactions d'échanges. Otsuki et Wetzel (1972) ont montré que la précipitation du phosphore avec les carbonates est améliorée avec l'augmentation de la température et du pH (dans l'intervalle de 8 à 10). Dans les lacs calcaires peu profonds, si le pH est élevé, le phosphore associé au Fe(OOH) est libéré par échange d'ions puis précipite avec le calcium dans l'eau. Si le pH diminue, le phosphore libéré par les espèces contenant du calcium peut être ré-adsorbé sur le Fe(OOH) (Golterman, 2001 ; Dong et al., 2010). Dans les eaux calcaires, le phosphore libéré peut aussi précipiter avec des espèces de calcium pour former de l'hydroxyapatite. La seule façon possible de libérer le phosphore lié aux espèces de calcium est d'abaisser le pH (Eckert et al., 1997). Le facteur physicochimique le plus influant sur le comportement du phosphore dans des milieux calcaires est donc le pH non pas le potentiel d'oxydoréduction contrairement aux milieux riches en fer.

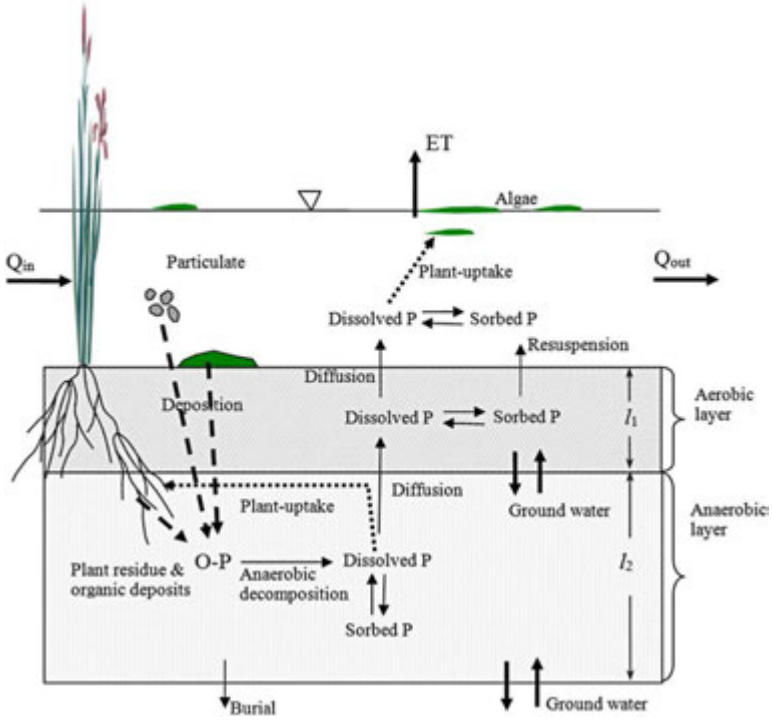
I.4.2.4. Cycle du phosphore dans les zones humides artificielles

Au sein des filtres plantés, beaucoup d'études se sont intéressées à la rétention du phosphore sur des matériaux spéciaux destinés à cet effet ([Tableau I.5) mais peu d'études ont essayé de décrire le comportement global du phosphore. Malgré quelques études réalisées dans le cadre des zones humides artificielles (Reddy et D'Angelo, 1997 ; Maine et al., 2007 ; Hantush, 2013), aucune n'est disponible sur le comportement global du phosphore dans les filtres verticaux. Récemment Prigent (2012) a décrit schématiquement le cycle du phosphore dans un 1er étage de filtre planté de roseaux vertical ([Figure I.16). La [Figure I.17 présente les processus biogéochimiques du phosphore dans les lits plantés (zones humides artificielles) constitués d'une couche de sédiment et d'une colonne d'eau superficielle. La couche de sédiment peut être divisée en deux parties : une zone supérieure aérobie et une zone inférieure anaérobie.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure I.16] Cycle du phosphore simplifié sur un 1er étage d'une filière française (Prigent, 2012).



[Figure I.17] Cycle du phosphore dans les lits plantés constitués d'une colonne d'eau, d'une couche de sédiment aérobie et d'une couche inférieure du sédiment réduite (Hantush et al., 2013.).

Les mêmes mécanismes de rétention et de libération du phosphore décrits dans les milieux naturels peuvent intervenir dans ces zones humides artificielles. En complément des mécanismes de rétention physico-chimique décrits précédemment, les assimilations biologiques (végétaux, micro-algues, bactéries) et la décomposition de la matière organiques sont des paramètres qui peuvent également jouer un rôle important dans les phénomènes de rétention et libération du phosphore.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre II]

Démarche expérimentale

Préambule

Ce chapitre présente l'organisation générale du travail expérimental de thèse, et donne les principes généraux des matériels et méthodes, mais aussi des protocoles opératoires.

Les détails complets sont présentés le cas échéant au sein même des articles de la partie « résultats et discussions » du mémoire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.1. Etude à l'échelle du terrain

Pour atteindre les objectifs scientifiques de la thèse, il était nécessaire dans un premier temps de bien comprendre le fonctionnement du procédé Azoé-NP® d'un point de vue opérationnel et de caractériser ses performances en conditions réelles de mise en œuvre. Une installation de type Azoé-NP® en fonctionnement a donc fait l'objet d'un suivi de terrain.

II.1.1. Site d'étude de Vercia

La station de Vercia-Rotalier (39, Jura), conçue et construite par la société SCIRPE et mise en fonctionnement en 2004, a été choisie pour les études de terrain. Outre la relative proximité géographique entre cette station et le campus de la Doua (130 kms), trois raisons principales nous ont conduits à la sélectionner. C'est d'une part la plus ancienne réalisation de type Azoé-NP®. Par ailleurs elle a été l'objet d'un suivi régulier depuis sa mise en fonctionnement par le Syndicat Intercommunal des Eaux et de l'Assainissement. Enfin la STEU de Vercia présente une particularité intéressante concernant la variation de charge saisonnière liée à la présence d'effluents viticoles durant les vendanges. A la base, elle a été dimensionnée pour traiter la charge organique (CO) de la commune de Vercia (470 équivalents habitant, EH). Cependant, chaque année de fin août à octobre, la CO passe à 1014 EH soit un apport de 544 EH provenant des effluents vitivinicoles qui représentent alors 53% de la CO totale. En revanche, la charge hydraulique (CH) supplémentaire apportée par les effluents viticoles (7 $m^3.j^{-1}$) ne représente que 10 % de la CH totale.



[Figure II.1] Vues des deux étages de FPR verticaux de la station de Vercia (1er étage à gauche et 2ème à droite).

Sachant que les niveaux de rejets doivent être respectés toute l'année, le fait que la CO fluctue annuellement du simple au double sans variation proportionnelle de la CH est une contrainte difficile à résoudre pour le dimensionnement des FPR. Le procédé Azoé® trouve ici son intérêt grâce à la présence du lit bactérien (LB ; [Figure II.18) comme prétraitement biologique. Pendant la période de vendanges, les polluants organiques principalement sous formes dissoutes (caractéristique des effluents viticoles) sont transformés en biomasse particulaire à travers le LB. Cette dernière est ensuite retenue en grande partie sur le 1er étage de

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

filtration du FPR. Par sa capacité à atténuer la variation saisonnière importante de la CO, le LB a ainsi permis de ne pas surdimensionner les filtres.



[Figure II.18] Lit bactérien de la station de Vercia (à gauche) et développement du biofilm sur le garnissage du lit bactérien (à droite) (Rousset, 2009).

Les niveaux de rejets garantis pour lesquels la société SCIRPE s'est engagée pour la station de Vercia sont présentés en annexe A.

II.1.2. Suivi de terrain

La station de Vercia a été suivie régulièrement par le SIEA (Syndicat Intercommunal des Eaux et de l'Assainissement) de Beaufort. Du fait de la fluctuation saisonnière de la CO, cette auto-surveillance a été renforcée pendant les périodes de vendanges.

Depuis sa mise en route, 44 campagnes correspondant à des bilans 24 h en entrée/sortie de la station ont été réalisées. Trois campagnes supplémentaires ont en outre été conduites en incluant des prélèvements supplémentaires réalisés à l'entrée du 1er filtre (la sortie du lit bactérien) et à l'entrée du 2ème filtre. Les paramètres étudiés pendant ces campagnes sont : DBO_5, DCO, MES, NK, $N\text{-}NH_4$, NT et P_{Tot}.

En complément, deux bilans 24 h avec des analyses supplémentaires ont été effectués en 2011 et en 2012 en collaboration avec l'Irstea. L'objectif était notamment de suivre les concentrations en P et en Fe dissous pour mieux appréhender la rétention et libération du phosphore au sein du système Azoé. Les modalités de prélèvement des échantillons, de suivi des paramètres et d'analyse des échantillons sont présentées dans le chapitre III (article I).

II.1.3. Prélèvements d'échantillons solides

Afin d'étudier la rétention du phosphore au sein du filtre planté de roseaux, deux campagnes de prélèvement d'échantillons solides ont été effectuées sur la station de Vercia. Un récapitulatif de tous les échantillons solides étudiés dans ce travail est présenté dans l'annexe B.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.1.3.1. Première campagne de prélèvement

La première campagne de prélèvement a été effectuée en 2011. Elle avait notamment pour objectif d'évaluer la rétention du phosphore dans le système. Quatre types de matériaux solides ont été échantillonnés :

- des matières en suspension (MES) issues de l'étape de floculation par $FeCl_3$
- des boues accumulées en surface du 1er étage du FPR
- des graviers de la couche située juste en dessous des boues dans le 1er étage du FPR
- du sable de la couche de surface du 2ème étage du FPR.

Les MES ont été récupérées directement sur le site par tamisage humide à 45 µm de l'effluent du lit bactérien, après l'injection du $FeCl_3$. Pour le prélèvement des boues en surface du 1er étage du FPR, un carottage a été effectué à l'aide d'une tarière ([Figure II.19). Enfin, les graviers du 1er étage et le sable de surface du 2ème étage ont été prélevés par des pelletages manuels. Ces échantillons ont fait l'objet d'une première étude de caractérisation chimique et minéralogique dont les résultats sont présentés dans le chapitre IV (article II).



[Figure II.19] Vues de la tarière utilisée pour le carottage des boues du 1er étage du FPR.

II.1.3.2. Deuxième campagne de prélèvement

La deuxième campagne de prélèvement, effectuée en 2012, s'est concentrée sur le 1er étage du FPR. Elle avait pour premier objectif de réaliser un échantillonnage le plus représentatif possible de la couche de boues en surface du premier filtre pour ensuite réaliser un échantillon représentatif utilisable dans l'ensemble des différents essais expérimentaux. Le second objectif était de prélever les matériaux granulaires filtrants afin de reconstituer le 1er étage du FPR en taille intermédiaire à l'échelle pilote. L'utilisation pour les essais pilotes de matériaux déjà en place depuis plusieurs années a été jugée nécessaire notamment pour s'affranchir des phénomènes d'adsorption qui auraient été observés avec des matériaux vierges. Une mini-pelle a été utilisée pour ces opérations ([Figure II.20). Immédiatement après prélèvement, les boues ont été séparées des rhizomes directement sur le site ([Figure II.21). Les modalités détaillées de prélèvement et de traitement des échantillons sont détaillées dans le chapitre IV (article III).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure II.20] Mini-pelle utilisée pour les prélèvements des boues et des matériaux filtrants du site Vercia.



[Figure II.21] Séparation manuelle des boues et des rhizomes (à gauche) et vue des rhizomes écartés de l'échantillon prélevé (à droite).

Les matériaux filtrants constitutifs du 1er étage de FPR ont été prélevés couche par couche. Chaque catégorie de matériaux a été conservée dans des récipients dédiés. Les trois couches supérieures de matériaux (granulométries : 2-4 mm ; 4-8 mm ; 16-20 mm) ont été prélevées. La dernière couche de drainage constituée de gros galets n'a pas été prélevée afin d'éviter d'endommager les tuyaux de drainage. Au total, environ 2,5 tonnes de matériaux destinés notamment aux expériences en pilote ont été prélevées.

Après le prélèvement des matériaux, les trous créés dans le filtre ([Figure II.22) ont été remplis avec des matériaux filtrants de composition et de granulométrie identiques à celles des matériaux d'origine.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure II.22] Vues en coupe du 1er étage du FPR après le prélèvement des matériaux.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2. Etudes à l'échelle du laboratoire

II.2.1. Protocoles expérimentaux mis en œuvre

II.2.1.1. Etude d'adsorption

Les matériaux filtrants constitutifs du FPR, tels que les graviers, peuvent adsorber une partie du phosphore dissous de l'effluent. Compte tenu de la composition des matériaux, la capacité d'adsorption est supposée faible, mais nous avons cherché à vérifier ce point. Des études d'isotherme d'adsorption ont donc été effectuées pour estimer la capacité d'adsorption du P sur ces matériaux La fraction 4-16 mm de graviers fins provenant de la même carrière que les matériaux d'origine de la station de Vercia a été broyée dans un broyeur à mâchoires. La fraction 1-2 mm du broyat a été récupérée par tamisage et utilisée pour la réalisation des expériences.

Avant d'établir les isothermes à l'équilibre, une étude cinétique préalable a été réalisée pour déterminer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre physico-chimique entre les graviers et une solution aqueuse de P. Une fois la cinétique d'adsorption déterminée, les expériences ont été réalisées en triplicats pour déterminer l'isotherme d'adsorption du P sur le matériau concerné. Un rapport liquide sur solide (L/S) de 10 a été utilisé pour cette expérience : 10 g de graviers fins (séchés à 105 °C) sont introduits dans des flacons en PEHD (Poly Ethylène en Haute Densité) de 100 mL, et mis en contact avec des solutions de P de concentrations différentes (0,5 $mg.L^{-1}$; 1 $mg.L^{-1}$; 2 $mg.L^{-1}$; 5 $mg.L^{-1}$; 10 $mg.L^{-1}$; 20 $mg.L^{-1}$; 50 $mg.L^{-1}$; 100 $mg.L^{-1}$; 200 $mg.L^{-1}$). L'élution a lieu à température ambiante 20 °C (± 2°C), à 9 rpm. Après 24h d'élution, le pH des solutions est mesuré directement dans les flacons. Ensuite, les solutions en contact avec les graviers sont prélevées à l'aide de seringues Terumo® de 20 mL puis filtrées sur filtres Minisart® (0,45 µm).

Plusieurs modèles théoriques d'isothermes de sorption existent (Langmuir, Freundlich, etc.). Dans ce travail, le modèle de Freundlich a été retenu car c'est le plus utilisé pour la représentation de la sorption aux interfaces solide/liquide. L'équation de Freundlich peut être écrite ainsi :

$$C_s = K C_a^{\,n}$$

où C_s est la concentration de soluté à l'équilibre sur le solide ;

C_a est la concentration de soluté à l'équilibre dans la solution ;

n est un paramètre empirique ;

K et une constante de capacité.

La concentration de soluté sur le solide (concentration de P adsorbé sur les graviers dans notre cas), se calcule de la manière suivante :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$C_s = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \times 1000$$

où *Cs* est la concentration en P sur les graviers à l'équilibre [mg.kg^{-1}] ;

Ci est la concentration initiale en P de la solution [mg.L^{-1}] ;

Cf est la concentration finale en P de la solution [mg.L^{-1}] ;

m est la masse de graviers [g] ;

V est le volume de solution [L].

Les résultats sont présentés et commentés dans le chapeau introductif du chapitre IV.

II.2.1.2. Lixiviations successives

Les résultats du chapitre IV montrent notamment que le principe du traitement du P dans la filière Azoé-NP® conduit à sa rétention principalement dans les boues de surface du premier filtre. La performance du traitement dépend donc de la stabilité du phosphore au sein de ces boues. Afin d'étudier l'éventuelle libération du phosphore sous certaines conditions, le comportement à la lixiviation des boues a été étudié. L'étude réalisée a pour objectif de comprendre les mécanismes de rétention et lixiviation du phosphore, et d'évaluer la stabilité de ces composés dans certaines conditions. Les conditions expérimentales mises en œuvre (mise en suspension des boues dans une solution aqueuse acide, alcaline ou réductrice) correspondent à des sollicitations qui représenteraient des conditions extrêmes, voire irréalistes, de fonctionnement du système. Le protocole expérimental ne vise dont pas à reproduire fidèlement les conditions opératoires réelles, mais plutôt à éprouver la stabilité de la rétention du phosphore.

Un protocole expérimental de lixiviations successives a été mis en place dans ce but. Les boues prélevées pendant la 2ème campagne ont été utilisées. La mise en œuvre expérimentale et le choix des solutions de lixiviation sont décrits dans le chapitre V. Toutes les mesures électrochimiques telles que la mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et les méthodes d'analyse des lixiviats y sont également détaillées.

II.2.1.3. Fractionnement du phosphore

De nombreux auteurs se sont intéressés au fractionnement du phosphore par extractions chimiques. Les approches les plus fréquentes sont des extractions sélectives séquentielles, qui consistent à mettre successivement en contact un échantillon solide avec différentes solutions d'agents extractants qui permettent d'attribuer le P extrait à différentes fractions selon la solubilité observée dans le temps de contact imparti (Barbanti et al., 1994).

De nombreuses méthodes d'extraction séquentielle ont été développées pour fractionner le phosphore notamment dans les sols ou les sédiments (Lazarotto et al., 2008 ; Turner et al., 2005). Les méthodes les plus courantes sont présentées dans le [Tableau II..

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Depuis leur apparition, les méthodes d'origine ont également été modifiées ou améliorées (Williams et al., 1967 ; 1976 ; Hieltjes et Lijkema, 1980 ; Spivakov et al., 1999).

[Tableau II.1] Méthodes de fractionnement du phosphore par extraction séquentielle (adapté de Turner et al., 2005).

	Extractants	Classement du P	Références
i.	1,0 M NH_4Cl	Labile	Chang and Jackson (1957)
ii.	0,5 M NH_4F	Associé à l'Al	
iii.	0,1 M NaOH	Associé au Fe	
iv.	0,25 M H_2SO_4	Associé au Ca	
v.	Citrate-dithionite	Associé au Fe réductible	
vi.	0,1 M NaOH	Associé au Fe et à l'Al difficilement extractibles	
i.	0,5 M $NaHCO_3$	Labile	Bowman and Cole (1978)
ii.	1,0 M H_2SO_4	Modérément labile	
iii.	0,5 M NaOH	Modérément et fortement résistant	
i.	Résine échangeuse d'anions	Labile	Hedley et al. (1982)
ii.	0,5 M $NaHCO_3$	Labile	
iii.	0,5 M $NaHCO_3$, fumigation	Microbien	
iv.	0,1 M NaOH	Associé au Fe et à l'Al	
v.	0,1 M NaOH, sonication	Inter-agrégat	
vi.	0,1 M HCl	Associé au Ca	
vii.	Digestion, H_2SO_4 concentré et H_2O_2	Résiduel	
i.	0,5 M $NaHCO_3$	Labile	Ivanoff et al. (1998)
ii.	0,5 M $NaHCO_3$, fumigation	Microbien	
iii.	1,0 M HCl	Modérément labile	
iv.	0,5 M NaOH	Modérément labile et non labile	
v.	Calcination, 1,0 M H_2SO_4 extraction	Résiduel	
i.	Eau déminéralisée	Labile	Golterman (1996)
ii.	0,05 M Ca-EDTA + dithionite	Associé au Fe	
iii.	0,1 M Na-EDTA	Associé au Ca et à l'Al	
iv.	0,5 M H_2SO_4	Organique extractible à l'acide	
v.	2 M NaOH, 90 °C	Organique lié aux acides humiques	
vi.	Digestion, $H_2SO_4 + K_2S_2O_8$	Résiduel	

Les méthodes de fractionnement du phosphore utilisent de faibles masses d'échantillon (souvent inférieure à 0,5 g), ce qui nécessite l'utilisation d'échantillons représentatifs. Ces méthodes faciles à mettre en œuvre au laboratoire restent très utilisées, en dépit de l'évolution constante de méthodes d'investigation plus sophistiquées telles que la spectroscopie d'RMN du ^{31}P et la spectroscopie XANES (voir I.2.2.2.4 et I.2.2.2.5).

Cependant, la plupart de ces méthodes d'extraction séquentielle font l'objet de critiques récurrentes (Lazarotto et al., 2008), car d'une part les protocoles proposés ne permettent pas d'éviter les phénomènes de ré-adsorption et re-précipitation, et d'autre part les extractions ne sont pas toujours spécifiques et en conséquence les fractions obtenues peuvent être hétérogènes en termes de structures et de composés associés au P (Jarvie et al., 2002).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour nos travaux de thèse nous avons choisi et adapté la méthode de Golterman (1996) présentée dans l'annexe C. Comparativement à d'autres méthodes, elle a été choisie car elle permet d'extraire sélectivement le P associé au Fe (réductible) en utilisant un complexant sous condition réductrice. Son protocole expérimental est détaillé dans les articles concernés (articles III et IV).

II.2.2. Méthodes d'analyses

Plusieurs méthodes d'analyse physico-chimique ont été utilisées pour caractériser à la fois les espèces en solution aqueuse et les matériaux granulaires de nos expériences. Les méthodologies expérimentales sont détaillées dans chaque article de la partie résultat. Seuls le principe et le but d'utilisation de chaque méthode sont succinctement présentés ici.

II.2.2.1. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses

II.2.2.1.1. Spectrométrie par torche à plasma d'émission optique

La spectrométrie par torche à plasma d'émission optique est couramment intitulée ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) ou ICP-OES (ICP optical emission spectrometry). C'est une technique qui repose sur la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments chimiques présents dans un échantillon liquide. Celle-ci n'est possible que si les molécules sont dissociées sous forme d'atomes et d'ions. Pour ce faire, l'échantillon liquide est injecté dans un plasma sous forme d'un brouillard fin grâce à un nébuliseur. Au cœur du plasma, les molécules qui constituent l'échantillon liquide sont dissociées en atomes et d'ions et ceux-ci sont excités (passage de l'état fondamental à l'état excité). Lors de la relaxation, les atomes et les ions présents dans l'échantillon émettent des photons selon la relation de Planck:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

où h est la constante de Planck ;
c est la vitesse de la lumière ($cm.s^{-1}$) ;
ΔE est la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental.

Le nombre de photons et la longueur d'onde du rayonnement émis étant fonction de la nature et du nombre d'atomes considérés, chaque élément peut ainsi être quantifié. La détection des photons est réalisée à l'aide d'un spectromètre optique comprenant un dispositif de type photomultiplicateur. La quantification des éléments considérés nécessite un étalonnage préalable à partir d'étalons standards. L'ICP-OES permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb (µg/L).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.2.1.2. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet de séparer des ions dans une solution à l'aide d'une colonne constituée d'une résine échangeuse d'ions (phase stationnaire). La solution à analyser est introduite dans la colonne et est entraînée par un éluant (phase mobile). La rétention des ions par la résine est fonction de leur charge et de leur taille. Le temps de rétention est donc spécifique à chaque espèce ionique. Une cellule de conductivité électrique en sortie de colonne permet de doser les espèces ioniques dans l'échantillon liquide. Les éléments suivis dans cette étude sont les chlorures et les sulfates. Ces analyses ont été effectuées selon les normes NF EN 10304.

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe Dionex®, Model IC25, équipé d'un générateur automatique d'éluant KOH EG40.

II.2.2.2. Méthodes de caractérisation des matériaux solides

II.2.2.2.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Vandœuvre-lès-Nancy.

Deux séries d'analyses ont été réalisées :

- les éléments dits majeurs : Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti ;
- 2 éléments spécifiques : C et S totaux

Les masses d'échantillon nécessaires vont de 0,5 à 1 g en fonction des échantillons. Avant analyse, les échantillons subissent un broyage fin avec un microbroyeur planétaire en agate. La granulométrie de la poudre résultante ne dépasse pas les 70-80 µm. Pour l'analyse des majeurs, une fusion au $LiBO_2$ dans des creusets en platine est réalisée avant reprise par une solution acide (HNO_3). Les éléments majeurs sont ensuite dosés par ICP-OES (IRIS Advantage ERS à torche radiale, Thermo Scientific). Le soufre total et le carbone total sont déterminés avec un analyseur de carbone et de soufre (LECO SC144 DRPC) par calcination de l'échantillon à 1400°C sous courant d'oxygène. Le SO_2 et le CO_2 formés sont ensuite dosés par infrarouge.

Les Limites de Détection (LD) dépendent de l'élément analysé et les incertitudes sont tributaires de la gamme de concentration. Le tableau complet récapitulant les LD et les incertitudes est donné en Annexe D.

II.2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

interatomiques (Skoog et al., 1997). La technique repose sur le fait qu'un faisceau infrarouge focalisé sur un échantillon est absorbé si la longueur d'onde du faisceau est voisine de l'énergie de vibration entre deux atomes A et B présents dans une molécule de l'échantillon selon la relation suivante :

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{k_{AB}\frac{m_A + m_B}{m_A . m_B}}$$

où $\bar{v}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}) ;
c est la vitesse de la lumière ($cm.s^{-1}$) ;
k_{AB} est la constante de force de la liaison AB :
m_A, m_B sont les masses atomiques de A et de B respectivement.

Deux types de vibrations inter-atomiques sont distingués : les élongations ν (variation de la distance interatomique) et les déformations angulaires δ (variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes). De nombreux auteurs (e.g. Artz et al., 2008 ; Ellerbrock et al., 2005 ; El Samrani et al., 2004 ; Smidt et al., 2002, 2005) ont montré l'intérêt de cette technique dans l'analyse des matières organiques dans différents matrices solides. Dans cette thèse, la FTIR a été utilisée pour la caractérisation des matières organiques au sein des boues et des MES.

La mesure peut être effectuée en réflexion ou en transmission, selon que le faisceau incident traverse ou est réfléchi par l'échantillon. Ici les analyses ont été réalisées en transmission, avec des échantillons réduits en poudre fine (<25 µm) et mélangés avec du bromure de potassium (KBr) pour assurer une répartition homogène de l'échantillon et limiter les phénomènes de diffusion sur les gros cristaux. Le KBr n'influence pas le spectre infrarouge dans un domaine compris entre 4000 et 400 cm^{-1}. La poudre est ensuite comprimée dans une presse pour fournir une pastille translucide qui sera traversée par le faisceau infrarouge.

II.2.2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électriques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction des rayons, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions constituent le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$2d\ \sin\theta = n\lambda$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;
d est la distance inter-réticulaire des plans cristallins ;
θ est le demi-angle de déviation :
n est l'ordre de réflexion (nombre entier).

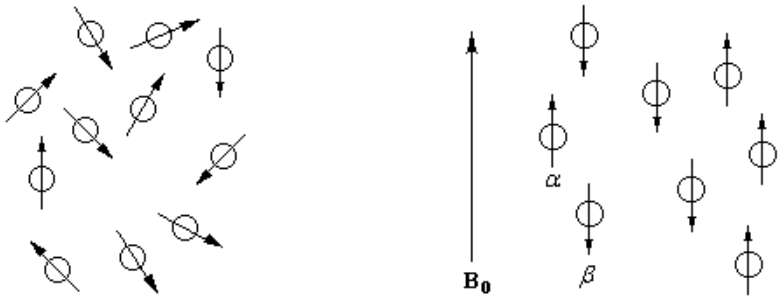
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans notre étude, la DRX a été utilisée pour caractériser les phases cristallisées présentes dans les MES et les boues.

II.2.2.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique est basée sur l'existence d'un paramagnétisme des noyaux des atomes. Les noyaux contiennent des particules chargées, les protons, en rotation sur elles-mêmes (spin). Cette rotation génère pour chaque noyau un moment magnétique qui est lié à la valeur du nombre quantique de spin. Ce dernier peut être nul ou prendre des valeurs multiples de ½. Seuls les noyaux possédant un nombre quantique de spin non nul, tels que ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F et ^{31}P peuvent être étudiés en RMN.

Placés dans un champ magnétique statique B_0, les moments magnétiques des noyaux de spin ½ s'orientent selon deux directions : parallèle (↑) et antiparallèle (↓) au champ B_0 ([Figure II.18). Les noyaux se comportent alors comme de petits barreaux aimantés.



[Figure II.23] Schémas de noyaux de spin ½ sans champ magnétique (à gauche) et en présence d'un champ magnétique (à droite).

Ces deux directions (α et β) correspondent, en mécanique quantique, à deux valeurs possibles de niveaux d'énergie. Un noyau peut alors passer du niveau bas (β) au niveau haut (α) en absorbant une certaine quantité d'énergie (ΔE) proportionnelle au champ magnétique appliqué (B_0) et au rapport gyromagnétique (γ), caractéristique propre de chaque noyau, selon l'équation suivante :

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi}$$

où *h* est le constante de Plank.

Il faut fournir cette énergie afin d'observer le phénomène de résonance du noyau et caractériser ainsi leur environnement électronique.

Beaucoup de noyaux actifs en RMN ont été étudiés dans les sciences du sol et de l'environnement. Parmi eux, le ^{31}P occupe une place importante (Condron et al., 1985 ; Hinedi et Chang, 1989 ; Cade-Menun et Preston, 1996 ; Guggenberger et al., 1996 ; Makarov et al., 2002 ; McDowell et al., 2002 ; Cade-Menun, 2005).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les spectres RMN peuvent être enregistrés en solution ou à l'état solide. En présence d'éléments paramagnétique tel que le fer et le magnésium, le signal RMN peut être perturbé. Pour cette raison la plupart des analyses RMN du ^{31}P dans des sols ont d'ailleurs été réalisées en solution après extraction (Adams, 1990; Cade-Menum et Preston, 1996; Guggenberger et al., 1996; Hawkes et al., 1984; Newman et Tate, 1980). Les analyses ont donc été réalisées en solution, après extraction avec une solution NaOH-EDTA des espèces du phosphore dans les échantillons solides selon un protocole largement décrit dans la littérature (Turner, 2008, Cade-Menum and Liu, 2014). L'avantage de la RMN du ^{31}P en solution est une meilleure résolution des spectres permettant d'améliorer l'identification et la quantification des espèces du phosphore dans l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie RMN du ^{31}P en solution a été réalisée en collaboration avec l'ISA (Institut des Science Analytiques, CNRS, Villeurbanne). Les échantillons solides prélevés sur le terrain (présentés dans l'article III) et les boues issues des lixiviations successives (présentées dans l'article IV) ont été analysés.

II.2.2.2.5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES)

Un spectre d'absorption des rayons X (XAFS ; X-ray Absorption Fine Structure) est représenté à l'aide d'une fonction de l'énergie μ(E), appelée coefficient d'absorption linéaire, proportionnelle à l'intensité du rayonnement X incident (I_0), ainsi qu'aux intensités des rayonnements transmis (I_t) ou émis par fluorescence (I_f) selon le mode de détection choisi. Pour un échantillon homogène d'épaisseur x, la loi de Beer- Lambert permet de déterminer le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) de la façon suivante :

$$\mu(E).x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right)$$

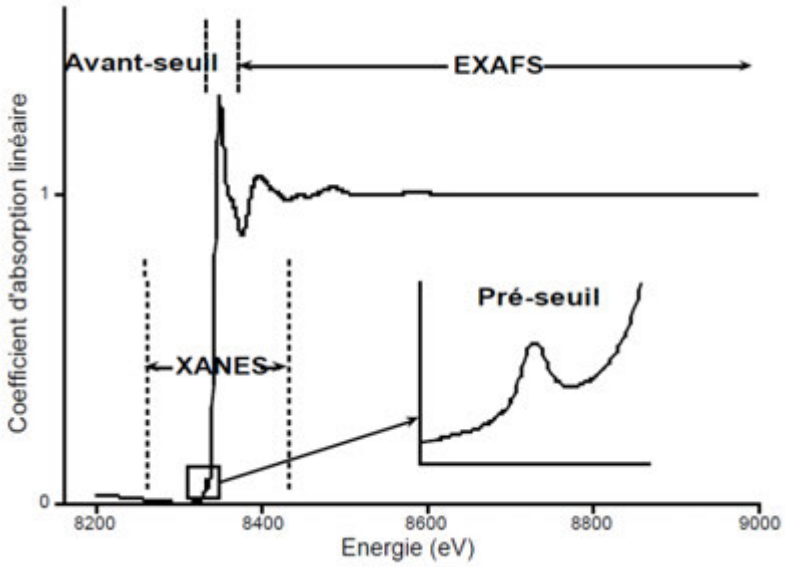
La fonction μ(E) ainsi obtenue présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, appelées seuils d'absorption, qui sont associées à l'excitation des électrons changeant de niveau énergétique au sein des atomes de l'échantillon. Par exemple, le seuil K d'absorption du P, qui correspond à l'énergie nécessaire pour expulser un électron de la couche 1s du P, est d'environ 2150 eV. La [Figure II.24 présente l'allure d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage du seuil K d'absorption du nickel, pour un composé silicaté.

Comme le montre cette figure, un spectre XAFS est composé de trois régions d'intérêt, associées à différents phénomènes physiques (Munoz, 2003) :

- la région de pré-seuil (ou avant seuil) qui correspond à un phénomène de photoexcitation. Le pré-seuil renseigne sur la structure locale à courte distance (< 3 angströms) de l'atome excité.
- la région de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui correspond à la plage d'énergie débutant juste avant le seuil d'absorption et se terminant 50 eV après le seuil. Le seuil d'absorption correspond au phénomène de photo-ionisation, où un électron d'une couche profonde est éjecté vers le continuum interatomique.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

- la région d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui se situe entre quelques dizaines d'électronvolts et environ 1 keV après le seuil d'absorption. Elle correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le photoélectron émis va interagir avec les atomes voisins par des phénomènes de diffusion simple.



[Figure II.24] Représentation d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption. Mise en évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l'EXAFS (Munoz, 2003).

La région du spectre XANES située après-seuil correspond au maximum du libre parcours moyen du photoélectron. Cette région est extrêmement sensible à l'environnement structural local de courte et moyenne distance autour de l'atome excité. Elle fournit ainsi une « signature/empreinte spectrale » particulièrement fine qui permet, grâce à une base suffisante de spectres XANES enregistrés pour des composés de références connus, d'identifier des phases structurales, pouvant avoir des dimensions inférieures au nanomètre.

De nombreux chercheurs ont utilisé avec succès la spectroscopie XANES pour étudier la chimie du phosphore dans des sols, des engrais et autres matériaux solides (Franke and Hormes, 1995 ; Hesterberg et al. 1999 ; Ingall et al., 2010 ; Okude et al. 1999 ; Beauchemin et al. 2003 ; Toor et al. 2005, 2006 ; Brandes et al. 2007 ; Khare et al. 2007 ; Ajiboye et al. 2008 ; Eveborn et al., 2009 ; Giguet-Covex et al. 2013).

La mise en œuvre de la technique nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense, générée à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés synchrotrons. De plus, le traitement des données et leur interprétation pertinente demandent beaucoup de temps et d'expertise.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses XANES ont été réalisées grâce à une collaboration avec l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble). Les spectres XANES au seuil K d'absorption du P ont été acquis sur la ligne ID21 de l'ESRF. Les résultats sont présentés et discutés dans l'article III.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.3. Etudes à l'échelle pilote

Des études à l'échelle pilote nous ont permis d'évaluer spécifiquement la performance de chaque étape de traitement d'une part, et d'autre part d'étudier le comportement du FPR dans des conditions opératoires extrêmes.

II.3.1. Conception et dimensionnement

Le dimensionnement des pilotes a été basé sur la configuration de la station de Vercia. Le pilote FPR a été mis à disposition par l'Irstea de Lyon et le pilote de lit bactérien a été conçu et réalisé par la société SCIRPE. Considérant le pilote FPR comme représentant l'une des trois cellules du 1er étage de la station de Vercia, sa surface (2 m^2) nous a conduits à un dimensionnement de l'ordre de 6 EH.

Un bac installé sous le lit bactérien (LB) joue le rôle du 1er poste de refoulement (PR1) du procédé Azoé®. Sur le terrain, ce poste comprend deux pompes pour alimenter le LB et le 1er étage du FPR respectivement. Dans l'installation pilote, une seule pompe a été utilisée alimentant trois circuits distincts à l'aide de vannes motorisées permettant alternativement l'alimentation du LB en circuit fermé, la recirculation dans le bac pour le mélange pendant l'injection du $FeCl_3$ et enfin l'alimentation du FPR.

Le dimensionnement et les caractéristiques du fonctionnement des installations sont présentés dans le [Tableau II.2. Pour 6 EH, le débit journalier a été fixé à 900 $L.j^{-1}$ et les charges organiques calculées sont : 0.720 kg $DCO.j^{-1}$; 0,360 kg $DBO_5.j^{-1}$; 0,540 kg $MES.j^{-1}$; 0,084 kg $NTK.j^{-1}$; 0,016 kg $P_{Tot}.j^{-1}$. Etant donnés les faibles débits journaliers, une alimentation étalée sur la journée par une pompe péristaltique a été mise en place. En ce qui concerne l'injection du $FeCl_3$, une pompe doseuse a été choisie d'une part pour sa précision d'injection à volume très faible, et d'autre part, afin de simplifier l'entretien de la pompe.

Le remplissage du pilote FPR a été fait avec les matériaux prélevés sur la station de Vercia pour limiter l'adsorption du phosphore sur des matériaux vierges. Les détails et le schéma de l'installation sont présentés dans le chapitre VI (article V). Les instrumentations utilisées pour le fonctionnement des pilotes et les mesures de débit sont détaillées dans l'annexe E.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Tableau II.2] Dimensionnement et caractéristiques de fonctionnement des installations pilotes.

Pilote lit bactérien et injection du $FeCl_3$	Unité	
Longueur du lit	m	0,4
Largeur du lit	m	0,6
Hauteur du lit	m	1,2
Type de matériaux		PP
Surface spécifique	$m^2.m^{-3}$	200
Volume en entrée	$m^3.j^{-1}$	0,9
Concentration $FeCl_3$ commercial	%	41
Quantité à injecter pour une bâchée	mL	7
Temps d'injection du $FeCl_3$	min	1
Pilote filtre planté de roseaux (FPR)	Unité	
Surface total	m^2	2
Longueur de cellule	m	1,41
Hauteur inférieure (partie opaque)	m	0,7
Hauteur supérieure (partie transparente)	m	0,3
Pente du fond du filtre	%	0,5
Hauteur des matériaux	m	0,53
Hauteur des boues	m	0,1
Volume par bâchée	m^3	0,055
Débit par bâchée	$m^3.h^{-1}$	1
Nombre de bâchée quotidiennes	$bâchée.j^{-1}$	16,4
Charge surfacique par bâchée	$m^3.m^{-2}.bâchée^{-1}$	0,02

II.3.2. Plateforme expérimentale

Les pilotes ont été installés dans la serre du hall expérimental d'Irstea de la Feyssine ([Figure II.25) qui se situe au voisinage direct de la station de traitement des eaux usées (STEU) de la Feyssine (200000 EH). Un accord avec le Grand Lyon permet au site expérimental de bénéficier d'effluents de qualité réelle, fournis par la STEU au niveau de chaque étape de traitement. Ceci donne l'avantage de se placer dans les conditions expérimentales les plus proches possibles de la réalité afin de tester le comportement des différentes unités de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

traitement étudiées. Les effluents des divers étages de traitement sont pompés de manière continue de la STEU vers le hall expérimental où ils sont stockés dans des cuves avec système de "surverse – retour au réseau" afin de garantir un approvisionnement de bonne qualité permanente pour les expérimentations. Le hall expérimental dispose également d'un laboratoire permettant d'effectuer la préparation et les premières analyses des échantillons.



[Figure II.25] Vue générale des installations : le pilote lit-bactérien (à gauche) avec sa cuve de mélange, la pompe doseuse pour l'injection du $FeCl_3$ (entourée en rouge), et le 1er étage de filtre planté de roseaux (à droite)

II.3.3. Paramètres opératoires

Les principaux paramètres opératoires de l'installation pouvant être ajustés par l'opérateur sont :

- le taux de recirculation sur le lit bactérien,
- le volume d'injection du $FeCl_3$,
- la fréquence et le volume d'alimentation du pilote FPR, la période d'alternance alimentation / repos,
- la hauteur d'immersion au sein du pilote FPR.

Compte tenu des objectifs de la thèse, seule l'influence de la hauteur d'immersion a été étudiée. En effet, ce paramètre peut directement influencer les conditions de redox et ainsi jouer sur la dynamique du phosphore au sein du pilote FPR et donc sur les performances du système. Les différentes modalités de changement de la hauteur d'immersion du pilote FPR sont détaillées dans le chapitre VI (article V).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les autres paramètres opérationnels ont été réglés sur le mode de fonctionnement de la station de Vercia. Seule la période d'alternance (alimentation/repos) du FPR a été raccourcie à une semaine (1/3 d'alimentation et 2/3 de repos) par rapport à celle du terrain qui est de 3 semaines (1 semaine d'alimentation et 2 semaines de repos). Cela a permis d'une stabilisation plus rapide du filtre (2 à 4 semaines au lieu de 6 à 9 semaines).

II.3.4. Suivi des pilotes

Un rythme de suivi bihebdomadaire a été établi sur la totalité de la durée d'expérience. La continuité de suivi a permis d'une part d'établir à partir de quel moment le pilote était stabilisé, et d'autre part de suivre les phénomènes lors de la transition entre les différentes conditions opératoires (changement des hauteurs d'immersion).

II.3.4.1. Choix des points d'échantillonnage

Afin d'évaluer les performances à chaque étape de traitement, quatre points d'échantillonnage ont été choisis :

1. [Entrée LB] eaux usées non traitées et tamisées à 1 mm,
2. [Sortie LB] effluent du pilote LB avant l'injection du $FeCl_3$,
3. [Entrée FPR] effluent du pilote LB après l'injection du $FeCl_3$,
4. [Sortie FPR] effluent du pilote FPR.

Ces points de prélèvement sont également présentés dans le schéma simplifié des pilotes dans l'article V. L'intérêt de diviser les prélèvements des échantillons avant et après l'injection du $FeCl_3$ est de pouvoir évaluer séparément les performances du pilote LB et l'injection du $FeCl_3$.

II.3.4.2. Modalité de prélèvements

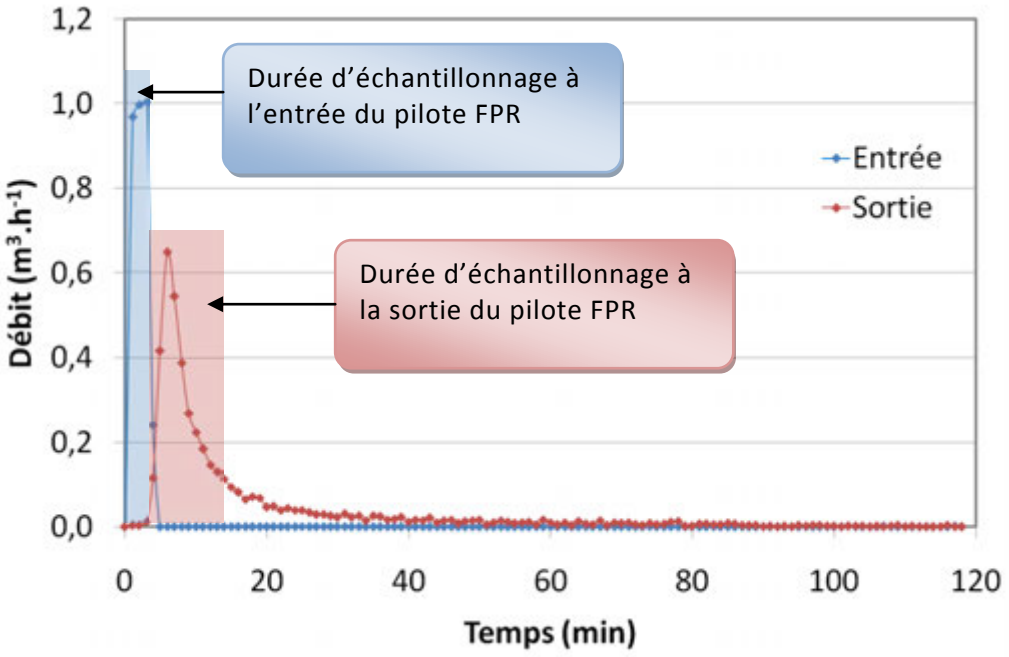
Avec un suivi bihebdomadaire intensif sur les quatre points de prélèvement, il était difficile d'envisager d'effectuer des bilans 24h. Tous les prélèvements ont été effectués par des prélèvements ponctuels d'une bâchée. Il était donc important d'assurer la représentativité des échantillons prélevés pour la bâchée concernée. Pour cela, les différents modes et moments de prélèvement ont été établis pour chaque point d'échantillonnage. Pendant la période d'alimentation du pilote FPR, la fréquence entre deux bâchées était d'un peu moins de 2 heures.

1. [Entrée LB] : Pour ce 1er point d'échantillonnage, les prélèvements ont été réalisés sur une durée d'envrion une demi heure avant la bâchée.
2. [Sortie LB] : Le prélèvement a été effectué pendant les cinq dernières minutes de l'alimentation des eaux sur le LB (en circuit fermé).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

3. [Entrée FPR] : Le flacon de prélèvement a été placé sous le tuyau d'alimentation (sur la plaque de répartition de l'effluent) du pilote FPR pendant 3 à 4 min dès que la bâchée était déclenchée. Le temps d'échantillonnage correspond à la durée totale de la bâchée.

4. [Sortie FPR] : A la sortie du pilote FPR, le prélèvement d'eau a débuté 4 à 5 min après le début de la bâchée et s'est déroulé sur une période de 10 à 15 min. Le choix de ce moment de prélèvement à été guidé par les mesures de débit à la sortie du pilote FPR ([Figure II.26).



[Figure II.26] Débits à l'entrée et à la sortie du pilote FPR pour une bâchée.

II.3.4.3. Analyse des solutions

Tous les échantillons ont été immédiatement conditionnés pour l'analyse. Ils ont été divisés en deux aliquotes. Les 1ers aliquotes ont été utilisées pour la mesure du taux de MES selon la norme NF T 90-105. Les 2èmes aliquotes ont été filtrées à 0,45 µm (filtres à seringue Minisart, Sartorius) afin d'analyser divers paramètres en solution tels que la DCO et les concentrations en N-NH_4, N-NO_3 et P-PO_4. Une partie de ces aliquotes a ensuite été utilisée pour le dosage de certains métaux dissous (Al, Ca, Fe, Mn et Si) par ICP-OES et pour le dosage des anions (Cl^-, SO_4^{2-}) par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 11885 et NF EN ISO 10304-2 respectivement. Les protocoles d'analyse des solutions sont détaillés dans l'article V.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résultats et discussions

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre III]

Performances d'une installation Azoé-NP® en taille réelle

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Pour mieux comprendre le fonctionnement du procédé, la première étape a consisté à étudier sur le terrain une installation en fonctionnement. La plus ancienne station de type Azoé-NP® située à Vercia (Jura) a été choisie. Cette station de traitement des eaux usées domestiques est en opération depuis 2004. Elle a comme particularité de recevoir des effluents issus de la production viticole chaque automne.

Pendant les huit premières années de fonctionnement, la station de Vercia a été suivie et a fait l'objet de 44 campagnes de bilan 24 heures entrée/sortie (prélèvements proportionnels au temps) dont 3 campagnes comprennent également des points de prélèvements intermédiaires (en sortie du lit bactérien et après le 1er filtre). Au cours de la thèse, deux campagnes de bilan 24 heures (prélèvements proportionnels au débit) ont été effectuées en 2011 et 2012 avec des analyses plus complètes sur quatre points de prélèvements le long de la chaine de traitements.

Les résultats obtenus ont fait l'objet de l'article I intitulé « Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment » qui permet de mieux décrire le fonctionnement global et quantifier les performances des différentes étapes d'un filtre planté de type Azoé-NP®.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Article 1] ***Kim B., Gautier M., Prost Boucle S., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment***

Publié dans Ecological Engineering, 2014, vol. 71, pp. 41-47

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Article 1

Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment

B. Kim[a,b], M. Gautier[a,*], S. Prost-Boucle[c], P. Molle[c], P. Michel[b] and R. Gourdon[a]

[a] University of Lyon, INSA Lyon, LGCIE, DEEP Team, 20 av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne cedex, France

[b] SCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France

[c] IRSTEA, UR MALY, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

[*] Corresponding author. Tel.: +33 (0)4 7243 8348 ; fax: +33 (0)4 7243 8717

Abstract

The use of vertical flow constructed wetlands (VFCW) is growing rapidly in Europe for domestic wastewater treatment in small communities. In order to improve denitrification and dephosphatation as compared to classical VFCW, the Azoé-NP® process has been developed. The process line consists of: a biological aerobic trickling filter as a primary treatment stage, ferric chloride ($FeCl_3$) addition for phosphorus (P) treatment and two stages of partially saturated VFCW. A municipal wastewater treatment plant using Azoé-NP® process has been monitored during eight years through 44 campaigns of 24h time-proportional inlet-outlet sampling followed by analyses of TSS, BOD_5, COD, TKN, NO_3-N and TP concentrations. The results revealed good performances of the overall treatment. To better characterize the performance of each treatment step, five additional 24h monitoring campaigns were performed with samples taken from four different points along the treatment line. Results showed a good performance in dissolved carbon removal and nitrification by the trickling filter. The main part of the treatment was found to be done by filtration throughout the first filtration stage. Nitrate removal was achieved principally at the second filtration stage. Phosphorus migration through the first stage and its slight retention at the second stage was observed.

Keywords

Vertical flow constructed wetland; Trickling filter; Winery wastewater; Wastewater treatment; Nitrification-denitrification; Phosphorus retention

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.1 Introduction

The use of vertical flow constructed wetlands (VFCW) has been growing rapidly in Europe over the last decade for domestic wastewater treatment in small towns (Abou-Elela and Hellal, 2012; Molle et al., 2006; Torrens et al., 2009). The process has proven its efficiency in the treatment of organic matter and nitrogen from raw municipal wastewaters or after primary treatment (Brix and Arias, 2005; Kadlec et al., 2000). However, there still remain some fields for improvement, not only for total nitrogen removal by nitrification / denitrification but also for phosphorus retention (Brix et al., 2001). Indeed, the release of nitrates and phosphorus into sensitive aquatic ecosystems may promote eutrophication (Schindler, 1977; Tiessen, 2008), and therefore the concentration in the treated effluents must satisfy increasingly low regulatory limits.

The Azoé-NP® process has been developed by the French company SCIRPE to improve denitrification and P removal (EP1857419A1; PCT/EP2012/058119). The process line consists of: (i) a screening (3 mm mesh), (ii) a biological aerobic trickling filter as a first biological treatment step (mainly for organic carbon removal), (iii) ferric chloride ($FeCl_3$) addition for phosphorus precipitation and (iv) two stages of partially saturated VFCW. Since the organic load is partly transformed and removed by the trickling filter, the required surface of VFCW is reduced in the Azoé-NP® system to a maximum of 1.5 m^2 per population-equivalent (PE) as compared to 2 m^2 in the general operational recommendations in France for classical two-stage VFCWs (Molle et al., 2005). In addition, the trickling filter is passively aerated by its bottom part and therefore provides good condition to initiate nitrification.

The main treatment achievement occurs through two successive stages of partially saturated VFCW. Each filtration stage consists of two different zones: the upper zone which is not saturated, and the lower one which is saturated. These conditions allow good total nitrogen removal through sequential nitrification / denitrification. The depth of the saturated zone can be adjusted to optimize efficiency.

With respect to phosphorus removal, different physico-chemical processes are used in constructed wetland systems. Most subsurface flow (SSF) CW systems use filter media with high phosphorus sorption capacity (Molle et al., 2011; Vohla et al., 2011) but can be a problem when looking for a cheap and efficient solution on a long term. In the Azoé-NP® process however, phosphorus is precipitated by injection of $FeCl_3$ at the outflow of the trickling filter and removed by filtration through the partially saturated VFCW as highlighted by Kim et al (2013). The deposits, which progressively accumulate on the surface of VFCW, should be finally withdrawn every 10-15 years.

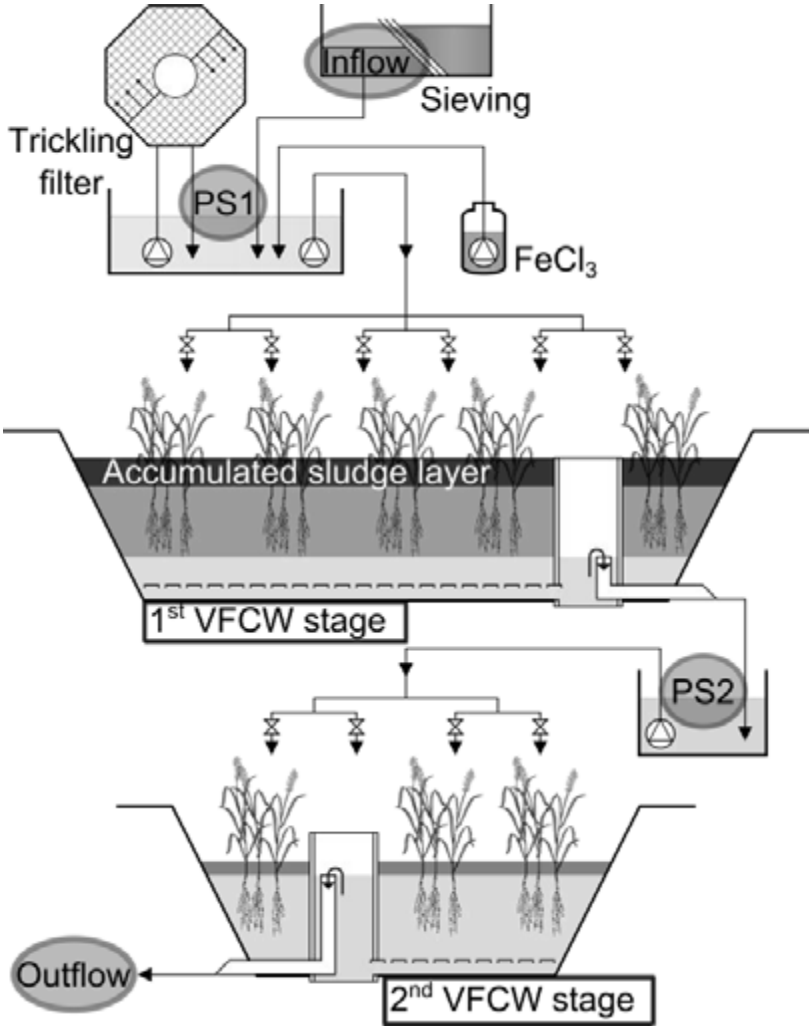
As the process is relatively new in France (10 years), the objectives of this study were to (1) estimate the overall efficiency of the Azoé-NP® treatment plant through a series of inflow/outflow 24h time-proportional sampling analyses done over eight years, (2) determine the respective efficiency of each individual step of the process, based on specific surveys at each treatment step and (3) focus on nitrogen removal and phosphorus retention.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.2 Materials and methods

III.A1.2.1 Description of the plant selected for the study

The study was conducted by monitoring a municipal wastewater treatment plant (WWTP) located in Vercia (Jura, France) between 2004 and 2012. This unit, schematically represented in Fig.1, is the first Azoé-NP® full-scale plant and has been in operation since 2004. It treats mostly domestic wastewater, but also receives wine-production effluent in autumn. Its maximum capacity is 1,100 PE. It was designed for a nominal volumetric flow of 70 m^3 day^{-1} and an organic load of 56 kg COD day^{-1}. During grape harvesting period however, the hydraulic and organic loads increased to 77 m^3 day^{-1} and 122 kg COD day^{-1} respectively for about one month.



[Figure 1] **Simplified diagram of the Vercia WWPT showing the four sampling points on the process line: [inflow] raw wastewater sieved to 3 mm, [PS1] effluent of the trickling filter with ferric chloride injection, [PS2] effluent of the 1st partially saturated VFCW and [outflow] effluent of the 2nd partially saturated VFCW. PS stands for pumping station.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

The trickling filter has a volume of 30 m^3 fully packed with corrugated plastic sheet packing (ordered) developing a specific surface of 100 m^2 m^3. Each VFCW has a depth of 0.8 m and a total surface of 600 m^2. The filtration layer is made of a layer of fine gravels (d_{10}: 1.6 mm; d_{60}: 3.6 mm) in the first filter and sand (d_{10}: 0.16 mm; d_{60}: 1.3 mm) in the second one. The water-saturation level in each filter is adjustable by a control pipe in the outlet drainage system. Over the period of investigation of this study, the level was maintained around half of the filter depth for the first stage and between 0.6 and 0.75 m from the bottom of the second filter. The first stage is divided into three hydraulically independent identical units of 200 m^2, which are fed alternately to favour mineralization of sludge. Their bottom drainage systems communicate one with each other. The second stage is separated into two identical units of 300 m^2. Each unit is fed over a period of 7 days and then rested for 14 days (for the first stage) or 7 days (for the second stage). Phosphorus removal is realized by injection of about 0.140 L of a 574 g L^{-1} ferric chloride solution per m^3 of wastewater, corresponding to a total iron concentration of 0.5 mmol L^{-1}.

III.A1.2.2 Description of field monitoring campaigns

The plant was monitored since the date of its implantation in 2004 until year 2012. Different types of sampling campaigns were conducted as detailed below.

III.A1.2.2.1 Regular campaigns

The regular campaigns were conducted to evaluate the overall inlet-outlet performance of the plant. A 24h time-proportional inflow/outflow sampling method was followed. A total of 44 regular campaigns (four to six campaigns per year) were made, including during autumn when wine-production effluents were treated by the plant.

III.A1.2.2.2 Specific campaigns

In addition to the regular monitoring campaigns, a total of 5 specific 24 h sampling campaigns were conducted where sampling was done at four different points of the treatment line to determine the efficiencies of each step of the treatment line. Three of them were done in 2007 (one in winter and two in autumn during wine production period) following a time-proportional sampling method. The last two specific campaigns were performed in 2011 and 2012 during wine production period, following a 24h flow-proportional sampling method to provide additional data to the study. The positions of the sampling points are shown in Fig. 1: (1) raw wastewater [inflow], (2) effluent from the trickling filter after ferric chloride injection in 1st pumping station [PS1], (3) effluent from the first stage of partially saturated VFCW in 2nd pumping station [PS2] and (4) treated water at the outlet of the second filter [outflow].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.2.3 Analytical procedures

Refrigerated auto-samplers were used in all campaigns to keep the samples at a temperature around 4°C until they were transported to the laboratory within 24h after sampling. The following parameters were analysed following French standard methods (AFNOR, 2005): total suspended solids (TSS), five-day biochemical oxygen demand (BOD_5), chemical oxygen demand (COD), total Kjeldahl nitrogen (TKN), nitrate (NO_3-N), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) concentrations. The pH was measured using a portable instrument (ProfiLine pH 3110, WTW).

In the last two specific campaigns, samples were divided into two aliquots. The first aliquot was treated as indicated above, and the second aliquot of each sample was filtered through 0.45 µm syringe filter (Sartorius Minisart) to analyze for dissolved ions. Dissolved orthophosphate was determined by the colorimetric molybdenum blue method (Murphy and Riley, 1962). Total soluble iron was determined by ICP-AES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS). Chloride, nitrate and sulphate concentrations were determined by ion chromatography using a Dionex Ion Pac® AS17C column preceded by an AG17 guard-column.

III.A1.2.4 Exploitation of data

The performance of the treatment with respect to each parameter was calculated in the form of a 24h "(input–output)/input" concentration of the considered parameter expressed in percentage. The 95% confidence interval was determined by ± standard error of the mean (SEM), which was calculated as the standard deviation (SD) divided by the square root of the number of samples. One-way analysis of variance (ANOVA) with a probability value of $p < 0.05$ was used to evaluate the effect of hydraulic and organic loads on the treatment performance for each parameter.

III.A1.3 Results and discussion

III.A1.3.1 Regular campaigns – Overall efficiency

The average concentrations of the selected parameters measured in the influent and effluent of the Vercia plant during the whole set of campaigns (altogether 44 campaigns) are gathered in Table 1. The average conditions of operation in the considered campaigns were a hydraulic load (HL) of 82 m^3 d^{-1} (SD: 74) and organic load (OL) of 56 kg COD d^{-1} (SD: 42).

The results given in Table 1 revealed a very good efficiency in carbon and Kjeldhal nitrogen removals. The SS removal efficiency (99%) was excellent as well as BOD_5 (98%) and COD (94%) removals with satisfactory outflow concentrations. TKN percent removal (97%) ranges in the upper values of the performances reported for two-stage classical French VFCW monitored with the same methodologies (average of 85%; Molle et al., 2005). This good performance may probably be explained by the activity of the biological trickling filter which is known to be efficient for nitrification (Almstrand et al., 2011; Persson et al., 2002).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Table 1] Average values ± SEM (number of campaigns) for selected parameters in inflow and outflow of the Vercia WWTP over eight years of operation (2004-2012)

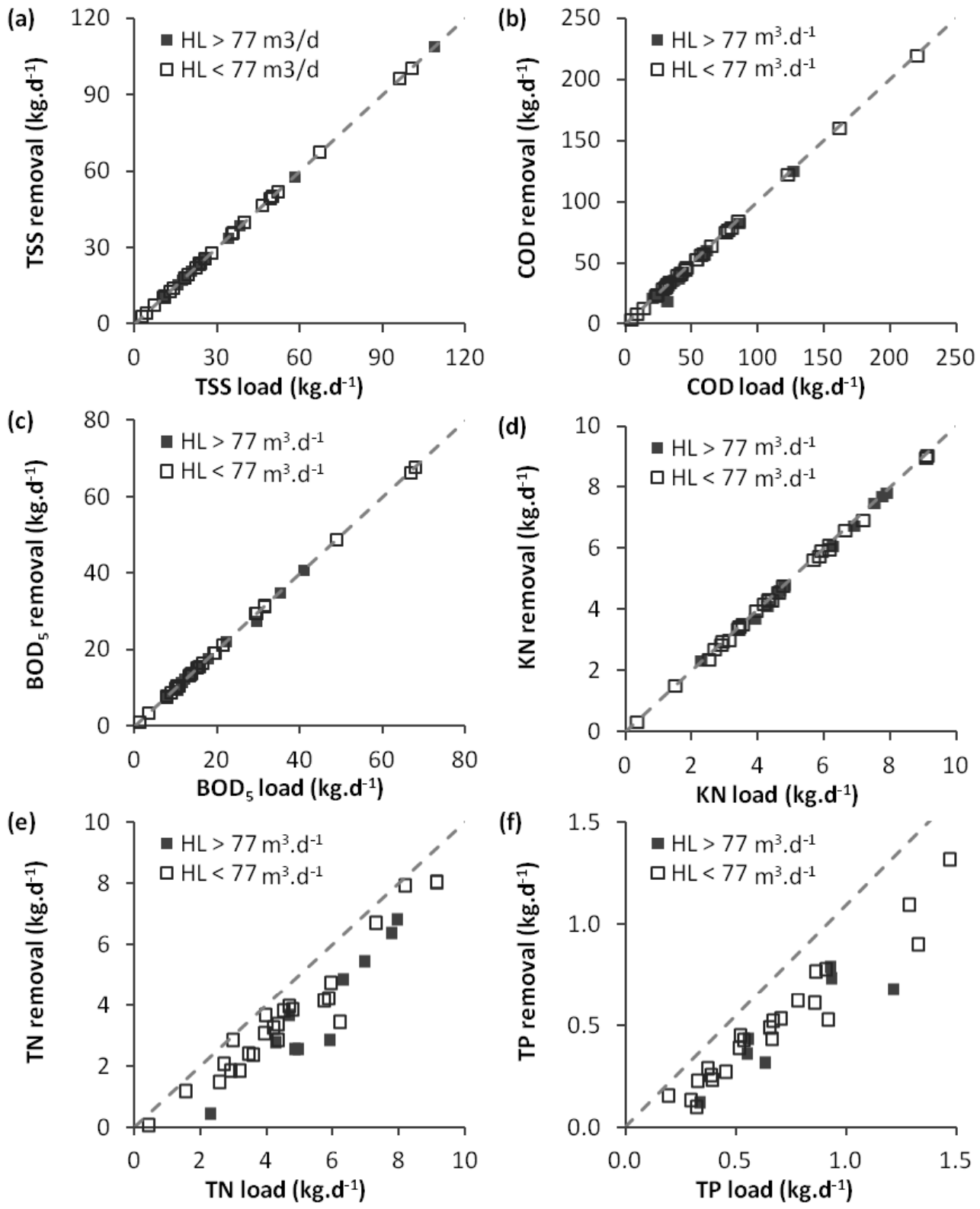
Variable	Unit	Inflow	Outflow	Percent removal (%)
pH	-	7.86 ± 0.28 (39)	7.95 ± 0.19 (39)	Non applicable
TSS	mg L^{-1}	450 ± 104 (44)	3.4 ± 0.7 (44)	98.8 ± 0.5 (39)
BOD_5	mg L^{-1}	286 ± 65 (43)	3.2 ± 0.6 (43)	97.9 ± 1.1 (38)
COD	mg L^{-1}	794 ± 179 (44)	25 ± 3 (44)	94.4 ± 2.5 (39)
TP	mg L^{-1}	9.5 ± 1.6 (40)	2.8 ± 0.4 (40)	59.6 ± 12 (35)
TN	mg L^{-1}	71 ± 10 (40)	17 ± 3 (39)	70.9 ± 6.2 (35)
TKN	mg L^{-1}	70 ± 9 (42)	1.6 ± 0.3 (43)	97.2 ± 1.0 (37)
NO_3-N	mg L^{-1}	1.4 ± 1.4 (40)	15 ± 3 (40)	Non applicable

Furthermore, the concentration of total nitrogen (TN) in the treated effluent (17 mg L^{-1}) and its percent removal (71%) indicated that the plant was efficient in total nitrogen removal. This efficiency was probably related to the denitrification phenomenon favoured in the saturated zone of VFCW stages. However, differences between TN and TKN outlet concentrations revealed that denitrification was not 100 % efficient. It would be therefore of high interest to analyse further the parameters influencing TN removal performances.

Regarding phosphorus, the percent removal was slightly lower than for the other parameters, and the outflow concentration was more variable with an average of 2.8 mg L^{-1} (SD: 1.6). Regarding the dosage of iron-based coagulants, a Fe:P molar ratio higher than 1.5:1 is usually recommended (Caravelli et al., 2010; Szabó et al., 2008; Thistleton et al., 2002). In Azoé-NP® process, the ferric chloride injection is proportional to flow therefore, the Fe:P molar ratio was below 1.5:1 for almost half of the campaigns due to inlet P concentration variation. This situation, as well as other factors discussed in Section 3.2.2, may explain in part the observed variability of phosphorus removal.

Fig. 2 shows for various parameters the effect of the load on the percent removals of whole treatment line. For each parameter, all the data points obtained from the different campaigns are represented in the graph, including during autumn when wine-production effluents were treated. The nominal hydraulic load of Vercia plant was 77 m^3 day^{-1} during wine-production period. This nominal value was used as a criterion to determine whether the plant was being operated over hydraulic load or not. Fig. 2 shows that TSS, TKN, COD and BOD_5 percent removals were close to 100%, indicating that in the ranges of this study, neither hydraulic nor organic loads influenced the performance of the plant with respect to these parameters. For the other 2 parameters monitored (TN and TP), the dispersion of the data points was higher. However, one-way ANOVA showed that the percent removals were also not significantly affected by the hydraulic and organic loads ($p > 0.1$ in all cases). These observations also showed that the introduction of wine-production effluent into the plant did not affect its performance, underlining the robustness of the system.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 2] **Performance of the treatment as a function of the hydraulic load (HL) and pollutant loads for various parameters: (a) total suspended solid (TSS), (b) chemical oxygen demand (COD), (c) biological oxygen demand (BOD_5), (d) Kjeldahl nitrogen (TKN), (e) total nitrogen (TN), total phosphorus (TP). The dotted line shows the 100% removal rate.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.3.2 Specific campaigns

III.A1.3.2.1 Performance of each treatment step

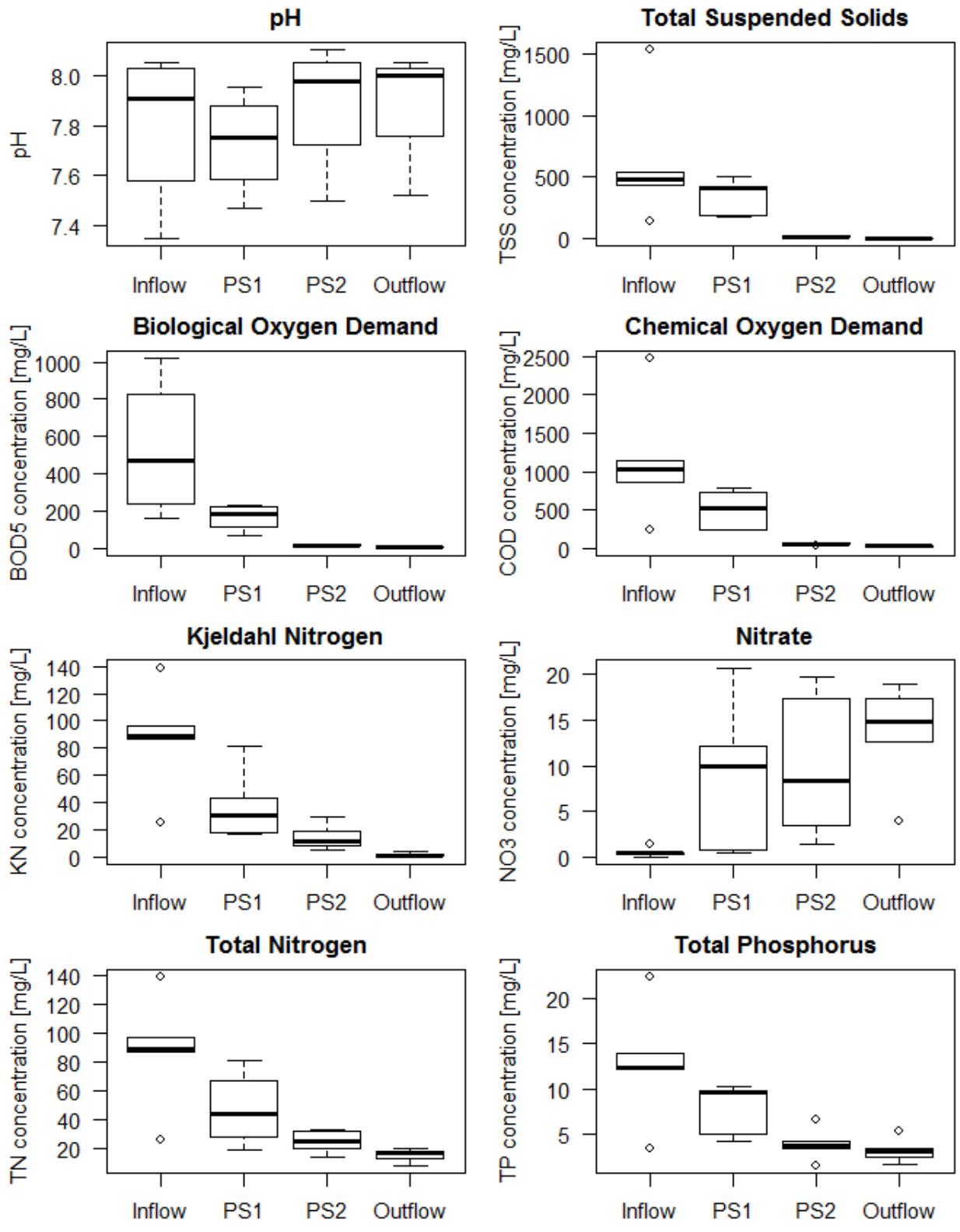
The operational conditions of the plant during these specific campaigns were as follows: mean hydraulic and organic loads of 86 m^3 d^{-1} (SD: 56) and 77 kg COD d^{-1} (SD: 49) respectively.

The results obtained for the parameters monitored at the four sampling points (inflow, PS1, PS2 and outflow) along the treatment line are shown in Fig. 3. They are presented by box plot which indicate the median, quartile, minimum and maximum values of measured parameters at the different sampling points indicated in Fig.1. It can be seen firstly that no significant variation of the pH was observed along the treatment line. The primary treatment step (trickling filter) achieved percent removals of about 49% of BOD_5, 40% of COD, 52% of TKN and 26% of TP. These results are in agreement with the fact that the main objective of the trickling filter is to degrade dissolved organic pollutant. The observed percent removal for TKN (52%) was probably due to the nitirification of organic nitrogen occurring in the trickling filter. The removal of TP observed at this step suggested that phosphorus was partially retained within the trickling filter, most probably in the form of microbial biomass due to the growth of the biofilm in the trickling filter. Excess biomass was probably detached from the trickling filter in the long term, but in an irregular manner which could not be completely taken into account by the monitoring protocol.

Regarding the 1st partially saturated VFCW, high percent removals were observed for TSS, BOD_5 and COD: 94%, 87% and 85% respectively. The high TSS removal indicated that the performance of filtration through the first filter was good. Percent removals for TKN, TN and TP were found to be lower: around 57%, 39% and 49% respectively. The analyses done in the outlet effluent from the first filter showed however fairly low concentrations for most parameters (Fig. 3).

Finally, the 2nd filter achieved logically a lower TSS percent removal than the 1st filter (28% vs. 94%) but excellent outlet concentration of TSS (maximum 9 mg L^{-1}). Considering the low concentrations of most parameters in the inlet of the second filter, this filtration stage exhibited fairly good performances with 52% removal of BOD_5, 61% of COD, 86% of TKN, 32% of TN and14% of TP.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

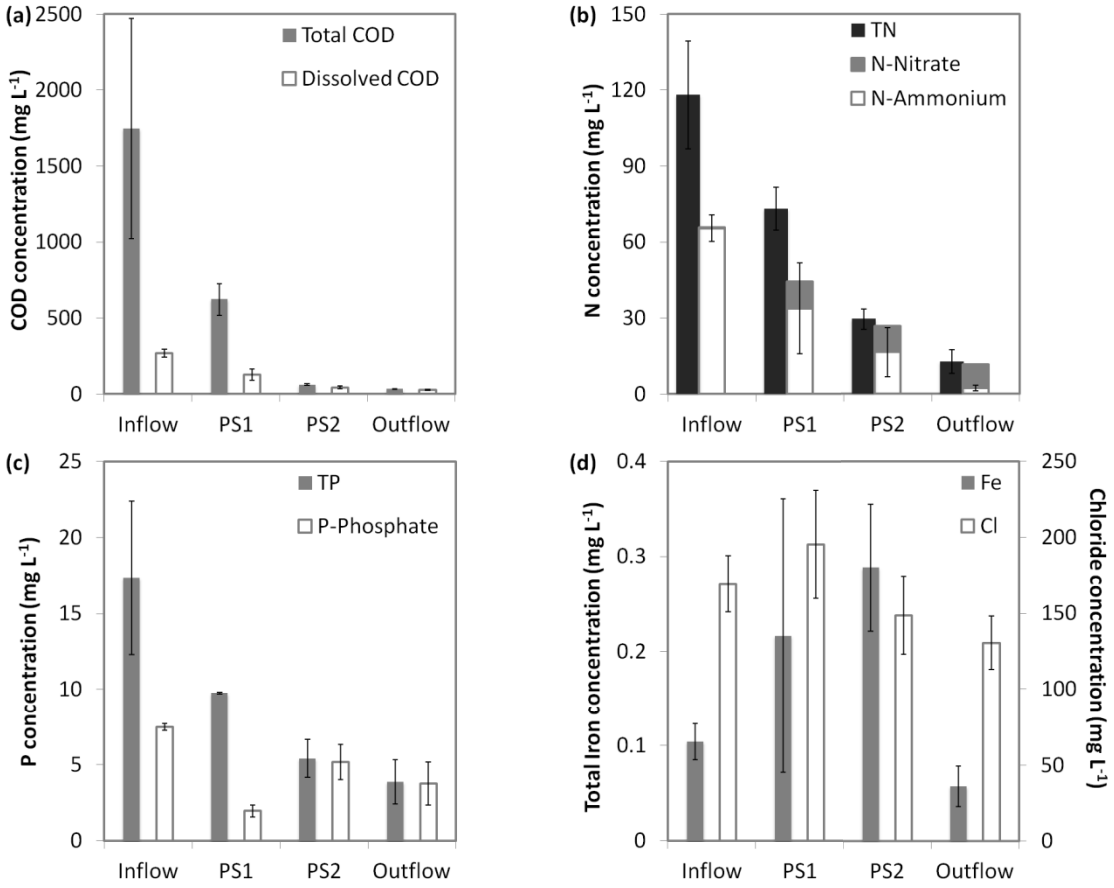


[Figure 3] **Pollutant concentrations as measured in field campaigns at four sampling points on the treatment line.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.3.2.2 Detailed investigation of nitrogen and phosphorus removal

Fig. 4 shows the concentrations of various ions in solution in the samples taken at each point along the treatment line. According to this figure, the major part of the COD at inflow was present in particles above 0.45 µm. The trickling filter reduced both forms of COD. This observation may seem surprising since trickling filters are rather considered to transform soluble COD into particulate COD (in the form of microbial biomass). However, the particulate COD present in the suspended solid of the influent may also be physically retained and subsequently hydrolyzed into soluble COD in the trickling filter. In addition, part of the feed COD is also mineralized into CO_2 in the trickling filter, thereby contributing to the significant percent removal observed. After the 1st stage of VFCW, almost all COD was found to be in the < 0.45 µm fraction due to good TSS removal by this stage.



[Figure 4] Average concentrations measured in the last 2 "specific" field campaigns at four sampling points on the treatment line: (a) total and dissolved chemical oxygen demand (COD), (b) total nitrogen (TN), NH_4-N and NO_3-N, (c) total phosphorus (TP) and P-phosphate (PO_4-P); (d) total dissolved iron (Fe^{2+} or Fe^{3+}) and chloride (Cl^-).

Regarding nitrogen, results showed significant proportion of organic N in the influent (organic N = TKN – NH_4-N) which was progressively removed along the treatment line. The majority of N-NH_4 present in the raw wastewater influent was nitrified within the trickling filter and the 1st filter (84%). After the 1st stage, nitrogen was predominently present

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

in the < 0.45 µm fraction, both in the forms of nitrates and ammonia. Denitrification occurred within the anoxic (saturated) zone of the first VFCW stage, thereby reducing TN concentration. In the second VFCW stage, both ammonium and nitrate removals were observed. Ammonium removal in the oxic zone can be easily explained by the nitrification process. In the anoxic zones, nitrates would then be removed by denitrification. When both ammonia and nitrates are present together, the anammox process (ANaerobic AMMonium Oxidation) may occur under anoxic conditions. This process was already observed in horizontal flow constructed wetlands and partially saturated vertical constructed wetlands by other authors (Dong and Sun, 2007; Tao and Wang, 2009).

Dissolved phosphorus concentration decreased in the first pumping station (PS1), due to the precipitation with ferric chloride. No significant increase of the total dissolved iron concentration was observed in PS1 after ferric chloride injection which confirmed the efficiency of ferric chloride addition for phosphorus removal in wastewater treatment (Caravelli et al., 2010; De Gregorio et al., 2011) and also revealed that the dosage of $FeCl_3$ was not in excess. Chloride concentration increased in PS1 (due to $FeCl_3$ injection) and then slightly decreased through the two stages of VFCW.

On the other hand, dissolved phosphorus concentration was found to increase from PS1 to PS2 (i.e. through the first VFCW stage). This observation may be firstly explained by the physical migration of phosphorus associated to particles and colloids (such as bacterial cells) within the first filter as already observed by Kim et al. (2013). This phenomenon may induce the solubilization of some phosphorus species depending on the local pH and Eh conditions, notably the release of phosphorus bound to reductible iron species at the bottom of the first filter (Hupfer and Lewandowski, 2008; Mortimer, 1941). Another possible explanation would be in the release of soluble phosphorus species from the sludge layer into the aqueous solution and their subsequent convective transfer through the porous media. Indeed, Kim et al. (2013) previously reported a phosphorus content as high as 2.7 % w/w of dry mass in the sludge. The mechanisms may be based on chemical reactions according do their equilibrium constants. Microbial activities may also contribute either directly or undirectly, for example through the hydrolysis and mineralization of organic compounds, or via oxidation-reduction reactions on iron, sulfur and other elements.

Meanwhile, part of the dissolved phosphorus found in PS2 was subsequently removed by the second stage of VFCW. Provided the residence time of the effluent in the filter was higher than the time elapsed between the sampling operations at PS1 and PS2 (24h), the observed decrease in soluble phosphorus concentration suggested that phosphorus was retained within the second filter. This removal may be explained on the one hand by the retention by filtration of the phosphrous-bearing particles, and on the other hand by the possible sorption or reprecipitation of the P species in solution due to the oxygenation of the effluent during its injection at the surface of the filter. Kim et al. (2013) already pointed out that the P contents in the top layer of the 2nd filter was higher than the maximum P adsorption capacity of the utilised filter medium (sand). This observation is consistent with the suggested mechanisms of retention by filtration of P-bearing particles, and sorption or precipitation of initially dissolved P species).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.A1.4 Conclusions

The results shown in this study were obtained from a series of 44 campaigns conducted between 2004 and 2012 to evaluate the performance of a municipal partially saturated VFCWs designed and operated according to the Azoé-NP® system for the treatment of the municipal wastewater of the small city of Vercia (Jura, France). The field data thus obtained showed firstly that the overall rates of COD and organic nitrogen removals were quite stable and very good (never below 94%). COD removal and nitrification were found to be achieved by the aerobic biological trickling filter and the first stage of partially saturated VFCW. Denitrification was mostly achieved in the flooded zone of the partially saturated VFCW without requiring the injection of additional carbon source. COD, nitrogen and phosphorus were present predominantly under dissolved forms after the 1st VFCW stage underlining its very good filtration efficiency.

Regarding more specifically the retention of phosphorus, the efficiency of ferric chloride to precipitate dissolved phosphorus species was confirmed. However, phosphorus was not quantitatively retained within the sludge deposit layer accumulated at the surface of the first VFCW stage and additional P removal by the second stage was observed. The phosphorus retention/release processes within whole system are controlled by complex reactions and equilibria which are dependent upon the bio-physico-chemical conditions. Further investigations are therefore needed to evaluate the effects of these factors within the deposit layer and the porous filter medium on the retention of phosphorus. Further studies are underway in our group on the subject.

Acknowledgements

The authors would like to thank J. Colin and J-J. Prely for the data they kindly provided and their cooperation in field monitoring, the colleagues of Irstea Lyon for monitoring equipments and N. Dumont and D. Lebouil of LGCIE INSA Lyon for chemical analysis (ICP-AES and ion chromatography). They are also grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche) for funding this research project and to reviewers for their contribution to improvement of this manuscript.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A retenir

Le suivi sur 8 années de fonctionnement de la station de Vercia a permis de constater :

- La robustesse du procédé dont les performances ne se dégradent pas malgré le doublement de la charge organique en période automnale où la station reçoit des effluents viticoles,
- Le triple rôle du prétraitement par le lit-bactérien qui permet i) l'atténuation (lissage) des variations de charge ii) l'élimination de près de 50% de la charge organique dissoute iii) un début de nitrification.
- La bonne élimination des phosphates dissous par l'ajout du chlorure ferrique ($FeCl_3$) par rétention en surface du 1er étage de filtre, suivi d'une légère lixiviation des phosphates dissous à travers le 1er filtre.
- La très bonne rétention des matières en suspension par le 1er étage de filtre.
- Le rôle de finition et de garantie de performance joué par le 2ème étage de filtration.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre IV]

Caractérisation des matériaux solides constitutifs du filtre

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Les résultats précédents de suivis de terrain ont montré que la station de Vercia retient le phosphore majoritairement au sein même du premier étage de filtre planté. Il est donc indispensable d'étudier plus en détails la localisation du phosphore au sein du milieu filtrant et sous quelles formes il est retenu.

La méthode de déphosphatation dans le procédé Azoé-NP® mis en œuvre à Vercia étant l'ajout du chlorure ferrique ($FeCl_3$), les matières en suspension (MES) en sortie du filtre bactérien après injection de $FeCl_3$ ainsi que le dépôt de boue retenu en surface du premier filtre sont susceptibles de concentrer le phosphore. Des échantillons de MES et de boue ont donc été prélevés sur la station de Vercia à des fins d'analyse. Ils ont tout d'abord fait l'objet de caractérisations chimiques et minéralogiques dont les résultats sont rassemblés dans l'article II intitulé « Physical-chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment ». Ensuite, des caractérisations plus poussées avec un focus sur le phosphore ont été réalisées, dont les résultats sont rassemblés dans l'article III intitulé « Evolution of phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland ».

Trois campagnes de prélèvements de boues ont été réalisées pendant la thèse, en 2011, 2012 et 2013. L'ensemble des résultats des analyses élémentaires est présenté dans le Tableu IV.1. La caractérisation des boues dans l'article I a été effectuée à partir de boues prélevées en 2011. Les caractérisations plus poussées présentées dans l'article II ont été effectuées sur les boues prélevées en 2012.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Tableau IV.1] Teneurs des éléments majeurs (% w/w) dans les boues prélevées en différentes années.

	1er prélevement Boues 2011	2ème prélevement Boues 2012	3ème prélevement Boues 2013	Moyenne	Ecart-type
SiO_2	15,43	19,13	13,00	15,85	2,52
Al_2O_3	4,42	5,78	4,09	4,76	0,73
Fe_2O_3	3,27	5,40	5,23	4,63	0,97
MnO	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01
MgO	0,55	0,58	0,55	0,56	0,01
CaO	6,63	6,35	6,04	6,34	0,24
Na_2O	0,20	0,15	0,14	0,16	0,03
K_2O	0,59	0,72	0,61	0,64	0,06
TiO_2	0,40	0,40	0,38	0,39	0,01
P_2O_5	4,45	5,90	5,21	5,19	0,59
PF*	64,02	55,76	65,50	61,76	4,29
Total	99,98	100,2	100,80	100,33	0,35

* Perte au Feu (à 1000 °C)

L'adsorption du phosphore sur les matériaux filtrants constitutifs des filtres est également un phénomène de rétention à prendre en compte, notamment pendant les premières années de fonctionnement de la station. Cette voie de rétention du phosphore a été étudiée au laboratoire par l'établissement d'isothermes d'adsorption du phosphore sur des matériaux filtrants vierges de même origine que ceux de la station de Vercia. Les résultats obtenus n'ont pas encore fait l'objet de publication(s). L'isotherme est présenté dans Figure IV.1 (Voir à retenir de ce chapitre, page 114).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Article 2] ***Kim B., Gautier M., Michel P. and Gourdon R., Physical–chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment***

Publié dans Water Science and Technology, 2013, vol. 68, n°10, pp. 2257-2263

Remarque : au cours de la thèse, la terminologie des procédés Azoé® a évolué. Le procédé employé sur la station de Vercia initialement intitulé Azoé® est désormais appelé Azoé-NP®. La terminologie initiale d'Azoé® dans l'article suivant représente donc le procédé Azoé-NP®.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Article 2

Physical-chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment

B. Kim[1,2], M. Gautier[*1], P. Michel[2] and R. Gourdon[1]

[1] University of Lyon, INSA of Lyon, LGCIE, 20 av. A. Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France
[2] SCIRPE, Society of design and production engineering for wastewater purification, 5 Allée Alban Vistel, F-69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France
* mathieu.gautier@insa-lyon.fr

Abstract

The use of Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCW) is well developed in France and other countries for the treatment of wastewaters from small communities. The patented Azoé® process has been developed by a French company SCIRPE in order to improve denitrification and phosphorus removal as compared to classical VFCWs. It includes a biological trickling filter pretreatment followed by two stages of partially flooded VFCW (pf-VFCW).

The performances of partially flooded VFCW are well demonstrated for the removal of organic matter and nitrogen. The system is now being considered for phosphorus removal as well. In this article, sludge and granular materials sampled from the filters of a municipal plant where Azoé® system has been operated for 8 years were analyzed in order to provide data that may contribute to better understand the dynamics of phosphorus retention.

Elemental analyses showed that phosphorus was predominantly captured in the sludge layer accumulated at the surface of the first stage. The progressive mineralization of the sludge over time was also clearly highlighted. The phosphate phases were mainly associated with iron and calcium. The transport of phosphorus via the migration of fine particles through the porous medium in the first stage was also observed.

Keywords

Extensive wastewater treatment, Vertical flow constructed wetland, Phosphorus, Leaching, Sludge, Solid phase analysis.

IV.A2.1 Introduction

The use of Vertical-Flow Constructed Wetlands (VFCW) for the treatment of wastewater from small communities has been growing very significantly since 1990s in France (Molle et al., 2005). VFCWs have demonstrated their efficiency in treating the organic load

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

from domestic wastewater and their relatively good performances for nitrification (Hammer, 1989; Kadlec et al., 2000). However, there are still questioned about their capacity to remove nitrogen by nitrification / denitrification and to retain phosphorus (Brix et al., 2001; Kadlec and Wallace, 2009). Indeed, the release of nitrates and phosphorus into sensitive aquatic ecosystems may promote eutrophication, and therefore the concentration in the treated effluents must satisfy increasingly low regulatory limits.

The french company SCIRPE has developed a compact VFCW process called Azoé® (patents EP1857419A1 – Michel, 2007; PCT/EP2012/058119 – Michel, 2012) which includes: (1) a biological aerobic trickling filter as a pre-treatment stage of the organic load, (2) ferric chloride ($FeCl_3$) addition for phosphorus removal and (3) two stages of partially flooded vertical-flow constructed wetlands (pf-VFCW) for nitrogen removal.

Whereas nitrogen is traditionally released in the form of gaseous N_2 through nitrification / denitrification, this is not possible for phosphorus. Regarding phosphorus removal, physico-chemical processes are usually used as post-treatments in constructed wetland systems. The use of specific materials with high phosphorus retention capacity is a solution proposed in some subsurface flow constructed wetland systems (Vohla et al., 2011). In the Azoé® process, phosphorus is precipitated by injection of $FeCl_3$ at the output of the trickling filter and the phosphate precipitates thus formed are retained by filtration through the pf-VFCWs. Suspended solids thereby progressively accumulate as a sludge layer on the surface of pf-VFCWs, which is removed by dredging every 10 to 15 years.

The efficiency of phosphorus removal from wastewater by ferric chloride addition was clearly highlighted (El Samrani et al., 2004, 2008; Caravelli et al., 2010; De Gregorio et al. 2011), but the forms of phosphorus in the sludge and its fate in the long term are not known. Despite numerous studies (Golterman, 2001; Smith et al., 2008; Szabó et al., 2008), phosphorus chemistry and its reactions in the environment are still not clearly known. Kim et al. (2012) recently reported a 24h flow proportional sample monitoring of the Azoé® process revealing that phosphorus was mainly retained in the sludge accumulating at the surface of the first pf-VFCW stage. The surface sludge layer therefore constitutes a stock of phosphorus which may be released under the influence of external factors such as pH and Eh.

In order to contribute to the estimation of the possible risk of phosphorus release, the present study focused on the characterization of the sludge and other of granular materials sampled from a wastewater treatment plant using the Azoé® process. The goal was to identify more precisely the distribution of phosphorus in the analyzed samples, since the speciation of phosphorus will govern its potential release into solution depending on the physical chemical conditions.

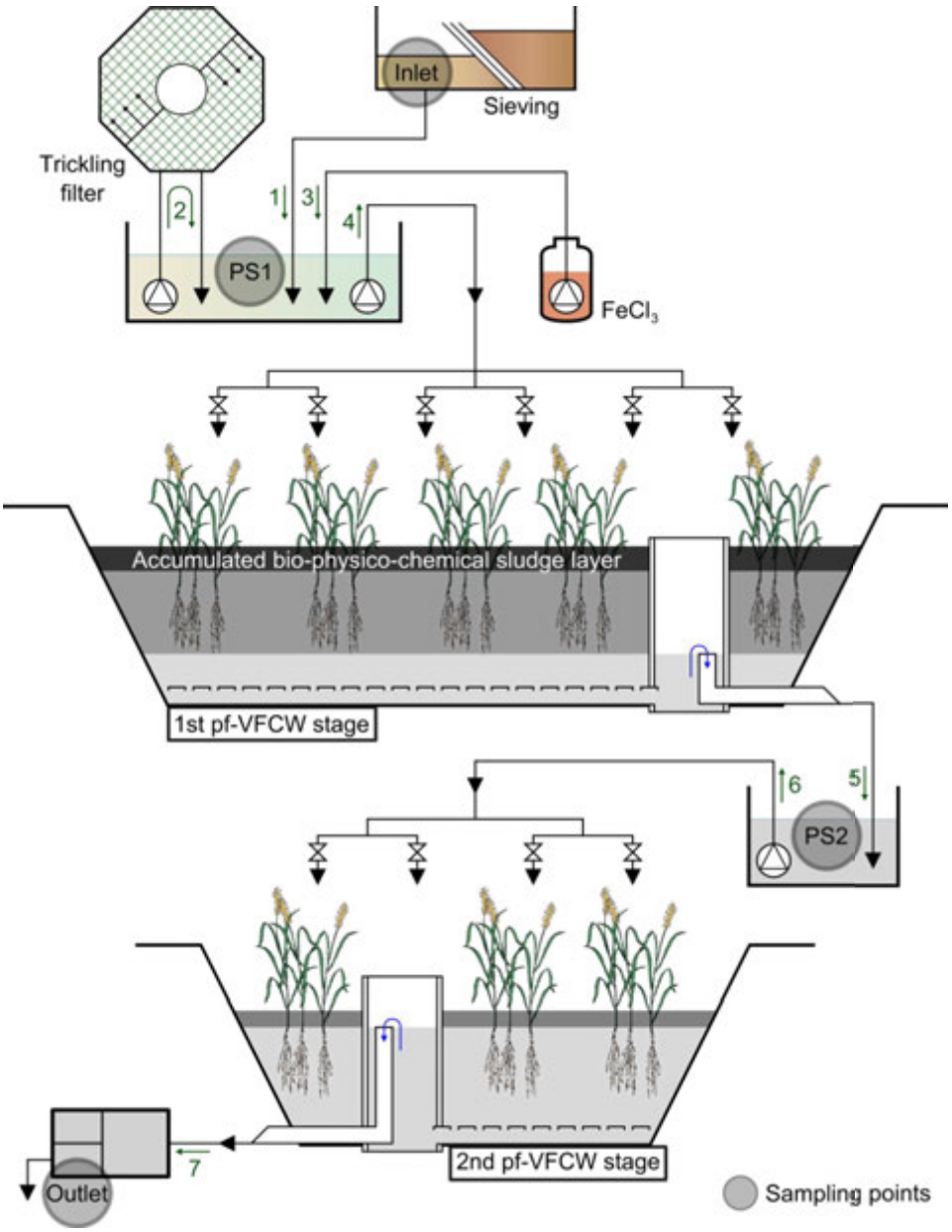
IV.A2.2 Materials and Methods

IV.A2.2.1 Site of investigation

The first Azoé® plant, in operation since 2004 in Vercia (Jura, France), was selected for field monitoring. Figure 1 shows a simplified diagram of the plant. This plant treats mostly

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

domestic wastewater, but also receives wine-production effluent in autumn. Its maximum capacity is 1,100 Population Equivalent (PE).



[Figure 1] Simplified diagram of Vercia wastewater treatment plant: numbers indicate chronological order of treatment sequence.

The Azoé® system includes a screening operation of the raw wastewater influent and two pumping stations (Figure 1). The first pumping station (PS1) is used to feed the trickling filter and the first stage of wetland (pf-VFCW1) and the second one (PS2) is used to feed the second stage of wetland (pf-VFCW2). The role of the trickling filter is to degrade the most readily biodegradable fraction of the organic load and thereby diminish the required surface of wetland down to a maximum of 1.5 m^2 per Population-Equivalent (PE) as compared to 2 m² for classical two-stage VFCWs (Molle et al., 2005). In addition, the trickling filter contributes significantly to the nitrification process.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

The treatment achievement takes place in the two stages of pf-VFCWs (Kim et al., 2012). Each filtration stage consists of two different zones: the upper zone which is not flooded, and the lower one which is flooded. These conditions allow a good efficiency in nitrogen removal through sequential nitrification / denitrification. The depth of the flooded zone can be adjusted to optimize efficiency.

The depth of filter materials in the pf-VFCW is 0.8 m. The filtration layer is made of one layer of fine gravels in the first stage (particle size 2-5 mm) and one layer of sand in the second stage (particle size 0-4 mm). The level of water is adjustable via a syphon in the drainage collect station. The total surface of each pf-VFCW stage is 600 m^2. The first stage is divided into three hydraulically independent identical units of 200 m^2, which are alternately fed. Their bottom drainage systems communicate one with each other. The second stage is completely separated into two identical units of 300 m^2 which are fed alternately to favour mineralization of sludge. Each unit is fed over a period of 7 days and then rested for 14 days (for the first stage) or 7 days (for the second stage).

The average depth of sludge layer accumulated on the first stage of pf-VFCW since its implantation was around 16 cm, corresponding to a rate of accumulation of about 2 cm per year. The fine particles of the sludge may possibly migrate downward during the operation of the treatment. The extent of this phenomenon depends on the porosity of the filter medium and hydraulic conditions. At the same time, the sludge may undergo various bio-physico-chemical changes depending on the environmental conditions (pH, Eh / aeration, humidity, etc.).

IV.A2.2.2 Sampling and preparation of the samples

Samples of several types of materials were taken from Vercia wastewater treatment plant:

- Samples of suspended Solids (SS) were taken from the first pumping station (PS1, see Figure 1). This material is mostly made of microbial biomass from the trickling filter and precipitates from the stage of $FeCl_3$ addition.
- Sludge material was taken from the surface of first pf-VFCW stage.
- Gravel material was taken below the sludge layer of the first pf-VFCW stage.
- Sand material was taken from the second pf-VFCW stage.

Sludge sampling was done by manual shovelling of the sludge layer. SS from PS1 were collected by wet sieving at 45 µm of the suspension resulting from the injection of ferric chloride into the effluent from the trickling filter. All materials were transported to the laboratory immediately after sampling and stored at 4 °C for a maximum of 2 days until they were freeze-dried, finely grinded and then analyzed.

IV.A2.2.3 Analytical methods

Organic Matter (OM) contents of dried samples were estimated by calcination at a temperature of 550 °C for at least 1 h. Elemental analysis was performed by alkaline fusion ($LiBO_2$) followed by acid digestion and subsequent analyses of the solutions using inductively

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The following 10 major elements were determined: silicon (Si), aluminium (Al), iron (Fe), manganese (Mn), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), titanium (Ti) and phosphorus (P).

Mineralogical characterization was carried out on dried and calcinated samples using X-ray diffraction (XRD) performed with a BRUKER® D8 Advance instrument equipped with a copper anticathode. The diffractograms were interpreted using EVA software for phase identification. Experimental measurement parameters were 4 s counting time per 0.02°2θ step.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometry was also performed on same samples using a Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spectrometer. The samples were dispersed in KBr powder (5 mg of sample in 300 mg of KBr). The operating conditions were 10 scans and 1 cm^{-1} resolution. The studied wavenumber range was 450-4.000 cm^{-1}.

IV.A2.3 Results and discussion

IV.A2.3.1 Global parameters

Contents in Organic Matters (OM) and Mineral Matters (MM) are shown in Figure 2. The OM content was lower in the sludge than in suspended solid (SS), indicating that the mineralization process of OM at the surface of the first pf-VFCW stage was efficient. Due to the mineralization process, the mineral phase of SS was concentrated in the sludge as confirmed by the elemental compositions of the samples (Table 1).

Table 1 shows the total elemental content of the analyzed samples. All major elements except Na were found at a higher concentration in the sludge as compared to the SS. This can be explained by the higher content of OM in SS sample (Figure 2). Phosphorus contents were found to be 14.0 g kg^{-1} in SS and 19.4 g kg^{-1} for sludge, highlighting the retention of P at the surface of the first pf-VFCW stage.

As expected in silicate minerals, Si content in gravel and sand was very high. The loss on ignition values observed in gravel (4.3% w/w) and sand (0.9% w/w) were also indicative of the low organic matter content in these samples compared to suspended solid and sludge (84.9 % w/w and 64.0 % w/w respectively). Phosphorus contents in the filtration layers were determined as 4.32 g kg^{-1} for the gravels below the sludge layer in the first stage and 0.92 g kg^{-1} for the sand in the second stage. Two hypotheses may be proposed to explain the presence of phosphorus at significant concentrations within the filtration layers:

- The first hypothesis considers the migration of soluble forms of phosphorus through the filter media via convective transfer with the percolating flow of water, followed by their adsorption onto the surface of the particles of gravel and sand. Several studies have shown however that phosphorus sorption capacities of gravels and sands are low to very low (from 0.0258 to 0.0475 g P kg^{-1} gravels and from 0.117 to 1.0 g P kg^{-1} sands) (Mann and Bavor, 1993; Arias et al., 2001; Pant et al., 2001; Vohla et al., 2007). Preliminary studies performed in our laboratory on sand and crushed particles of gravels (<1 mm) showed that the phosphorus sorption capacities were much below 1 g / kg and did not exceed 3 g P kg^{-1}. Therefore, the phenomenon of migration and sorption of soluble forms of P may not explain the higher concentrations observed in

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

the filtration layer of the first stage (4.32 g kg^{-1}), suggesting that some other phenomenon occurred.

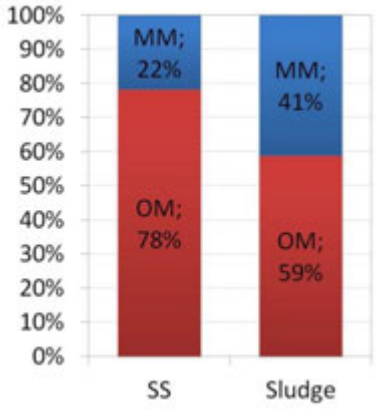
- The second hypothesis is based on the migration of colloids or fine particles containing phosphorus under different possible forms. The particles of concern may be bacterial cell or clusters, or particles produced by the precipitation or sorption of phosphorus resulting from injection of $FeCl_3$.

[Table 1] Elemental content in the suspended solid (SS) and sludge samples

	Total elemental content (g kg^{-1} dry sample)			
	Suspended Solid (SS)	Sludge	Gravel layer	Sand layer
Si	11.1	72.1	276.3	368.2
Al	3.0	23.4	17.3	54.8
Fe	17.2	22.9	13.8	9.8
Mn	0.1	0.2	0.1	0.3
Mg	2.0	3.3	1.9	2.7
Ca	32.7	47.4	100.2	5.1
Na	15.7	1.5	2.7	14.2
K	4.5	4.9	7.2	36.5
Ti	0.4	2.4	1.0	1.3
P	14.0	19.4	4.3	0.9
LOI* (% w/w**)**	84.9	64.0	19.3	1.0

* Loss on ignition

The results obtained in the present study showed that the second phenomenon (particulate migration) was predominant in the migration of phosphorus over small distances (i.e. not deeper than the first filter stage), whereas the first mechanism could well explain the migration of phosphorus over longer distances. In all cases however, phosphorus concentrations measured in the filter media (4.32 and 0.92 g kg^{-1}) were very small as compared to the concentration in the sludge layer (19.4 g kg^{-1}). These results showed that the major potential source of phosphorus release in the system was the sludge layer accumulated at the surface of the first pf-VFCW stage. Further investigations on these materials were thus necessary to better understand the mineralogical assemblage.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Figure 2] **Organic matter (OM) and mineral matter (MM) contents in sludge and suspended solids (SS).**

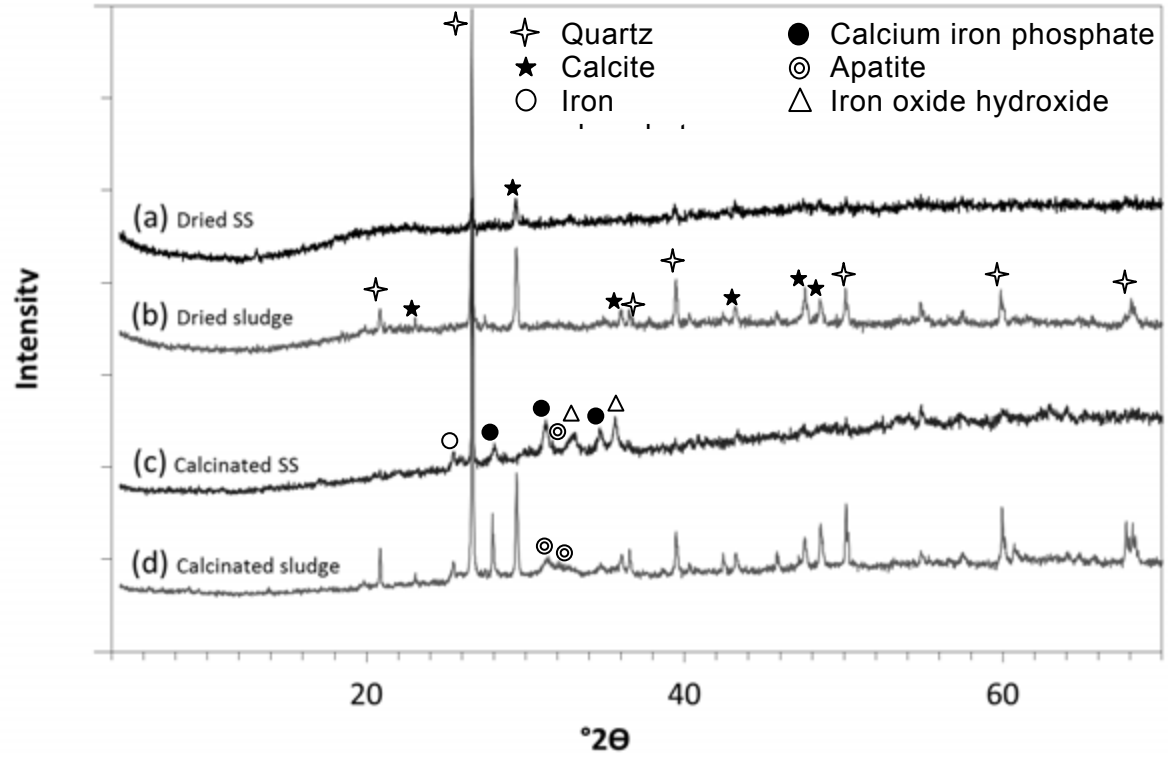
IV.A2.3.2 Mineralogic analyses

XRD diffractograms are presented in Figure 3 and some identified mineral phases are listed in Table 2.

[Table 2] **Mineral phases identified by XRD in suspended solid (ss) and sludge.**

Identified phase	Chemical formula	Presence inside sample			
		SS	Sludge	C-SS	C-Sludge
Quartz	SiO_2	O	O	O	O
Calcite	$CaCO_3$	O	O	-	O
Iron phosphate	$Fe(PO_4)$	-	-	O	O
Ca-Fe phosphate	$Ca_{19}Fe_2(PO_4)_{14}$	-	-	O	O
Apatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-	-	O	O
Fe oxide hydroxide	$Fe_{1.8}O_{2.4}(OH)_{0.6}$	-	-	O	-

* SS: Suspended Solid, C-: Calcinated
O: presence of phase observed



[Figure 3] **XRD diffractograms of dried (a) suspended solid, (b) sludge and calcinated at 550°C (c) suspended solid, (d) sludge.**

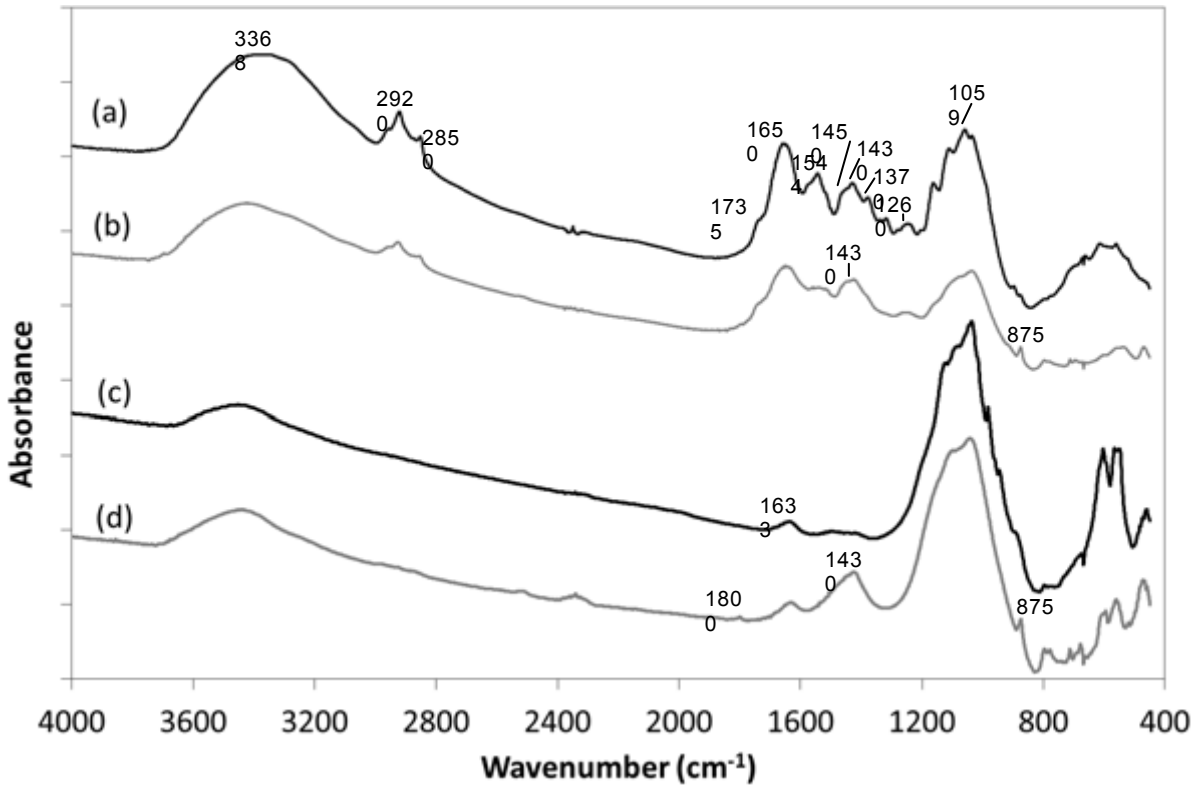
Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Quartz was clearly observed in each sample. The presence of calcite was largely more visible in sludge samples than in SS samples, probably due to the mineralization of the sludge with time at the top of the pf-VFCW stage. When the samples were analyzed without being pretreated by calcination, phase identification was very difficult because of the strong presence of organic matter and amorphous phases, especially in the suspended solid (SS) sample. When calcination was used as a pretreatment to remove organic matter, the observation of mineral phases was facilitated. As expected, iron phosphate was clearly identified. Phases were also observed in SS and sludge samples where phosphate was mainly associated with calcium, with low quantity of iron. Some substitutions of calcium with aluminium and magnesium could also occur. Calcium phosphate was also observed as apatite structure, mainly highlighted in calcinated sludge sample. The presence of iron oxide hydroxide in SS sample was also observed to a lower extent as suggested by Smith et al. (2008).

Figure 4 shows FTIR spectra of dried and calcinated suspended solid and sludge samples. FTIR spectra of dried samples showed peaks for mineral and organic matter whereas those of calcinated samples exhibited only mineral part of the materials. The spectrum of dried suspended solid was very similar to those obtained by El Samrani et al. (2004) on freeze-dried coagulated species formed in the system ferric chloride/municipal sewage.

The FTIR spectra exhibited a broad intense band with a maximum around 3400 cm^{-1}. This wide band is usually attributed to the stretching vibration of bonded and nonbonded hydroxyl groups (Haberhauer et al., 1998). The spectra of dried samples (Figure 4, a-b) showed several bands characteristics of the natural organic matter (NOM). The bands between 3000 and 2800 cm^{-1} were related to stretching vibrations of aliphatic (Smidt et al., 2005) methyl and methylene groups: asymmetric stretch at 2920 cm^{-1} and symmetric at 2850 cm^{-1} (Ellerbrock et al., 2005). The broad band at 1650 cm^{-1} could be assigned to C=C bonds, C=O and OH bending vibrations from water. Smidt et al. (2002) showed that these bands decrease during decomposition of the organic matter. The 2920, 2850 and 1650 cm^{-1} bands decrease in sludge sample (Figure 4, a-b) clearly showed that composting process of biowaste is more advanced in sludge that in suspended solid.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 4] FTIR spectra of (a) dried suspended solid, (b) dried sludge, (c) calcinated at 550°C suspended solid, (d) calcinated at 550°C sludge.

For organic matter, most of the other bands occurred in the range 1800-1200 cm^{-1}. The shoulder at 1735 cm^{-1} was attributed to carboxylic band. The band at 1544 cm^{-1} was assigned to N-H in plane (amide-II) (Smidt et al., 2002). This band decreased in sludge sample compared to suspended solid. Two bands appeared above 1450 and 1370 cm^{-1} which can be assigned to C-H deformations of aliphatic groups (Parker, 1971). For organic part the broad band around 1430 cm^{-1} was attributed to the symmetric C-O stretch from COO^- or OH deformation from COOH (Parker, 1971). Moreover, the bands appearing below 1300 cm^{-1} (1280 and 1260 cm^{-1}) could be attributed to aromatic ethers and phenols (Francioso et al., 1998). The broad band centered approximately at 1260 cm^{-1} was assigned to the C-O stretching of phenolic OH and/or arylmethylether and could be indicative of lignin backbone (Artz et al., 2008).

Other bands in this range 1800-1200 cm^{-1} could notably be attributed to CH and NH bending motions, aromatic stretch and carbon oxygen bond vibrations. The intensities of most of these bands decreased in sludge spectra compared to suspended solid spectra. This observation confirmed the mineralization process in the sludge and the transformation of the organic matter. Moreover after calcination process, all the bands assigned to organic matter were not visible anymore.

Thus the carbonation of sludge with time was also clearly highlighted in calcinated sludge sample with bands at 1427 and 875 cm^{-1} (Figure 4, d) characteristic of carbonates. However band at 875 cm^{-1} was already attributed to P-OH in $H_2PO_4^-$ and H_3PO_4 (Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990). The H-O-H bending band of water was observed at 1633 cm^{-1} in both calcinated samples. The broad band around 1050 cm^{-1} could be assigned to Si-O vibrations. This band, characteristic of mineral part of the sample, clearly increased after calcination of

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

organic matter (Figure 3, c-d). Several bands below 800 cm^{-1} were indicative of inorganic minerals such as clay and quartz minerals. It is important to note that below 1100 cm-1 the large variety of organic and mineral substances resulted in the existence of peaks that overlapped. FTIR vibrations of phosphate compounds were largely observed in the range 1000-1100 cm-1 (Arai and Sparks, 2001) but were hidden by the importance of Si-O vibrations at these wavelengths.

IV.A2.4 Conclusions

The results of this study firstly revealed the mineralization of the sludge accumulated at the surface of pf-VFCW. This was demonstrated by comparing the results of chemical analyses of the "suspended solids" (which are the source materials of the sludge) and the sludge taken at the surface of the first filter. It was also shown that phosphorus was principally concentrated in the sludge layer at the surface of the first stage.

Phosphorus contents observed in the gravels (19.3 % w/w) and sand (1.0 % w/w) highlighted that a partial migration of phosphorus did occur through the filtration layers. This result suggested that the mechanism of colloidal or particulate migration of phosphorus was predominant over small distances (i.e. not deeper than the first filter stage), whereas the mechanism of convective transfer of dissolved forms could explain the migration of phosphorus over longer distances.

XRD and FTIR analyses revealed the carbonation of the sludge, thereby confirming its mineralization. XRD allowed the identification of phosphorus forms mainly associated with iron as expected with iron chloride injection, but also largely with calcium. Further studies are underway to distinguish and quantify different forms of phosphorus in solid materials using sequential and/or selective extractions.

Acknowledgements

The authors would like to thank the SARM (Service of Analyses of Rocks and Minerals) for chemical elemental analyses, Ruben VERA from Henri Longchambon diffractometry centre and Tina LE BIHAN for their precious helping in XRD and FTIR analysis respectively. They are also grateful to SCIRPE and CIFRE for funding the research. The authors are grateful to the editor and the two anonymous referees for reviewing the manuscript and for their valuable comments on the paper.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Article 3] ***Kim B., Gautier M., Rivard C., Sanglar C., Michel P. and Gourdon R., Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland***

Soumission prevue décembre 2014

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Article 3

Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland

Boram Kim,[†,‡] Mathieu Gautier,[*,†] Camille Rivard,[§] Corinne Sanglar,[‖]
Philippe Michel,[‡] and Rémy Gourdon[†]

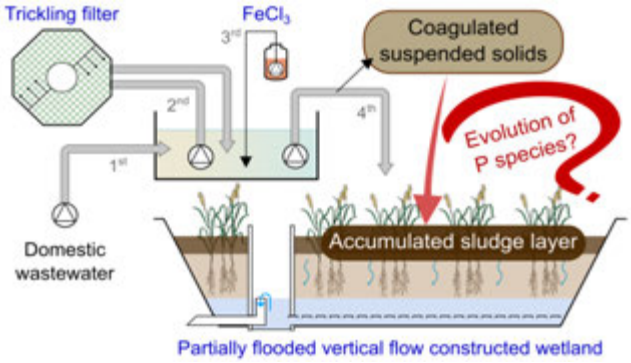
[†] INSA Lyon, University of Lyon, LGCIE – DEEP team, 20 av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne cedex, France

[‡] SCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France

[§] ESRF, European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble Cedex 9, France

[‖] ISA, Institut des Sciences Analytiques, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

Anstract



The present study was conducted to determine the nature of phosphorus species captured in a vertical-flow constructed wetland (VFCW) using biological trickling filter as a pretreatment, followed by $FeCl_3$ injection for phosphate coagulation. Suspended solids (SS) thus formed accumulate over time at the VFCW surface in the form of a sludge deposit layer which was shown to concentrate most of captured phosphorus in the system. In order to estimate the effect of aging on phosphorus species, representative SS and sludge samples were taken from a plant in operation for 8 years and analyzed using P fractionation, solution ^{31}P NMR spectroscopy and P K-edge XANES spectroscopy. A partial mineralization of organic matters was shown by comparison of results obtained on SS and sludge materials. Significant modifications were also observed in distribution of P species. Within both samples, P was predominantly bound to iron in the form of ferric phosphate or adsorbed onto ferric oxyhydroxide. However, the presence of calcium-bound phosphorus was significantly observed in sludge sample. These observations suggested that the bio-mineralization processes of the sludge induced the recombination of a relatively significant part of organic and iron-bound phosphorus into calcium-bound species.

Keywords

Vertical flow constructed wetland; Sludge; Phosphorus fractionation; Solution ^{31}P NMR; P K-edge XANES; Ferric chloride

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.A3.1 Introduction

The fate of phosphorus (P) in the environment has become a controversial issue. In the agricultural sector, phosphorus is seen as a beneficial fertilizing element, whereas it is perceived as a pollutant in the environmental protection field (Cordell et al., 2009; Cade-Menun and Liu, 2014; Stamm et al., 2014) since its release into surface aquatic ecosystems may promote eutrophication. Phosphorus treatment from domestic wastewaters has therefore received increasing attention in the recent years.

A particular combined wetland treatment process (AZOE-NP®, EP1857419A1; WO2012150296) has been developed for the treatment of domestic wastewaters from small communities (Kim et al., 2014a; 2014b). In this process, P removal is done by ferric chloride ($FeCl_3$) injection at the outflow of a trickling filter used as a biological pretreatment, in order to transform dissolved reactive P into particulate forms mixed with organic matters from the wastewater. The suspended solids (SS) thus formed are then separated from the effluent by filtration through two successive stages of partially flooded vertical-flow constructed wetland (VFCW). They progressively accumulate at a rate of about 2 cm per year at the surface of VFCWs where they form a sludge deposit layer which is planned to be removed by dredging every 10 to 15 years. Molle (2014) highlighted the necessity to better understand the phenomena occurring in this deposit layer of the French system which is considered as a key component in the treatment processes.

Kim et al (2013) recently reported a chemical and mineralogical characterization of these materials and showed that the surface sludge layer constituted an important stock of phosphorus (above 2% w/w of P in dry matter). The surface deposit layer may therefore be considered both as a potential source of P release during operation of the treatment and as a potential organic soil fertilizer after dredging. Qualitative and quantitative descriptions of P species are still needed to better estimate the mobility or availability of phosphorus in the material (Eveborn et al., 2009).

The determination of P speciation in complex environmental samples requires complementary adapted techniques and protocols. Sequential extractions are relatively easy to implement in the laboratory and provide quantitative information on the P pools within different fractions (Chang and Jackson, 1957; Bowman and Cole, 1978; Hedley et al., 1982; Golterman, 1996; Ivanoff et al., 1998; Maine et al., 2007). However, these methods cannot identify the chemical forms of P compounds and other technics are therefore needed. ^{31}P NMR spectroscopy can be used to investigate molecular speciation of organic P species such as orthophosphates monoesters, diesters and phosphonates (Negassa et al., 2010; Cade-Menum and Liu, 2014; Liu et al., 2014). XANES spectroscopy at P K-edge is a powerful analytical method to identify inorganic P forms within solid samples (Kizewski et al., 2011; Giguet-Covex et al., 2013, Eveborn et al., 2014).

These techniques were used in the present study to provide complementary information on the nature and relative proportions of P species within organic materials sampled from a vertical-flow constructed wetland (VFCW) plant. The objective was to provide a better insight on the evolution of phosphorus species captured in the systems in order to ultimately better estimate the stability of phosphorus sequestration in time.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.A3.2 Materials and methods

IV.A3.2.1 Sampling and preparation of samples

Samples were taken in April 2012 from a municipal vertical-flow constructed wetland located in Vercia (Jura, France). This unit, in operation since 2004, is the first AZOE-NP® full-scale plant. It treats mostly domestic wastewater, but also receives winery effluent in autumn. Its maximum capacity corresponds to 1,100 people equivalent (PE). The average depth of surface sludge layer accumulated on the first stage of this plant since its implantation was around 16 cm, corresponding to a rate of accumulation of about 2 cm per year.

Two types of materials were taken from the plant. Suspended solids (SS) were sampled by sieving at 45 µm the outlet effluent of the trickling filter after $FeCl_3$ injection. Sludge material was sampled from the surface layer of the 1st VFCW stage. Primary sampling of the sludge was conducted using a power shovel to extract the entire depth of the deposit layer from different spots of the first filter surface. The samples were then treated manually to sort out rhizomes and coarse fractions (gravels), and subsequently mixed by quartering before being transported to the laboratory. There, an aliquot fraction was stored at 4°C for a maximum of 2 days until it was freeze-dried and finely grinded for subsequent analyses.

IV.A3.2.2 Sequential P fractionation

The protocol proposed by Golterman (1996) was followed. This method involves chelating reagents which are meant to extract relatively selectively the different forms of P species present in the sample (especially iron bound phosphorus species). Two aliquots of each sample were extracted with a solid to solution ratio of 1g/100mL according to the following steps:

- 1 extraction of 2 h with deionized water,
- 4 extractions of 2 h with 0.05 M Ca-EDTA + 1 % of Na-dithionite (pH around 7.5),
- 2 extractions of 16 h with 0.1 M Na-EDTA (pH 4.5),
- 1 extraction of 30 min with 0.25 M H_2SO_4,
- 1 extraction of 30 min with 1 M NaOH at 90 °C,
- persulphate digestion of residual P.

Phosphorus extracted at each step was respectively considered as associated to the following compartments: water soluble phosphate (H_2O~P), iron bound phosphate (Fe~P), calcium bound phosphate (Ca~P), acid soluble organic phosphate (ASOP, $P_{org\text{-}acid}$), alkali soluble organic phosphate ($P_{org\text{-}alk}$) and residual P (P_{res}). All extractions were carried out under continuous rotary shaking. Following extraction, each suspension was centrifuged (4000 rpm; 3400 g) for 15 min, then an aliquot fraction of the supernatant was analyzed for dissolved molybdate reactive phosphorus (MRP; mainly composed of orthophosphates) and total P determination. MRP was measured by the blue-molybdate method (Murphy and Reley, 1962). Since the phosphate molybdate complex color develops slowly with EDTA, absorbance was

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

read after 40 min. All analyses were duplicated. Total P was measured by ICP-AES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS). The difference between total P and MRP was referred as molybdate unreactive phosphorus (MUP) which was considered to include complex inorganic P forms, non hydrolysed organic P and colloidal P (Haygarth and Sharpley, 2000; Cade-Menun and Liu, 2014).

IV.A3.2.3 Solution ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy

IV.A3.2.3.1 Phosphorus extraction

Phosphorus was firstly extracted by mixing for 16 h at room temperature freeze-dried samples in a 0.25 M NaOH + 50 mM Na_2EDTA aqueous solution with a solid/liquid ratio of 1g/20mL. The suspension was then centrifuged at 3400 g for 15 min, and the supernatants filtered at 0.45 µm through Sartorius Minisart filters. Each extract was divided into two aliquots. The first aliquot was used for the analysis of total P concentration by ICP-AES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS) and the second aliquot was freeze-dried and subsequently homogenized by manual grinding into a fine powder for NMR analysis.

IV.A3.2.3.2 Sample preparation and NMR spectra acquisition

^{31}P NMR spectra were recorded at 30°C on a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer equipped with a 5-mm QNP probe with z-gradients and operated at 161.972 MHz. Each sample was prepared as follows: 100 mg of extract were dissolved into 900 µL of NaOH/EDTA solution and 100 µL of D2O. 31P experiments were recorded using 4.33 µs pulse (60°), a delay time of 2 s, an acquisition time of 0.255 s and a number of scans of 4096. Data were processed using the 5 Hz line broadening. Data interpretations were done using Topspin (3.2). Chemical shifts were indirectly referenced to H_3PO_4 solution (at δ = 0 ppm).

IV.A3.2.4 X-ray absorption near edge structure (XANES) and X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy at P and Fe K-edge

IV.A3.2.4.1 XANES and micro-XRF map acquisitions

Micro-XRF (µ-XRF) maps and XANES spectra were collected at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) at the ID21 X-ray microscopy beamline (Salomé et al. 2013). The beam was monochromatized by use of a fixed-exit, double crystal Si(111) or (220) monochromator for P or Fe K-edge analyses, respectively. The monochromator energy was calibrated using the position of the white line of the spectrum of tricalcium phosphate ($Ca_3(PO_4)_2$) at 2152.7 eV and the position of the first derivative of the

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

spectrum of a Fe foil at 7111.0 eV. The beam size was reduced using a 200 µm pinhole for XANES standards acquisition in unfocused mode and the beam was focused to 0.7 x 0.3 (h x v) μm^2 for µ-XRF and µ-XANES, by means of a Kirkpatrick-Baez mirror arrangement. The flux variations of the incoming beam (a few percent over several hours) were corrected by a Si_3N_4 photodiode positioned upstream of the sample. Fluorescence signal was collected using a large-area (80 mm^2) Bruker silicon drift diode placed at 60° scattering angle. In the case of transmission measurement (used for references), the variation of the transmitted beam intensity was measured using a Si diode, placed downstream the sample. The microscope was operated under vacuum to minimize air absorption and to avoid scattering from air.

P K-edge XANES spectra were collected from 2130 to 2200 eV with a 0.2 eV energy step and Fe K-edge spectra were collected from 7050 to 7350 eV with a 0.3 eV energy step. Quick scan of 0.1 s were recorded in continuous scan mode and summed (2 to 30 spectra on each spot, depending upon P or Fe concentration and matrix). To acquire the two dimensional elemental fluorescence maps, the sample was raster scanned by means of piezoelectric translation stages with respect to the X-ray beam, which remains fixed. The maps were acquired with 1 to 5 µm step and 500 ms acquisition time per step. Points of interest were then selected from these maps to acquire µ-XANES spectra.

XANES spectra were reduced using standard normalization procedure described in Athena package (Newville 2001, Ravel and Newville 2005). E0 edge energy was chosen in the higher part of the edge step, as the maximum of the first derivative. Spectra were normalized relative to the absorption above the threshold, and the background was linearly fitted using the Autobk algorithm (Newville et al. 1993). The contributions of the different standards to the sludge Fe K-edge XANES spectra were determined using the linear combination fitting (LCF) function proposed in Athena. The fit ranges were from -25 to +100 eV around E0. All standards weights were forced to be between 0 and 1 and sum was forced to 1. No E0 shift was allowed for the standard. The numbers of components in the fit was limited to four.

IV.A3.2.4.2 Origins of reference compounds

Mineral and organic phosphorus compounds were analyzed and used as references for the interpretation of XANES spectra obtained from the samples. The standard compounds were selected based on hypotheses on the possible forms of phosphorus in the considered samples which were based on the one hand from the probable mechanisms of phosphorus reaction with ferric ions, and on the other hand from the results of P fractionation and 31P NMR. Two major mechanisms are reported for the reaction between phosphates and ferric ions in aqueous solutions, namely precipitation of ferric phosphate species and / or phosphates adsorption onto ferric iron (oxy)hydroxide, notably ferryhydrite (De Gregorio et al., 2010; Szabó et al., 2008).

For P K-edge analyses, the following analytical-grade compounds were therefore selected: ATP (Adenosine Tri-Phosphate), inositol phosphate and dihydrated iron (III) phosphate ($FePO_4$ $2H_2O$) were purchased from Sigma Aldrich. Sedimentary apatite from Morocco was provided and described by Harouiya et al. (2011). ACP (amorphous calcium phosphate) and phosphates adsorbed onto ferrihydrite (FeOOH) were purposely synthetized by

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

the authors. ACP was synthesized at 30 °C using the method described by Eveborn et al. (2009). Phosphates adsorbed onto FeOOH were prepared as described by Golterman (2004). For Fe K-edge analyses, only $FePO_4$ and phosphates adsorbed on ferrihydrite were selected.

IV.A3.2.4.3 References and samples preparation

All reference compounds were manually finely grinded. References containing structural phosphorus were dispersed and spread into a thin and uniform layer onto a P-free adhesive tape for XANES analyses in transmission mode. Phosphate adsorbed on ferrihydrite reference was pressed to obtain pellets for XANES analyses in fluorescence mode. SS and sludge samples were divided into 2 aliquots. The first aliquot of each sample was manually finely grinded and pressed to obtain pellets. For Fe K-edge analyses, the sludge sample powder was diluted 50 times in boron nitride to avoid self-absorption. The second aliquots were dropped onto a P-free adhesive tape for microbeam X-ray fluorescence (XRF) mapping and microbeam XANES analyses. Both pellets and adhesive tapes were covered with an ultralene film before analysis.

IV.A3.3 Results and discussions

IV.A3.3.1 Chemical composition and P fractionation

Analytical results for SS and sludge samples are gathered in Table 1. The mineralization of SS organic matter into sludge material was shown by the decrease in organic content as discussed in a previously published article (Kim et al., 2013). Total phosphorus content was found to be 3.2 and 5.9 % (as P_2O_5) in SS and sludge respectively, corresponding to 14.0 and 25.7 g of P per kg of dry matter (DM), The strong increase in P content from SS to sludge was explained as one of the consequences of the mineralization of the SS organic matter which resulted in a relative concentration of the sequestered forms of phosphorus. The amplitude of the phenomenon indicated that the proportion of the input flow of phosphorus that was sequestered in time within the sludge layer was much higher than that of the other constituents of the suspended solids. Therefore, P total content would be expected to increase within the sludge material over the years of operation of the plant, making the sludge increasingly valuable for land application.

The results of P fractionation analyses given in Figure 1 revealed however that the major part of phosphorus was indeed extractible according to Golterman's method since only 0.7% and 0.4% of total P remained in the residual fraction from SS and sludge respectively. This observation therefore suggested that the conditions prevailing in practice within the sludge layer were much less aggressive with regards to phosphorus extraction than those used in the fractionation protocol used.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Table 1] Chemical composition of suspended solids (SS) and sludge materials (all data are expressed with respect to dry matter)

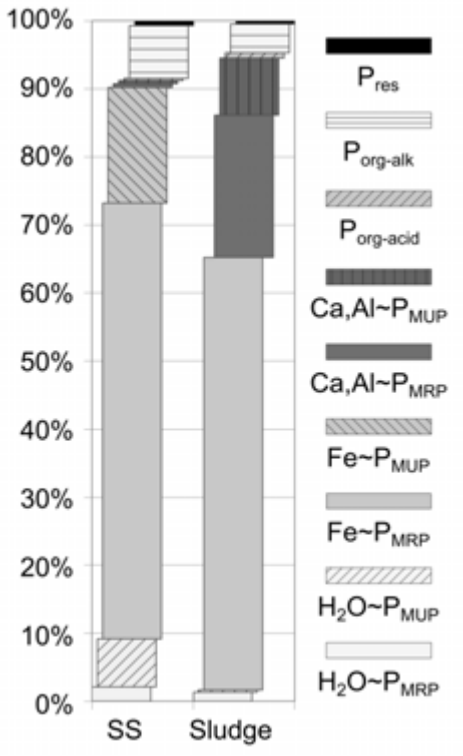
		SS	Sludge
SiO_2	% w/w	2.4	19.1
Al_2O_3	% w/w	0.6	5.8
Fe_2O_3	% w/w	2.5	5.4
MgO	% w/w	0.3	0.6
CaO	% w/w	4.6	6.4
Na_2O	% w/w	2.1	0.2
K_2O	% w/w	0.5	0.7
TiO_2	% w/w	0.1	0.4
P_2O_5	% w/w	3.2	5.9
LOI†	% w/w	84.9	55.8
C_{Tot}	g kg^{-1}	358.3	260.0
N_{Tot}	g kg^{-1}	50.8	30.3
S_{Tot}	g kg^{-1}	3.1	6.7

† Loss on ignition

Figure 1 also shows that in the suspended solids, phosphorus was predominantly bound to iron since Fe~P species accounted for 82.4% of total P. The significant proportion of MUP (17.2%) in this fraction indicated that $FeCl_3$ reacted not only with dissolved orthophosphate but also with organic compounds containing phosphorus. Water extractible fraction (H_2O~P, 9.4% of total P) was observed in second highest proportion in SS. This relatively labile fraction was mainly composed of colloidal organic P species (MUP) rather than inorganic orthophosphates (MRP). A fairly high proportion of alkali soluble organic P was also observed ($P_{org\text{-}alk}$; 7.9% of total P), whereas Ca,Al~P species and acid-soluble organic P species were observed in much smaller proportions.

Regarding the sludge, Fe~P species were also predominant (60.9% of total P) but to a smaller extent than in the SS. Unlike SS, this fraction in sludge was entirely composed of MRP forms, suggesting that the organic P species (MUP) associated to Fe in SS were transformed into MRP or other P forms over time, probably via the mineralization of organic matter. In addition, Ca,Al~P species were found at a much higher proportion in sludge material (28.0% of total P) than in SS (1%), suggesting the formation of calcium phosphates over time. Water extractible fraction was significantly present but at lower proportions in sludge than SS (1.5% of total P), indicating the decrease of easily available P fraction in sludge. Acid soluble organic P species remained in small proportion within the sludge (0.8% of total P) while $P_{org\text{-}alk}$ fraction (4.0% of total P) was decreased in sludge compare to SS. This non proportional evolution of $P_{org\text{-}acid}$ versus $P_{org\text{-}alk}$ fractions indirectly indicated changes in the nature of organic matters during aging.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



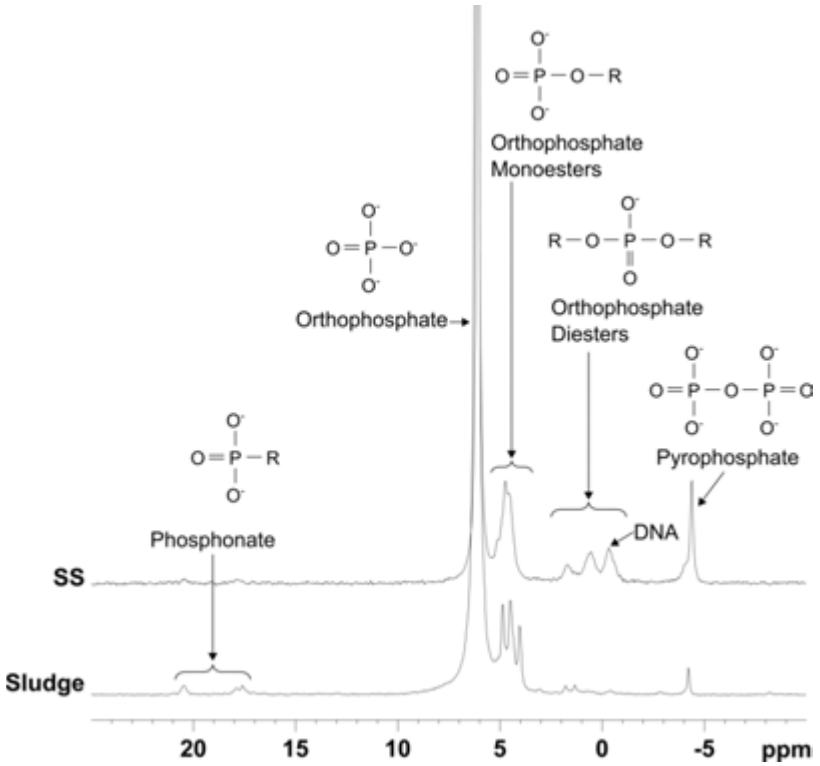
[Figure 1] **P fractionation by sequential extractions of suspended solids (SS) and sludge samples; Results are expressed as mass % of total P contents; Molybdate reactive phosphorus (P_{MRP}); Molybdate unreactive phosphorus (P_{MUP}) calculated as the difference between P_{Tot} (determined by ICP-AES) and P_{MRP} for each extract.**

IV.A3.3.2 Organic P speciation by solution ^{31}P NMR spectroscopy

^{31}P NMR spectra of NaOH-EDTA extracts are shown in Figure 2 and the concentrations of different P compound classes determined by ^{31}P NMR in each sample are given in Table 2. Literature data were used for peak assignments as follows: peaks between 21 and 17 were assigned to phosphonates (Cade-Menun, 2005), peaks between 5.3 and 6.6 ppm to orthophosphate (Newman and Tate, 1980; Cade-Menun, 2005), between 3 and 5 ppm to orthophosphate monoesters (Newman and Tate, 1980), between -1 and 2.5 ppm to orthophosphate diesters (Makarov et al., 2002) and between -4.5 and -3.5 ppm to pyrophosphate (Turner et al., 2003). Polyphosphates, usually found around -19 ppm (Turner et al., 2003), were not observed in any spectrum.

For both SS and sludge samples, the highest proportion of extracted P was orthophosphate (78.8% and 91.9% of total extracted P, respectively), thereby confirming the order of magnitude obtained by P fractionation. Table 2 and Figure 2 show that monoesters were the predominant forms of organic P species (15.4% and 5.7% of total extracted P, respectively), followed by diesters (12.3% and 0.8% of total extracted P, respectively). A higher proportion of pyrophosphate (9.2% of total extracted P) was observed in suspended solids as compared to sludge (0.6% of total extracted P). SS were also found to contain higher proportions of orthophosphate monoesters, diesters and pyrophosphates than sludge, while phosphonates fraction was slightly smaller in SS than sludge.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 2] **^{31}P NMR spectra of NaOH-EDTA extracts of suspended solids (SS) and sludge samples.**

The decrease of pyrophosphates contents from SS to sludge could be explained by their enzymatic hydrolysis into orthophosphate during the mineralization process (Cordon et al. 1985; Dai et al., 1996; Kulaev and Vagabov 1983; McDowell et al., 2005; 2006). Phosphonates were not detected in SS but observed at about 1% of extracted P in sludge sample. According to Tate and Newman (1982), phosphonates accumulation can be observed in soils under wet and cold conditions which reduce microbial activities. Since the analyzed sludge sample was taken from an 8-year old surface deposit layer, it may be therefore expected that phosphonate accumulation could occur during each winter.

[Table 2] **Concentrations and relative proportions (g kg^{-1} and % of total extracted P respectively) of different P compound classes determined by ^{31}P NMR.**

	P extraction	P_{Ortho}	P_{Pyro}	$P_{Ortho\text{-}mono}$	$P_{Ortho\text{-}di}$	$P_{Phosphonate}$	di/mono
	%	g kg^{-1} (%)	g kg^{-1} (%)	g kg^{-1} (%)	g kg^{-1} (%)	g kg^{-1} (%)	
SS	95.9	9.19 (64.7)	1.07 (7.5)	2.19 (15.4)	1.75 (12.3)	-†	0.80
Sludge	92.9	22.24 (91.9)	0.15 (0.6)	1.38 (5.7)	0.19 (0.8)	0.24 (1.0)	0.14

† Undetected

A strong decrease of the ratio between orthophosphate diesters and monoesters was observed from SS to sludge, suggesting a stronger degradation rate of diesters and confirming the qualitative evolution of organic matters as discussed above. This observation seems logical since diesters are generally considered as more easily bioavailable than monoesters which are

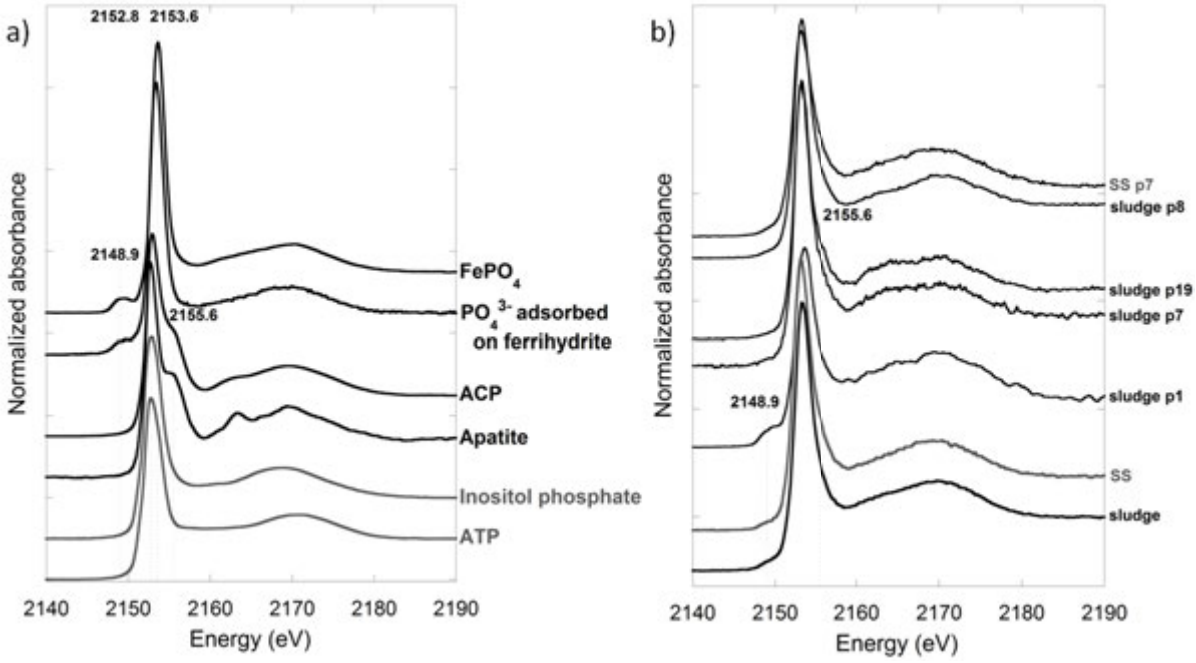
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

protected by sorption to soil organic matters, clays or sesquioxydes in soil (Tate, 1984; Stewart and Tiessen, 1987; McDowell and Stewart, 2006).

IV.A3.3.3 Inorganic P speciation by XRF and XANES

IV.A3.3.3.1 XANES spectra of phosphorous and iron references

Most of the references were analyzed specifically in this study and their spectra are displayed in Figure 3-a. Additional references spectra were obtained from the literature (Franke and Hormes, 1995; Beauchemin et al., 2003; Sato et al., 2005; Shober et al., 2006; Toor et al., 2006; Ajiboye et al., 2008; Kruse et Leinweber, 2008; Eveborn et al., 2009; Hesterberg et al., 2010; Ingall et al., 2011; Kar et al., 2012; Peak et al., 2012; Giguet-Covex et al., 2013; Hashimoto and Watanabe, 2014; Noack et al., 2014).



[Figure 3] a) Phosphorus K-edge XANES spectra of six reference compounds: ATP (Adenosine Tri-Phosphate), Inositol phosphate, hydroxyapatite, ACP (amorphous calcium phosphate), phosphate adsorbed onto ferrihydrite and $FePO_4$. b) Phosphorus K-edge XANES spectra of the sludge and SS, collected using an unfocused beam (bottom) and using a µ-beam (top).

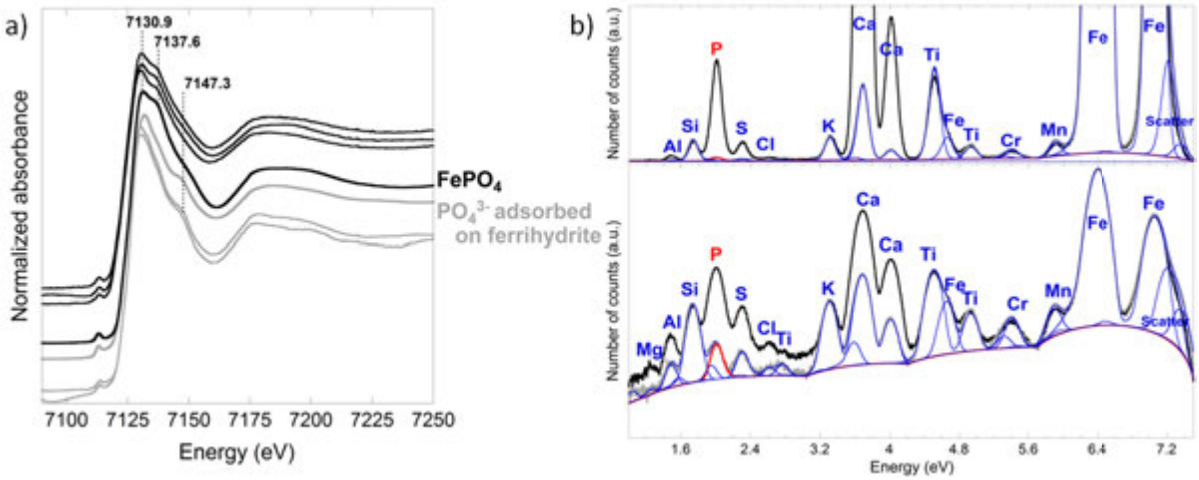
Figure 3 shows that the energy position of the white line of P K-edge XANES spectra of the reference species did not vary by more than 1 eV. Specific features of the XANES spectra (the presence, the shape and position of the pre-edge, the presence and position of shoulder and oscillations after the edge) allowed the identification of the species. More specifically, the presence of a post-edge shoulder and oscillations at 2163.2 and 2169.4 eV, respectively, was taken as characteristic of the apatitic species or of phosphates adsorbed onto calcite (Giguet-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Covex et al., 2013). The amplitude of these features increased with the degree of crystallinity of the mineral as illustrated by the comparison between apatite and ACP. It also varied with the number of phosphates groups and the level of hydration (Eveborn et al. 2009). The presence of a pre-edge around 2149.5 eV, was assigned to the presence of phosphates-Fe^{III} bonds (Khare at al. 2007). As a result, $FePO_4$ spectrum was akin to those of phosphates adsorbed on iron oxides and to hydroxides spectra (comparison between $FePO_4$, and phosphates adsorbed on ferrihydrite in Figure 3-a). The spectra of phosphates adsorbed onto oxi-hydroxydes such as goethite was distinguished from these two species with the presence of an additional oscillation around 2170 eV (Giguet-Covex et al., 2013).

IV.A3.3.3.2 Phosphorous XANES spectra of SS and sludge

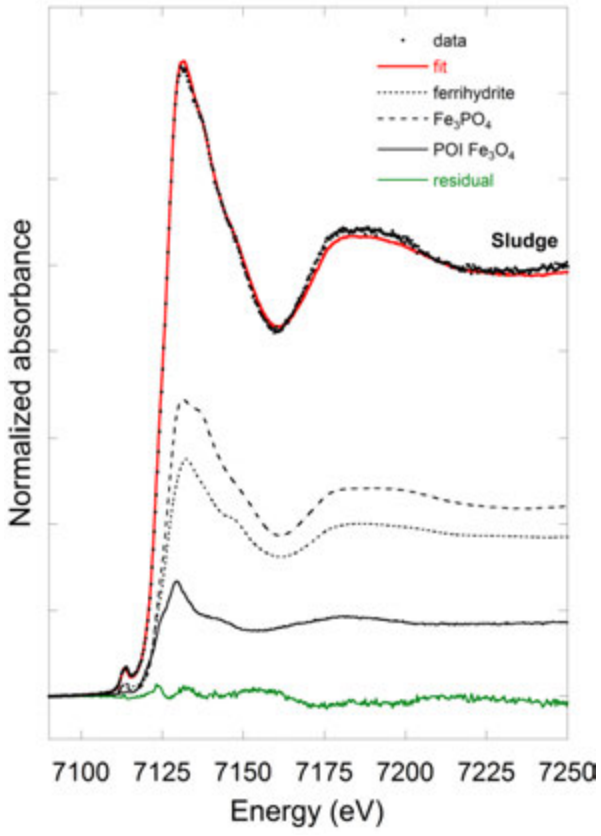
The spectra collected on SS and sludge pellets were found very similar to each other (Figure 3-b). The concomitant presence of a pre-edge and of an enlargement of the white line around 2155.5 eV attested for the contribution of Fe^{III}-species (structural Fe^{III} in a phosphate mineral or phosphate adsorbed on iron oxide) and of minerals from apatite group, respectively. Spectra collected with the µ-beam on high P content Points of Interest (POIs), selected from µ-XRF maps, confirmed the presence of Fe^{III}-species (see sludge p1 spectrum in Figure 3-b). The other spectra showed a slightly pronounced shoulder after the white line and oscillation around 2163 eV (sludge p7 and p9 spectra) or no shoulder nor oscillation but an enlargement of the white line in comparison to organic species (sludge p8 an SS p7 spectra). These spectra were close in shape to ACP but the shoulder and oscillations were less pronounced. They could correspond to an ACP even less crystallized than the reference synthesized in this study. Orthophosphate adsorbed on $CaCO_3$ can be also considered but probably in a minor proportion. No spectrum of organic P forms was collected using the µ-beam.



[Figure 4] **a) Iron K-edge XANES spectra of $FePO_4$ (bold black line) and phosphates adsorbed on ferrihydrite (bold gray line) compared with µ-XANES spectra of sludge sample. b) µ-XRF spectra of two POIs (black and gray XRF spectra were collected at the same POIs than one of the black and gray XANES from a), respectively. Blue (and red for P element) curves correspond to the fit of the gray spectrum using PYMCA software.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

The discrimination, from spectra collected on natural samples at P K-edge, between $FePO_4$ and phosphates adsorbed onto iron ferrihydrite, remained difficult. Nevertheless, their XANES spectra at Fe K-edge evidenced distinct features for phosphates adsorbed on ferrihydrite and for $FePO_4$ (Figure 4-a), with an additional shoulder at 7153.3 eV for $FePO_4$ in comparison to phosphates adsorbed onto ferrihydrite, and an additional shoulder at 7164.2 for ferrihydrite in comparison with $FePO_4$. Comparison with ferrihydrite spectra from literature (Manceau and Gates, 1997) showed that the adsorption of phosphates on ferrihydrite did not significantly modify the shape of the XANES spectra, in comparison to pure ferrihydrite. Two types of µ-XANES spectra were mainly collected on POIs selected from µ-XRF maps at Fe K-edge of sludge samples. The first set of spectra, (in black in Figure 4-a) was close to $FePO_4$ spectrum and the second set (in grey in Figure 4-a) close to ferrihydrite. The POIs with spectrum close to $FePO_4$ appeared as the most abundant Fe-bearing species in the sample and systematically evidenced a correlation between Fe and P on the µ-XRF maps. The POIs with spectrum close to ferrihydrite were found in marginal amounts and did not show the presence of P or very small amount. The comparison of XRF spectra of the two types of POIs strongly underlined the variation of P amount (Figure 4-b). An additional type of spectrum was also collected in one Fe-rich POI and corresponded probably to magnetite (Fe_3O_4). The spectrum collected with an unfocused beam on sludge sample was well-fitted by a linear combination of $FePO_4$, ferrihydrite and the spectrum attributed to magnetite (with respective contribution of 45, 38 and 17 %, see Figure 5). These XANES analyses evidenced that P was mainly associated to Fe in $FePO_4$ minerals. Ferrihydrite was present but in a lower amount and without or very low amount of adsorbed phosphate.



[Figure 5] **Iron K-edge XANES spectra of the sludge (black points) and corresponding LCF (red line) with ferrihydrite, $FePO_4$ and the spectrum attributed to Fe_3O_4 (black lines).**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV.A3.3.4 Estimated effects of aging on phosphorus species

Although SS and sludge samples were mostly organic, phosphorus was found to be mainly under inorganic forms, with the predominance of ferric phosphate and other phosphorus species adsorbed onto FeOOH as a consequence of the addition of $FeCl_3$ to flocculate phosphates. The aging process must therefore be considered with respect to both mineral and organic forms of phosphorus.

Under the well aerated conditions prevailing at the surface of the filters, the most readily biodegradable fraction of organic matter initially present in the SS was mineralized into CO_2 and H_2O mostly. This phenomenon induced a relative increase of P content in the sludge and a redistribution of phosphorus species. Thus, the presence of apatitic phosphorus was observed by XANES in sludge samples and not in the SS, while the proportions of (i) easily extractible, (ii) iron-bound and (iii) organic phosphorus were smaller in sludge than in suspended solids. [**] In parallel, the fraction more resistant to biodegradation was not mineralized but instead probably involved in the formation of more complex fulvic- and humic structures. The qualitative changes in the nature of organic matter induced the redistribution of phosphorus between acid-extractible and alkaline-extractible fractions, as also shown by the shift from diesters to monoesters observed by solution ^{31}P NMR.

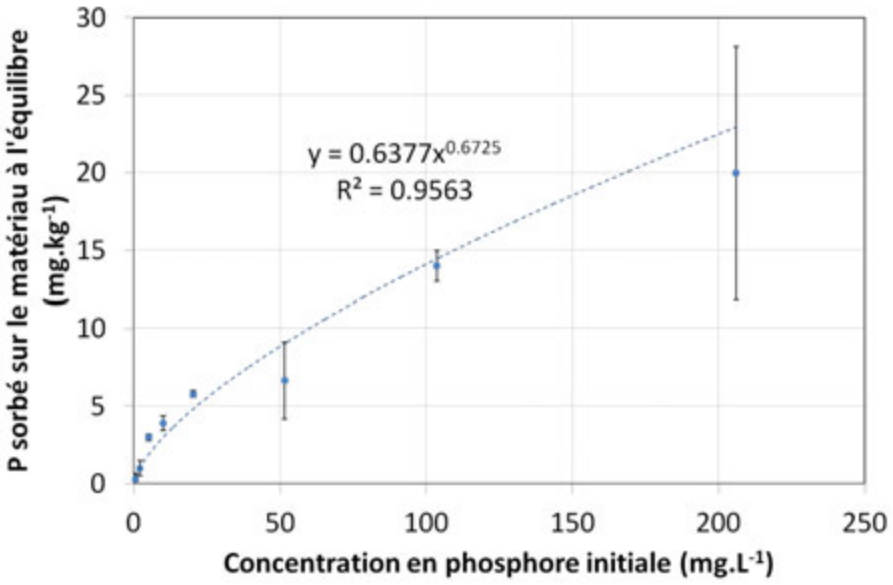
Acknowledgment

The authors are grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche) for funding this research. They also would like to thank ID21 beam line staff for granting in-house beam time and David Lebouil and Nathalie Dumont of LGCIE for chemical analysis (ICP-AES).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A retenir

La Fig. IV.1 montre que la capacité d'adsorption maximale des graviers constituant le milieu filtrant du premier filtre de la station de Vercia est d'environ 25 mg $P.kg^{-1}$ soit 0,025 g $P.kg^{-1}$ de gravier. Cette valeur est très faible par rapport aux celles des autres matériaux tels que les calcaires (0,25 à 0,3 g $P.kg^{-1}$; Johansson, 1999), les bauxites (0,355 à 0,612 g $P.kg^{-1}$; Drizo et al., 1999), ou encore certains sables (0,04 à 0,97 g $P.kg^{-1}$; Del Bubba et al., 2003). De plus, les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des graviers broyés (granulométrie < 1 mm), ce qui majore la surface spécifique des graviers et en conséquence leur capacité d'adsorption. On peut donc conclure que l'adsorption du phosphore sur les matériaux filtrants est un processus marginal de rétention du phosphore dans le procédé.



[Figure IV.1] Modélisation de l'isotherme d'adsorption du phosphore sur les matériaux filtrants (graviers) selon l'isotherme de Freundlich.

En revanche, le tableau IV.1 (page 88) montre que les boues accumulées en surface du 1er étage constituent le réservoir principal de phosphore. La quantité de phosphore pouvant être adsorbée sur les matériaux filtrants est minime par rapport à celle stockée dans les boues. On constate une légère migration du phosphore au sein du premier filtre à partir de la couche de boues puisqu'on trouve dans le milieu filtrant des teneurs en phosphore supérieures aux maxima d'adsorption. Une légère rétention est donc possible en surface du 2ème étage de filtre.

Les MES présentes dans l'effluent alimentant le 1er étage de filtre et les boues de surface sont majoritairement composées de matière organique (78% et 59% respectivement). Les principales fractions minérales mises en évidence sont le quartz dans les MES et la calcite dans les boues. Après élimination de la matière organique, des espèces cristallisées de phosphates liées au calcium et/ou au fer ont pu être mis en évidence par DRX. La spectrométrie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

infrarouge (FTIR) a montré que la typologie de la MO des boues était très similaire à celles d'autres boues de stations de traitement d'eaux usées domestiques réalisant une déphosphatation par $FeCl_3$. Par ailleurs les différences observées entre les MES et les boues, en termes notamment de quantité de matière organique ou de calcite, ont permis de mettre en évidence la minéralisation des dépôts au cours du temps.

Dans les MES les analyses effectuées montrent que les phosphates sont liés aux espèces du fer ou à des composés organiques principalement, et très peu aux espèces apatitiques. Dans les boues, les phosphates sont toujours liés au fer et aux phases organiques mais les formes liées au calcium sont présentes en proportion plus importante. Les phosphores organiques, tels que les monoesters et diesters d'orthophosphates, diminuent en même temps que la minéralisation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre V]

Influence du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur le comportement à la lixiviation des boues de surface

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Les études précédentes ont montré que les boues accumulées en surface du 1er étage de filtre du procédé Azoé-NP® constituent un stock important de phosphore. Dans le temps ou en cas de dysfonctionnement opératoire, on peut donc penser que ce réservoir de phosphore est potentiellement mobilisable et pourrait donc quitter le système vers les milieux naturels récepteurs. Le comportement à la lixiviation des boues sous différentes conditions physico-chimiques a donc été étudié au laboratoire.

L'influence du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur la mobilisation du phosphore a été étudiée en utilisant une méthode de lixiviations successives en milieu agité avec renouvellement quotidien de la solution de lixiviation. L'objectif était d'étudier le comportement des boues vis-à-vis des conditions extrêmes. Des lixiviations acides alcalines ou réductrices ont donc été réalisées. Chaque lixiviation dure au moins 24h à température ambiante à un ratio liquide / solide (L/S) de 10 mL / g de matières sèches de boues

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Article IV] Kim B., Gautier M., Simidoff A., Michel P. and Gourdon R., Effects of pH and redox potential on phosphorus mobilization from surface deposit layer in a vertical flow constructed wetland.

Soumission prévue décembre 2014

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Article 4

Effects of pH and redox potential on the release of phosphorus captured within the sludge deposit at the surface of a vertical flow constructed wetland

Boram Kim[a,b], Mathieu Gautier[a,*], Arnaud Simidoff[a], Corinne Sanglar[c], Vincent Chatain[a], Philippe Michel[b] and Rémy Gourdon[a]

[a] University of Lyon, INSA of Lyon, LGCIE, DEEP Team, 20 av. A. Einstein, F-69621 Villeurbanne cedex, France

[b] SCIRPE, Society of design and production engineering for wastewater purification, 5 Allée Alban Vistel, F-69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France

[c] ISA, Institut des Sciences Analytiques, 5 rue de la Doua, F 69100 Villeurbanne, France

Abstract

This study investigated phosphorus retention in a system combining a trickling filter pretreatment followed by FeCl3 injection and successive stages of partly-saturated Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCW). VFCW is an efficient process, but its performance in phosphorus retention is still questioned on the medium and long terms. In the process studied here, dissolved phosphates are coagulated by injection of $FeCl_3$ and the flocs thus formed progressively accumulate as sludge on the surface of the VFCW. The objectives of the present study were to characterize the retention of phosphorus by the sludge material and investigate the influence of extreme conditions of pH and redox potential on its potential release. The work was conducted on a representative sludge sample taken from a plant in operation for 8 years. Successive leaching tests on the sludge material showed a relatively good pH buffering capacity and a limited effect of pH and Eh on phosphorus leaching. Only extreme conditions (pH and very low redox levels lead to a significant phosphorus release from the sludge.

Keywords

Deposit layer; sludge; Constructed wetland; Phosphorus release; Leaching; pH; Redox

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

V.A4.1 Introduction

Phosphorus release into surface water is a major environmental issue, on the one hand due to the associated risks of eutrophication and on the other hand because its release contributes to the depletion of natural resources (Cordell et al., 2009) whereas P is a valuable element for the production of fertilizers. Domestic wastewaters constitute a significant potential source of phosphorus release into the environment. The origins of phosphorus environmental dispersion include human metabolism and detergents (respectively estimated around 1 2 g and 1 g of P per person and per day). Phosphorus treatment from domestic wastewaters has therefore received increasing attention in the recent years.

Constructed wetlands treatment has proven to be well adapted for various types of wastewater (Vymazal et al., 2009). Vertical-flow constructed wetland (VFCW) processes show good efficiencies in the treatment of carbon and nitrogen in wastewaters from small communities. As for phosphorus removal, different alternatives are possible. In the system studied here (AZOE-NP®, patent EP1857419A1; WO2012150296), dissolved phosphates are precipitated by injection of $FeCl_3$ before the effluent is percolated through the VFCW. The precipitates thus formed, mixed with the suspended solids already present in the wastewaters, thereby progressively accumulate as a sludge deposit layer at the surface of the VFCW.

Over the years of operation of the VFCW and afterwards (in case the sludge deposits are spread onto soils after their extraction from the filter), the sludge layer may undergo various bio-physicochemical changes depending on the environmental conditions (pH, Eh, etc.). Indeed, pH and Eh are known to influence the dynamics of trace metals and / or organic matter (Grybos et al., 2009; Blossfeld et al., 2010) and also phosphorus (Castaldi et al., 2009; Maine et al., 1992).

Constructed wetlands can receive not only domestic wastewaters but also industrial wastewaters such as winery effluents which pH is relatively acidic (Masi et al., 2002; Shepherd et al., 2001) or brewery effluents which pH is rather alkaline (Fillaudeau et al., 2006). Constructed wetlands may also be exposed to acidic rainfalls with pH reported to range from 4.4 to 5.7 in eastern France (Sanusi et al., 1996) and even as low as 2.89 in some parts of China (Du et al., 2014). Finally, temporary ill-functioning of the system resulting in the flooding of the filters may install reductive conditions within the sludge layer.

The objectives of the present study were to (i) investigate the influence of extreme conditions of pH and redox on phosphorus release into water and (ii) characterize sludge material with a focus on phosphorus distribution and speciation.

V.A4.2 Materials and Methods

V.A4.2.1 Origin and composition of sludge samples

Sludge samples were taken from the surface deposit layer of a full-scale AZOE-NP® plant located in Vercia (Jura, France) in operation for 8 years at the time sampling was done. It was designed to treat on a regular basis domestic wastewaters from the Vercia township, but

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

also to receive winery effluents in autumn. Its maximum capacity corresponds to 1,100 people equivalent (PE) and previous studies reported its good performance (Kim et al., 2014a; 2014b). The average depth of sludge layer accumulated on the first VFCW stage of this plant since its implantation was around 16 cm, corresponding to a rate of accumulation of about 2 cm per year.

Primary sampling operations were conducted using a power shovel to extract the entire depth of the deposit layer from various spots of the surface of the first filter. The samples were then treated manually to sort out rhizomes and coarse fractions (gravels), and subsequently mixed by quartering before being transported to the laboratory. There, an aliquot fraction was spread in a few-cm thick layer, dried at 35°C and then manually crushed to a particle size below 1 mm. The crushed dry materials were then stored at 4°C until the beginning of experiments and analyses. According to the elemental analysis results of this sludge, total contents of P, Fe, Ca, Al and Mn were found to be 5.90, 5.40, 6.35, 5.78 and 0.04% w/w of dry matter, respectively. For further information, similar sludge were characterized by Kim et al. (2013, 2014c).

V.A4.2.2 Experimental leaching protocol and leachates analyses

The influence of pH and redox potential (Eh) on the solubilization of phosphorus from the sludge was investigated following a sequential leaching protocol. Ten g of dry sludge and 100 mL of leachant were mixed in a 250 mL centrifuge tube (polypropylene copolymer, Nalgene®). The following aqueous leachants were used.

- [Blank]: deionized water considered as reference conditions,
- [Acidic]: 0.01 M hydrochloric acid aqueous solution,
- [Alkaline]: 0.01 M sodium hydroxide aqueous solution,
- [Reduced]: 0.05 M sodium ascorbate aqueous solution.

Blanks and assays were all made in triplicates. The tubes were closed with a screw cap and placed on a rotary shaker at 9 rpm at a temperature of 16 ± 5°C. After 24 h, the tubes were rested for 5-10 minutes to allow settling of the suspensions before measurement of redox potential (Radiometer Analytical MC3051Pt combination metal electrode; Ag/AgCl reference, HACH), pH (electrode Sentix®; WTW) and temperature. The tubes were then centrifuged at 9000 rpm (ca 13000 g) for 20 min. The supernatants were collected using disposable syringes, filtered through 0.45 µm Sartorius Minisart filters and stored at 4°C before analyses. Each tube was filled again with fresh leachant to compensate the volume of supernatant extracted, and a new sequence was started. A total of 27 successive leaching sequences were performed. At the end of the experiment, sludge material was collected from each tube, freeze-dried, finely grinded and stored at 4°C until being analyzed.

Each collected supernatant was analyzed for determination of dissolved molybdate reactive phosphorus concentration (MRP, mostly orthophosphates) according to the blue-molybdate method (Murphy and Riley, 1962) using a ShimadzuUV-2450 spectrophotometer. For the other analyses, supernatants of 3 replicates were mixed except if phosphorus concentrations revealed particular samples. Total concentrations of dissolved aluminum (Al), calcium (Ca), iron (Fe) and manganese (Mn) were determined by ICP OES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

V.A4.2.3 Sequential phosphorus fractionation

The fractionation protocol proposed by Golterman (1996) was followed.

Two aliquots of the sludge sample were extracted at a solid to solution ratio of 1g/100mL according to the following steps:

- one extraction of 2h with deionized water,

- 4 extractions of 2h with 0.05 M Ca EDTA + 1 % of Na dithionite; (pH around 7.5),

- 2 extractions of 16h with 0.1 M Na EDTA (pH 4.5),

- 1 extraction of 30min with 0.25 M H_2SO_4,

- 1 extraction of 30min with 1 M NaOH at 90 °C,

P extracted at each step was respectively considered to be associated to the following pools: water soluble phosphate (H_2O~P), iron bound phosphate (Fe~P), calcium bound phosphate (Ca~P), acid soluble organic phosphate (ASOP, $P_{org\text{-}acid}$) and alkali soluble organic phosphate ($P_{org\text{-}alk}$).

All extractions were carried out under continuous rotary shaking. Following extraction, each suspension was centrifuged at 4000 rpm (ca 3400 g) for 15 min then an aliquot fraction of the supernatant was analysed for dissolved MRP and total P determination. Total P concentration was measured by ICP-AES (Ultima 2; Horiba JobinYvon SAS). The difference between total P and MRP was referred to as molybdate unreactive phosphorus (MUP) which could include complex inorganic P forms, non-hydrolysed organic P and colloidal P (Haygarth and Sharpley, 2000; Cade-Menun and Liu, 2014). All analyses were duplicated.

V.A4.2.4 Solution ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy

Solution ^{31}P NMR was used to seek information about the organic phosphorus species (Liu et al., 2014). Phosphorus was firstly extracted from the sludge material by mixing samples of freeze-dried sludge in a solution containing 0.25 M NaOH and 50 mM Na_2EDTA. Mixing was conducted for 16h at room temperature with a solid/liquid ratio of 1g/20mL. After centrifugation at 4000 rpm (ca 3400 g) for 15min, the supernatants were filtered (0.45 µm; Sartorius Minisart). Each extract was then divided into two aliquots. The first one was used for determination of total P concentration and the other aliquot was freeze-dried and subsequently homogenized by manual grinding to a fine powder.

For sample preparation, 100 mg of each freeze-dried sample were dissolved into 900 µL of NaOH/EDTA solution and 100 µL of D_2O. ^{31}P NMR spectra were recorded at 30°C using a BrukerAvance III HD 400 MHz spectrometer equipped with a 5-mm QNP probe with z gradients and operated at 161.972 MHz. Experiments were recorded using 4.33 µs pulse (60°), a delay time of 2s, an acquisition time of 0.255s and a number of scans of 4096. Data were processed using the 5 Hz line broadening. Chemical shifts were indirectly reference to H_3PO_4 solution (at δ = 0 ppm).

As paramagnetic ions could interfere with subsequent solution ^{31}P NMR spectroscopy, a treatment of NaOH–EDTA extracts with a cation-exchange resin was performed

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

on concerned sample (Turner, 2008). The Chelex-100 cation exchange resin (50–100 mesh; Sigma-Aldrich) which correspond to a styrene divinyl benzene copolymer with a high affinity for divalent cations (at pH > 4; especially transition metals such as iron and manganese), was chosen for this treatment. NaOH–EDTA extracts containing high concentration of paramagnetic ions were shaken with Chelex resin (1:20 solid to solution ratio) for 1h then proceeded as described above.

V.A4.3 Results and Discussion

V.A4.3.1 Evolution of pH and Eh according to the nature of the leachant

Figure 1 (a) shows the evolutions of pH and redox potential (Eh) along the successive leaching sequences. For deionized water series (DW, blank), almost no variations of pH (6.6 ± 0.1) and Eh (416 ± 36 mV/SHE) were observed. With hydrochloric acid (A), the highest levels of Eh were recorded (518 ± 78 mV/SHE). The pH decreased only slightly over the first 10 sequences (from 6.2 to 5.8), revealing the buffer capacity of the sludge, and then dropped to 3.6 in the rest of the experiment. With sodium hydroxide (B), pH started to rise from the very beginning of the experiment (pH 7.3) up to 11.7 at the end of the experiment. Eh values (272 ± 66 mV/SHE) were significantly lower than observed in blank and under acidic conditions. With sodium ascorbate (reducing conditions), pH variations were small (5.8 ± 0.2) along the experiment as observed in the blank (deionized water). The recorded levels of Eh (-176 ± 113 mV/SHE) were the lowest observed, revealing the installation of anoxic to anaerobic conditions.

V.A4.3.2 Cumulated releases of monitored elements

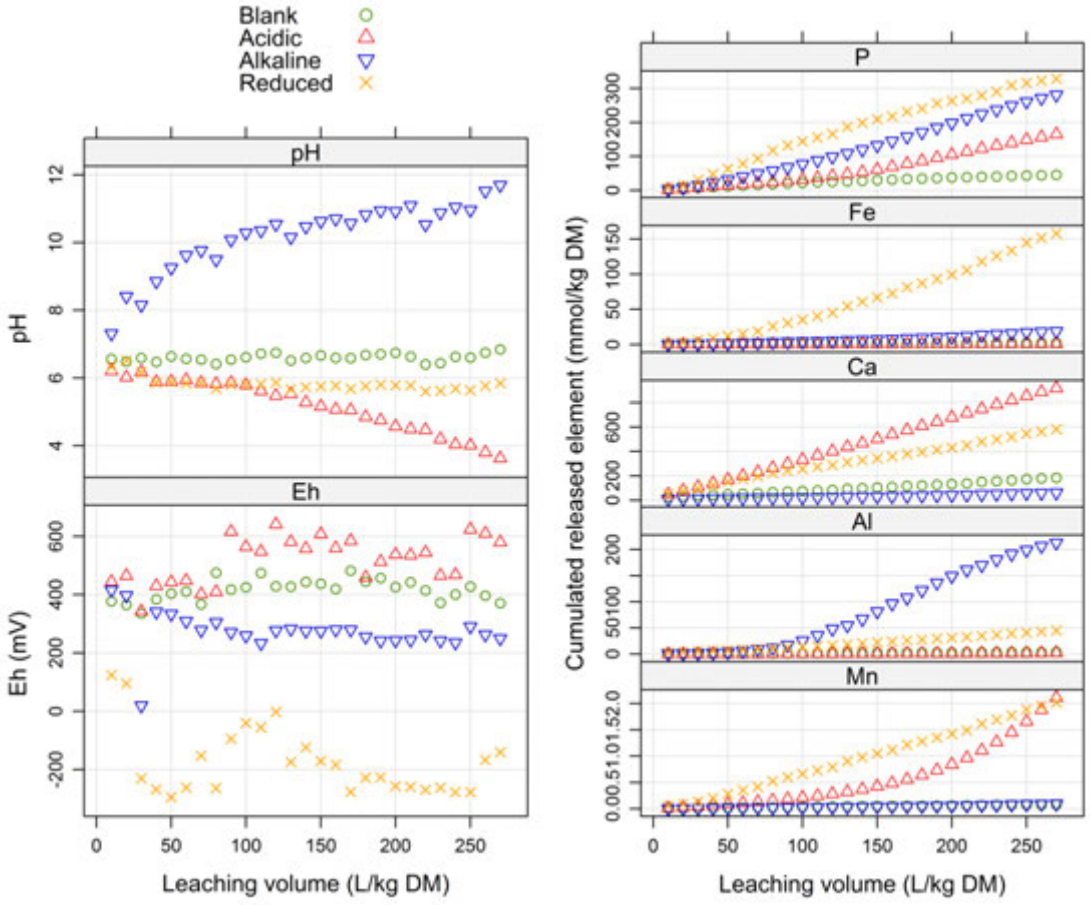
Figure 1 (b) and Table 1 show the cumulated amounts of released elements (P, Fe, Ca, Al and Mn) expressed as mmol of each element per kg of dry matter (DM) of sludge samples. Over the whole experiment, a cumulated volume of 2700 mL of leachate was collected for each condition tested (i.e. 270 L kg^{-1} of dry matter of sludge).

The solubilization of phosphorus from sludge was found to be very low in the blank, not exceeding 5.5% of the total P content at the end of the 27 successive leaching sequences. Over the whole experiment, released P amounts were slightly higher under alkaline conditions (34% of total P content) than under acidic condition (20% of total P content). Leaching under reduced conditions extracted the highest amount of P, indicating that the redox potential had a stronger influence on P release than pH within the ranges studied here.

Regarding iron, the highest release was also observed under reduced condition (23% of total Fe content of the sludge). Under blank condition, only a very small quantity of iron was extracted (0.4% of total Fe content). Iron was almost not extracted under acidic condition in the range tested in this study. Under alkaline conditions, the release of iron was higher (2.8% of total Fe content) than in the blank and under acidic conditions. This observation could be partly

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

explained by the redox potential which was slightly lower under alkaline conditions as compared to blank and acidic conditions.



[Figure 1] **(a) Evolution of pH and redox potential [Eh] and (b) Cumulated release of selected elements along the successive leaching test under blank (deionized water), acidic (hydrochloric acid), alkaline (sodium hydroxide) and reduced (sodium ascorbate) conditions.**

On the other hand, calcium showed a different pattern of behaviour than iron. The highest amount of calcium was thus released under acidic conditions (81% of total Ca content of the sludge over the whole experiment) whereas only 5.4% of total Ca content was extracted alkaline condition. Under reduced and blank conditions, the release of Ca appeared fairly high (51% and 16% of total Ca content, respectively), which may be partly explained by the relative acidity of sodium ascorbate solution and deionized water.

Aluminum behaviour was also different from that of other elements. This element was not significantly extracted in the experiment except under alkaline conditions where 19% of total Al content of sludge was released. This observation revealed that aluminium release was not affected by redox potential in the range studied here. On the other hand, manganese release was fairly high under reduced (40% of total Mn content) and acidic (42% of total Mn content) conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Table 1] Cumulated amounts of different released elements after 27 times of successive leaching test under blank (deionized water), acidic (hydrochloric acid), alkaline (sodium hydroxide) and reduced (sodium ascorbate) conditions.

Element	Blank mmol.kg^{-1} (%)	Acidic mmol.kg^{-1} (%)	Alkaline mmol.kg^{-1} (%)	Reduced mmol.kg^{-1} (%)
P	45 (5.5)	165 (19.9)	281 (33.7)	329 (39.5)
Fe	2.5 (0.4)	0.8 (0.1)	19 (2.8)	158 (23.3)
Ca	184 (16.2)	919 (81.1)	61 (5.4)	582 (51.4)
Al	3.5 (0.3)	2.0 (0.2)	213 (18.8)	45 (4.0)
Mn	0.08 (1.5)	2.1 (41.8)	0.09 (1.8)	2.0 (40.0)

† Undetected

V.A4.3.3 Investigation of pH and Eh effects through the inter-correlation of the variables

Experimental data from the leaching experiments were treated though a principal components analysis (PCA) in the objective to estimate the possible correlations between the variables followed. Based on preliminary tests (results not shown), 7 variables were selected for the analysis, namely: pH, Eh, and the respective releases of P, Fe, Ca, Al and Mn expressed in mmol kg^{-1} DM of sludge for each leaching sequence. The results obtained showed that only the first two principal components had statistically significant Eigen values (> 1). These 2 axes accounted for 72.3% of the total variance even after the rotation of axes.

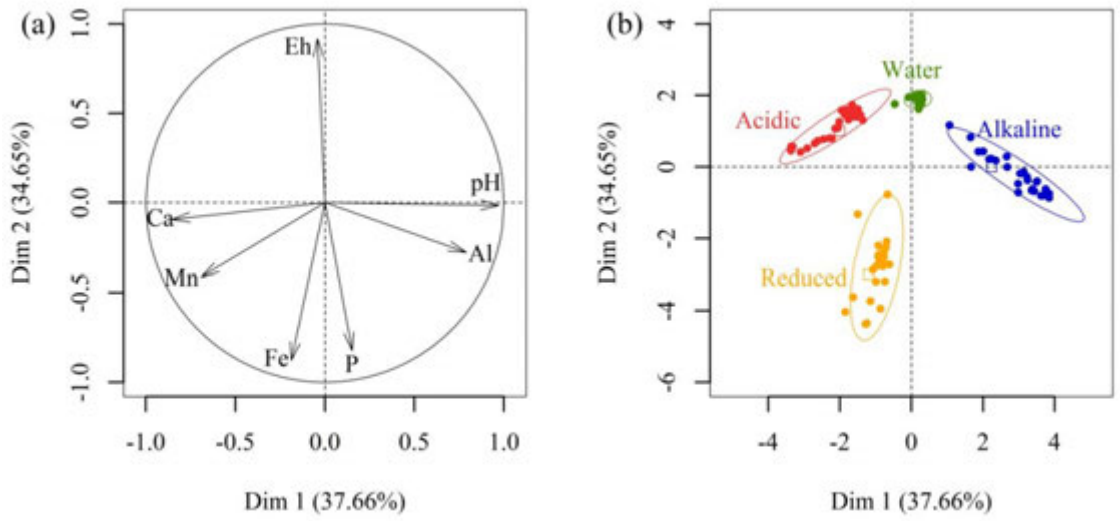
Figure 2 shows the position of the selected variables on the correlations circle (a) and a plot of individual data points (b) on the plane represented by the first two principal component axes. Figure 2 (a) shows that all variables were positioned close to the correlation circle, indicating that they were well represented by the principal components chosen.

First of all, it can be seen that the first component, accounting for 37.7% of the total variance, was correlated primarily with pH, Ca, Al and Mn. Al release was positively correlated with high pH values whereas Ca and Mn releases were rather correlated with acidic pH.

The second component, accounting for 34.7% of the variance, was correlated with Eh, Fe and P, suggesting that the decrease of redox potential (Eh) enhanced the release of Fe and P. The strong negative correlation between Eh and P release suggested the reduction of P-bearing ferric species as a significant mechanism of P release in the studied sludge.

The plot of individual data points (Figure 2, b) revealed the existence of 4 distinct groups of data, defined with respect to the nature of the leaching solution: deionized water [Blank], hydrochloric acid [Acidic], sodium hydroxide [Alkaline] and sodium ascorbate [Reduced]. In a logical manner, the “acidic” and “alkaline” data groups were mainly identified by their correlation with pH whereas the “reduced” data group was mainly governed by redox conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 2] **Plot of variables on the correlation circle (a) and PCA plot of individual data (b), illustrating different conditions of lixiviation (water, acidic, alkaline and reduced, resp.).**

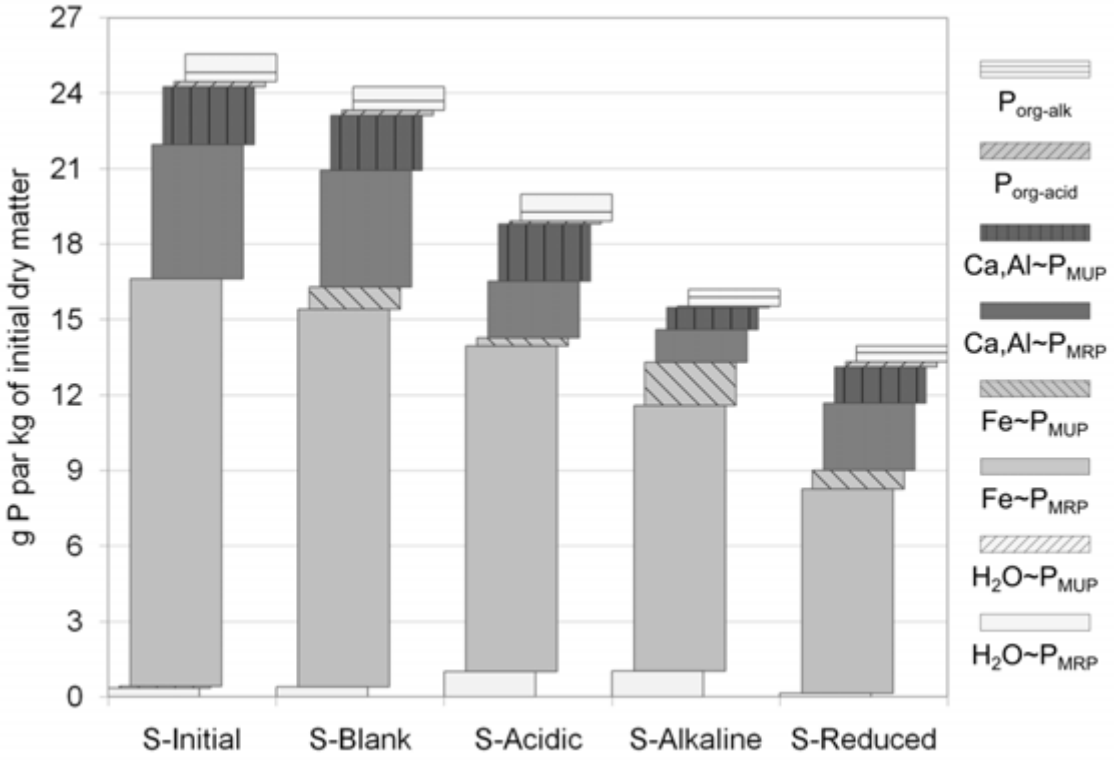
V.A4.3.3 Effect of leaching conditions on the forms of phosphorus in the sludge material

V.A4.3.3.1 P fractionation

Table 2 and Figure 3 show the respective amounts of the different phosphorus species as determined by sequential P extractions in the initial sludge sample and in the sludge material analysed at the completion of the 27 leaching sequences under the four conditions tested.

It can be observed firstly that Fe~P species were initially predominant forms of phosphorus in the sludge (60.9% of total P content). This fraction was entirely composed of MRP forms, suggesting that practically all phosphorus bound to iron was present under orthophosphate forms. The phosphorus species found in second highest proportion before leaching were analysed as Ca,Al~P fraction (MRP: 20.0%; MUP: 8.0% of total P). The significant proportion of MUP in this fraction suggested that Ca was bound not only to orthophosphates but also to organic P. Finally, water extractible fraction (H_2O~P; MRP: 1.3% and MUP: 0.2% of total P), acid soluble organic fraction ($P_{org\text{-}acid}$; 0.8% of total P) and alkali soluble organic P fraction ($P_{org\text{-}alk}$; 4.0% of total P) were analysed in small proportions in the sludge before leaching.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 3] **Quantities of P species, determined by P fractionation by sequential extractions (g P kg^{-1} of initial dry matter) for initial sludge (S-initial), sludge leached by deionized water (S-blank), hydrochloric acid (S-acidic), sodium hydroxide (S-alkaline) and sodium ascorbate (S-reduced).**

[Table 2] **Proportions of P species as determined by P fractionation through sequential extractions in the sludge before leaching (S-initial), after leaching by deionized water (S-blank), hydrochloric acid (S-acidic), sodium hydroxide (S-alkaline) and sodium ascorbate (S-reduced). Results are given as g of P per kg of sludge dry matter.**

	S-initial	S-blank	S-acidic	S-alkaline	S-reduced
P_{Tot}	25.5	24.3	20.0	16.2	14.0
$H_2O\sim P$	0.4	0.4	1.0	1.0	0.1
$Fe\sim P$	16.2	15.9	13.3	12.3	8.9
$Ca\sim P$	7.6	6.8	4.5	2.2	4.1
$P_{org-acid}$	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
$P_{org-alk}$	1.1	0.9	1.1	0.7	0.6

No major differences were observed in the proportions of phosphorus species in the sludge material before and after leaching by de-ionized water. This observation confirmed that phosphorus species were very poorly extracted in water, even though the sludge was washed with an overall volume of water as high as 270 L kg^{-1} of DM. Aas for acidic leaching, a decrease in the proportion of Ca,Al~P fraction was observed (from 7.6 to 4.5 g kg^{-1} of DM). Only the MRP form of P seemed to be extracted, suggesting the dissolution of inorganic P bound to Ca. Moreover, a slight decrease in the Fe~P fraction was also observed (from 16.2 to

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

13.3 g kg^{-1} of DM), suggesting that Fe bound phosphorus within the initial sludge was at least partly in the form of phosphate adsorbed onto iron hydroxides which are susceptible to be solubilized under acidic condition (Byrne et Kester, 1976; Kuma et al., 1996). The pH obtained after the 27 sequences of acidic leaching was below 4. In this range of pH, released phosphates and ferric ions would precipitate as iron phosphate ($FePO_4$) which would therefore be analyzed in the Fe~P fraction. This phenomenon may explain why the observed decrease in the proportion of Fe~P species was small.

After alkaline leaching, a slight decrease of Fe~P fraction (from 16.2 to 12.3 g kg^{-1} of DM) and a stronger decrease of Ca,Al~P fraction (7.6 to 2.2 g kg^{-1} of DM) were observed. The alkaline soluble organic fraction, although relatively small, was also logically reduced by alkaline leaching ($P_{org\text{-}alk}$: 1.1 to 0.7 g kg^{-1} of DM). On the other hand, the water extractible fraction (H_2O~P) were found to be increased by alkaline leaching, as also by acidic leaching. This apparently surprising observation may be explained by the physical changes occurring within the sludge material due to the stresses from the leaching sequences which probably eroded and weakened the sludge structure.

Finally, leaching under reduced condition was found to decrease strongly the proportion of Fe~P fraction in the sludge from 16.2 to 8.9 g kg^{-1} of DM. This phenomenon may be attributed to the dissolution of ferric species due to iron (III) reduction, and the consecutive release of adsorbed phosphates. Even though ferrous ions can also react with phosphate, the experimental conditions of permanent mixing may not have allowed the formation of stable iron (II) phosphate species. A strong decrease of Ca,Al~P fraction (from 7.6 to 4.1 g kg^{-1} of DM) was also observed, which may be attributed to the acidity of the solution rather than to the Eh.

V.A4.3.3.2 ^{31}P NMR spectroscopy

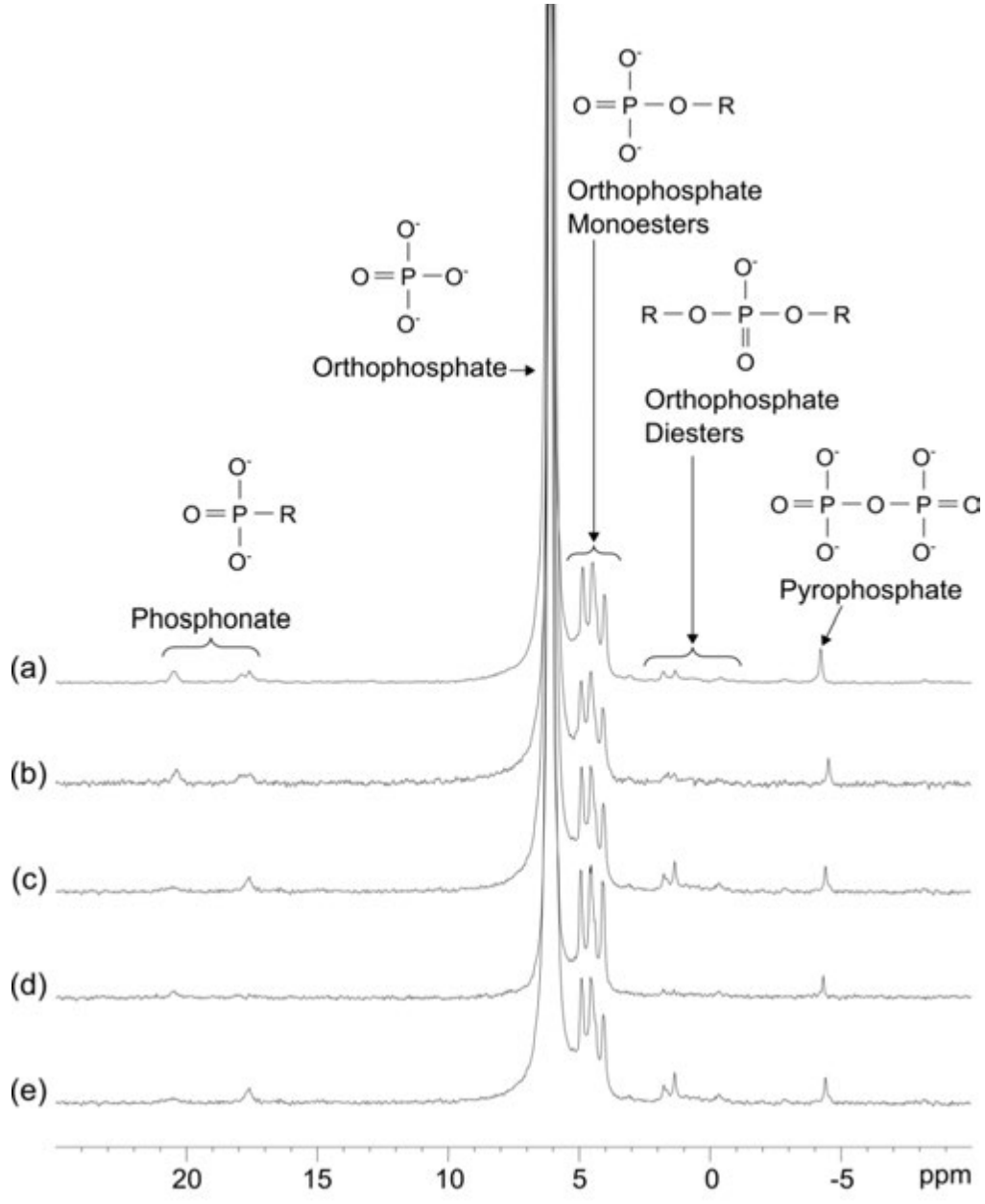
^{31}P NMR spectra of NaOH-EDTA extracts are shown in Figure 4 and relative percentages of P species in the sludge samples are given in Table 3. Literature data were used for peak assignments as follows: peaks between 5.3 and 6.6 ppm were assigned to orthophosphate (Newman and Tate, 1980; Cade-Menun 2005), between 3 and 5 ppm to orthophosphate monoesters (Newman and Tate, 1980), between -1 and 2.5 ppm to orthophosphate diesters (Makarov et al., 2002) and between -4.5 and -3.5 ppm to pyrophosphate (Turner et al., 2003). Polyphosphates, usually found around -19 ppm (Turner et al., 2003), were not observed in any spectrum.

Before leaching, the highest proportion of P extracted from the sludge was inorganic, predominantly in the forms of orthophosphate (91.9% of total extracted P) and pyrophosphate (0.6% of total extracted P). P-monosters were the most representative forms of organic P with 5.7% of total extracted P, followed by phosphonate (1.0% of total extracted P) and diesters (0.8% of total extracted P).

No significant difference in P speciation was observed in the sludge material before and after leaching with deionized water (blank). After leaching by acidic solution, a strong increase of the diesters to monoesters ratio was observed (from 0.14 to 0.24; Table 3). This phenomenon was also observed under reduced conditions (from 0.14 to 0.27; Table 3),

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

suggesting that monoesters were more easily leached than diesters under acidic or reduced conditions. After leaching by alkaline solution however, diesters were not observed anymore, probably due to their degradation by alkaline hydrolysis (Leinweber et al., 1997; McDowell and Stewart, 2006). Probably for the same reasons, the proportions of pyrophosphates and phosphonates were slightly decreased by alkaline leaching.



[Figure 4] **^{31}P NMR spectra of NaOH-EDTA extracts of sludge samples (a) initial sludge before leaching, after leaching under (b) blank (deionized water), (c) acidic (hydrochloric acid), (d) alkaline (sodium hydroxide) and (e) reduced (sodium ascorbate) conditions.**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Table 3] **Relative percentages of P species, determined by solution ^{31}P NMR spectroscopy (% to extracted P) for initial sludge (S-initial), sludge leached by deionized water (S-blank), hydrochloric acid (S-acidic), sodium hydroxide (S-alkaline) and sodium ascorbate (S-reduced).**

	Inorganic P		Organic P			
	P_{Ortho}	P_{Pyro}	$P_{Ortho\text{-}mono}$	$P_{Ortho\text{-}di}$	$P_{Phosphonate}$	diester/ monoester
S-initial	91.9	0.6	5.6	0.8	1.0	0.14
S-blank	91.6	0.5	6.0	0.8	1.2	0.13
S-acidic	91.6	0.8	5.1	1.2	1.4	0.24
S-alkaline	90.6	0.3	9.1	-	0.2	0
S-reduced	88.8	0.7	7.5	2.0	1.1	0.27

† Undetected

V.A4.4 Conclusions

The potential reversibility of phosphorus capture within the deposit layer of a VFCW operated according to the AZOE-NP® process was studied by analysing phosphorus speciation in the sludge material and investigating the influence of extreme conditions of pH and redox potential on its potential release. The study was done on an 8-year old sludge sample taken from a plant treating domestic wastewater on a yearly basis and winery effluents in autumn.

Although sludge samples were mostly organic, phosphorus was found to be present mainly under inorganic forms. Analytical results showed that P was predominantly bound to iron in the form of ferric phosphate or adsorbed onto ferric oxyhydroxide, which appeared as a consequence of $FeCl_3$ injection. The presence of calcium-bound phosphorus was significantly observed however, which may be related to the mineralization of the organic matter within the well aerated surface layer. Sequential batch leaching tests conducted on the sludge material revealed a relatively good pH buffering capacity. Phosphorus leaching into water (blanks) was very low with a cumulated release of only 6% of total P content after 27 successive leaching stages). It was also quite small in the assays with acidic, alkaline or reduced leachants (27%, 34% and 39% of total P content respectively).

Acknowledgements

The authors are grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche) for funding this research. They also would like to thank Ruben Vera from Henri Longchambon diffractometry centre, Nathalie Dumont and David Lebouil of LGCIE for chemical analysis (ICP-AES and ion chromatography) and the SARM (Service of Analyses of Rocks and Minerals) for chemical elemental analyses.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A retenir

La mobilisation du phosphore à l'eau (référence), sous conditions extrêmes acides, basiques et réduites a été étudiée. Après 27 lixiviations successives (solutions remplacées) les quantités respectives de phosphore relarguées sont de 6%, 27%, 34% et 39%.

Avec l'eau déminéralisée pour ces essais, la quantité de phosphore solubilisée est relativement faible. Les petites quantités relarguées peuvent facilement s'expliquer des échanges chimiques dus à l'utilisation d'eau déminéralisée dans ions. La mobilisation du phosphore provenant des boues est plus sensible aux conditions d'oxydoréduction qu'aux conditions acides/basiques. Parmi ceux étudiés, le facteur qui a le plus d'influence semble la condition réduite.

Par ailleurs les essais ont montré un bon pouvoir tampon de la boue car dans le cas de lixiviation par acide, il faut attendre 10 lixiviations pour observer une augmentation significative du phosphore en solution.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Chapitre VI]

Essais à l'échelle pilote

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Des essais pilotes ont été réalisés en faisant varier la hauteur d'immersion du 1er filtre. Ces essais avaient plusieurs objectifs. Le premier était de mieux comprendre et décrire le fonctionnement des procédés Azoé-NP® et Azoé-P® (correspondant au procédé Azoé-NP® sans zone d'immersion) en fonctionnement normal.

Les tests de lixiviations successives au laboratoire ont permis d'étudier le risque de libération du phosphore des boues du procédé Azoé-NP® sous conditions relativement extrêmes. Parmi les deux paramètres testés (le pH et le potentiel d'oxydoréduction), la baisse du potentiel d'oxydoréduction (Eh) est celui qui semble avoir le plus d'influence sur la libération du phosphore des boues. Cependant, la condition réduite a été obtenue grâce à l'utilisation d'ascorbate de sodium qui peut par ailleurs présenter des propriétés complexantes de part ses propriétés chimiques. Le second objectif des essais pilotes a donc été de réaliser des expériences dans des conditions limites plus proches de la réalité tout en pouvant contrôler les variables opératoires.

Une expérience de dysfonctionnement (immersion totale) a donc ensuite été réalisée pour étudier l'influence de ces conditions particulières sur le relargage du phosphore. Le but de cette expérience était notamment d'étudier le comportement du filtre et de la boue de surface en condition d'aération limitée susceptible de faire chuter le potentiel d'oxydoréduction du milieu.

Enfin, la dernière étape des essais pilote a été de configurer le filtre en système totalement aéré (correspondant au fonctionnement d'Azoé-P®) afin d'étudier la capacité de résilience du filtre après un épisode de fonctionnement en conditions limites.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Article 5] ***Kim B., Gautier M., Molle P., Michel P. and Gourdon R., Influence of the water saturation level on phosphorus retention and treatment performances of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and $FeCl_3$ injection.***

Publié dans Ecological Engineering, 2014, In press

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

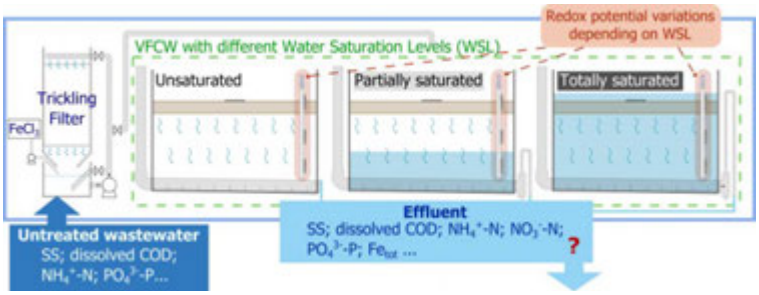
VI.Article 5

Influence of the water saturation level on phosphorus retention and treatment performances of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and $FeCl_3$ injection

B. Kim[a,b], M. Gautier[a,*], P. Molle[c], P. Michel[b], R. Gourdon[a]

[a] University of Lyon, INSA Lyon, LGCIE - DEEP, 20 av. A. Einstein, Villeurbanne cedex, F-69621, France
[b] SCIRPE, Society of design and production engineering for wastewater purification, 5 Allée Alban Vistel, Sainte Foy Lès Lyon, F-69110, France
[c] IRSTEA, UR MALY, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

Abstract



The aim of the study was to determine the effects on treatment efficiency of oxidation-reduction (redox) conditions that are caused by different water saturation levels within vertical-flow constructed wetlands (VFCW), with specific attention to phosphorus (P) retention. The study was conducted by monitoring over 18 weeks a pilot-scale system consisting of a biological aerobic trickling filter as a biological pre-treatment step, followed by ferric chloride ($FeCl_3$) addition for phosphate removal and a stage of VFCW. By adjusting the water saturation level, the VFCW was operated successively under fully unsaturated, partly saturated, completely saturated (flooded), and then again unsaturated conditions. Redox potentials (Eh) were measured at three different levels within the VFCW. Results revealed that Eh was logically affected by the water-saturation level and the feeding-resting periods. Treatment efficiency was very good under fully unsaturated and partly saturated conditions. Under flooded conditions, the performance of the filter declined when the flood was maintained for around one week. However, VFCW regained its previous efficiency after the effluent was drained out and aerobic conditions were restored, indicating that the system was resistant and robust enough that periodical flooding did nott affect its performance afterwards.

Keywords:

Vertical flow constructed wetland; Trickling filter; Ferric chloride coagulation; Redox potential; Phosphorus

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

VI.A5.1 Introduction

Raw domestic wastewater treatment by vertical flow constructed wetlands (VFCW) has become very well developed in small communities in France (Molle et al., 2006; Torrens et al., 2009). Numerous studies have proven the efficiency of the system in carbon removal and nitrification (Abou-Elela et al., 2013; Brix and Arias, 2005; Kadlec et al., 2000). Other authors introduced various alternative compact systems (Heistad et al., 2006; Prigent et al., 2013) or highlighted some limitations of VFCWs such as low denitrification rate and poor phosphorus removal (Prochaska et al., 2007; Verhoeven and Meuleman, 1999). Indeed, the release of nitrates and phosphorus into sensitive aquatic ecosystems may promote eutrophication (Lowe and Keenan, 1997; Schindler, 1977; Tiessen, 2008), and therefore phosphorus (P) and total nitrogen (TN) concentrations in the treated effluents must satisfy increasingly low regulatory limits.

In order to improve TN and P removal, various combined processes and tertiary treatments were developed. Hybrid systems combining vertical and horizontal flow (HF) constructed wetlands were investigated for TN removal by successive nitrification and denitrification (Molle et al., 2008; Vymazal, 2005). Good efficiencies were obtained but with increased environmental footprint. Regarding phosphorus removal, most studies investigated systems using various filter media with high phosphorus sorption capacity (Martín et al., 2013; Molle et al., 2011; Vohla et al., 2011). Although very efficient, these approaches may not provide cheap and durable solutions on a long term.

An alternative approach, the AZOE-NP® process, was developed by the French company SCIRPE (EP1857419A1; WO2012150296). The treatment line combines (i) a screening at 3 mm mesh, (ii) a biological aerobic trickling filter, (iii) ferric chloride ($FeCl_3$) addition for dissolved phosphate removal and (iv) two stages of partly saturated VFCWs. The use of a trickling filter as a first biological treatment step allows to reduce the required surface of VFCW down to a maximum of 1.5 m^2 per Population-Equivalent (PE) as compared to 2 m^2 in the general operational recommendations in France for classical two-stage VFCWs (Molle et al., 2005).

One of the particularities of the AZOE-NP® system is the succession of different levels of redox conditions along the process line. Firstly, the trickling filter is passively aerated by its bottom part and therefore stimulated aerobic microbial processes such as nitrification. Then, within each VFCW stage, the upper zone is not saturated and therefore aerobic, whereas the lower zone is saturated with anoxic conditions allowing denitrification process to occur. The depth of the saturated zone can be adjusted to optimize TN removal efficiency. Another particularity of the AZOE-NP® process concerns phosphorus removal. Dissolved reactive P is firstly precipitated by $FeCl_3$ injection at the outflow of the trickling filter. The particulate forms of P are subsequently retained by filtration though the first stage of VFCW (Kim et al., 2013). The deposits, which progressively accumulate at the surface of VFCW, are usually removed every 10-15 years.

Redox conditions are known to influence microbial processes within constructed wetlands (Laanbroek, 1990; Reddy and D'Angelo, 1997). In the case of the AZOE-NP® process, redox conditions may affect the fate of the ferric species within the VFCW, and consequently the behaviour of P species associated to them. However, no study actually measured Eh levels

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

within the granular medium in VFCW (Faulwetter et al., 2009). In this study, a pilot-scale VFCW was implemented to monitor Eh at three different depths within the porous medium with the objectives to determine (i) the influence of VFCW saturation level on the performances of the system and (ii) the effects of Eh within the VFCW on the retention of phosphorus.

VI.A5.2 Materials and methods

VI.A5.2.1 Description of pilot's design

Pilot-scale unit of VFCW was installed within a greenhouse in Irstea's experimental hall located at La Feyssine in the metropolitan area of Lyon (France). A schematic diagram of pilot-scale installation is shown in figure 1. This experimental setup is meant to simulate the operational units of a real-scale AZOE-NP® plant but focused only on the first stage of filters as previous studies had shown that the efficiency of the process mainly occurred within the 1st stage (Kim et al., 2012).

The pilot-scale system was designed as a combination of four sub-units as shown in figure 1:

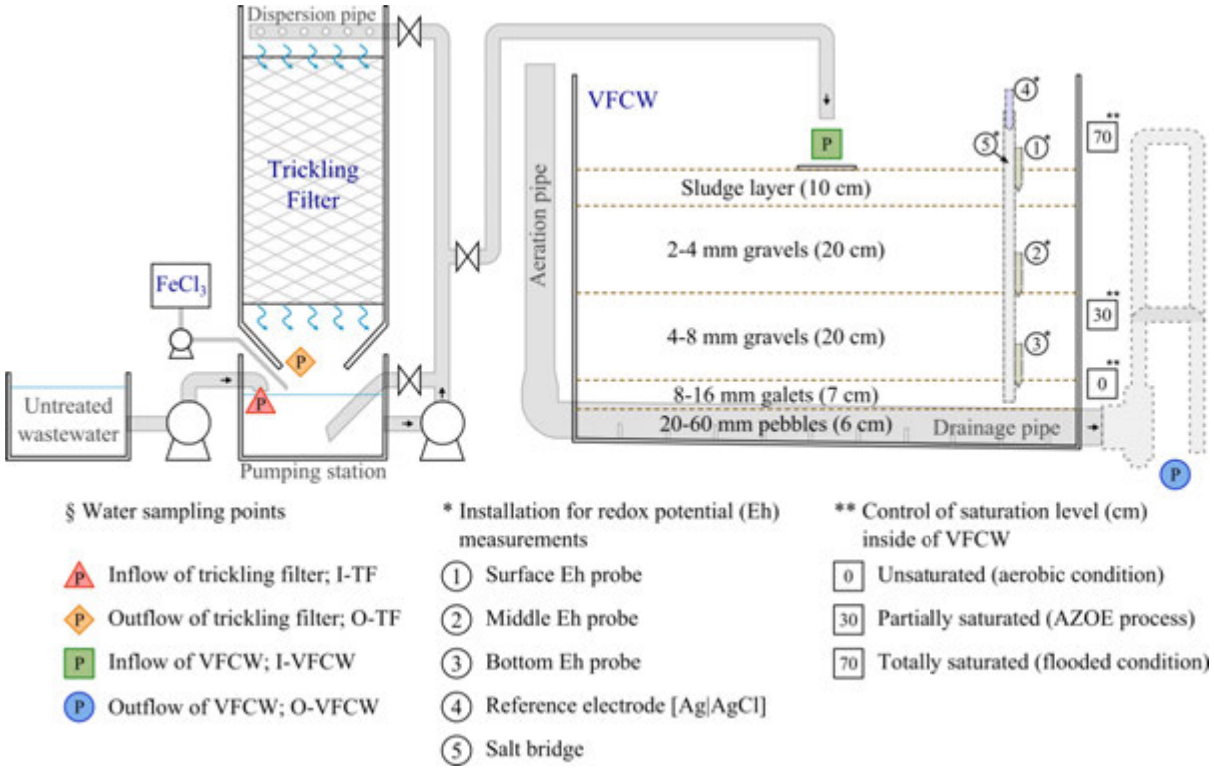
1) A pumping station used for the successive following treatment steps: collection of screened wastewaters, feeding of trickling filter in a closed loop mode, mixing of the solution after ferric chloride injection, and injection of the solution at the surface of the VFCW.

2) A pilot-scale trickling filter of 0.29 m^3 fully packed with cross flow plastic media (ordered) developing a specific surface area of 200 $m^2.m^{-3}$.

3) A dosing pump (DDE, Grundfos) for ferric chloride injection.

4) A pilot-scale VFCW with a surface of 2 m^2 and a depth of 0.7 m. It was filled with 4 successive layers of granular materials which were taken from a real scale AZOE-NP® system in operation since 8 years: a 20 cm upper filtration layer was made of 2-4 mm gravels; two intermediate layers (20 cm with 4-8 mm gravels and 7 cm with 8-16 mm gravels) and a 6 cm lower drainage layer made of 20-60 mm pebbles, corresponding to two thirds of the real-scale plant depth. The pilot was also equipped with a siphon to adjust the water saturation level. In addition, a layer of 10 cm of surface deposit sludge (sampled from the real scale plant) was disposed at the top surface of the VFCW. The characteristics of the sludge deposit were described in a previous study (Kim et al., 2013). Finally, 8 young common reeds (*Phragmites australis*) per square meter were planted in the surface deposit layer.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 1] Simplified diagram of pilot-scale installation.

VI.A5.2.2 Description of pilot's operation

The pilot system was fed with real domestic wastewater obtained directly from the nearby wastewater treatment plant of La Feyssine. To reduce the risks of clogging of the distribution pipes however, wastewater was passed through a 1 mm sieve before being used. The pilot system was then operated automatically as described below.

Sieved wastewater was introduced into the pumping station's tank. The feeding pump was started to feed the trickling filter downward in a closed-loop mode. Large openings in the top and bottom of the bioreactor allowed a good circulation of air though the packing medium. When a pre-determined volume (50 L) of wastewater was reached in the pumping station, the trickling filter's feeding was stopped and the pre-treated water was drained into the pumping station's tank. The desired volume (7.0 mL) of a 574 $g.L^{-1}$ ferric chloride aqueous solution was then precisely injected into the tank with a dosing pump, corresponding to a total added iron concentration of 0.45 $mmol.L^{-1}$ within the tank. The mixture was mixed by closed-loop circulation within the tank using the feeding pump. Finally, the content of the tank was spread at the surface of the VFCW using the feeding pump through one feeding pipe positioned in the centre part of the VFCW.

VI.A5.2.3 Experimental protocol

The trickling filter pilot was put in operation 2 months before the beginning of the experiments, to reach stable biological conditions, with a continuous feeding of 0.9 $m^3.day^{-1}$.

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

The VFCW pilot was then operated by alternating feeding periods of 1/3 of week and resting periods of 2/3 of week in order to simulate the operational conditions of real scale systems.

In order to study the influence of redox conditions on performance of the system, particularly phosphorus retention, investigations were done with three different water-saturation levels within the VFCW: (1) unsaturated phase [0 cm] corresponding to a free drainage with no effluent resting at the bottom of the filter; (2) partly saturated phase [30 cm] corresponding to the classical mode of operation of AZOE-NP® process, and (3) saturated phase [70 cm] where the water level was set to completely flood the filter. During the first phase of the study, aeration within VFCW was possible from the top and the bottom. During the second phase, aeration would be only provided form the top of the filter, resulting in the establishment of aerobic conditions in the 23 cm upper part and a 30 cm anoxic to anaerobic lower zone. The last phase of the study, where even the surface deposit sludge layer was flooded, would correspond to extreme conditions resulting from a malfunctioning of the wastewater collect system during long and heavy raining period.

The study started under unsaturated condition (first phase) which was monitored over 6 weeks. The second phase (partly saturated conditions) was then implemented for 6 weeks as well, followed by the last phase (totally saturated also called flooded conditions) which was only conducted over 4 weeks because of the extreme condition. Finally, the effluent was drained out of the VFCW pilot to monitor over 2 more weeks the re-establishment of aerobic conditions and thereby investigate the resilience of the system.

VI.A5.2.4 Sampling and analyses

Influent and effluent samples were taken twice a week at the beginning and the end of each feeding period of the VFCW pilot. Four sampling points were monitored, namely: (i) inlet of trickling filter (sieved wastewater) [I-TF], (ii) outlet of trickling filter (before ferric chloride injection) [O-TF], (iii) inlet of VFCW (after ferric chloride injection) and (iv) outlet of VFCW stage.

Each sample was immediately divided into two aliquots. The first aliquot was analysed for total suspended solids (TSS) according to French standard methods (AFNOR, 2005). The second aliquot of each sample was immediately filtered through 0.45 µm syringe filter (Sartorius Minisart). The filtrate was stored at 4°C for a maximum of 6 h before being analyzed as follows. Dissolved chemical oxygen demand (dCOD) was photometrically determined after sample oxidation with a hot sulphuric solution of potassium dichromate (analogous to standard methods ISO 15705; C4/25 and C3/25 cell tests; WTW). Ammonium and nitrate were analyzed by colorimetric techniques (14739 and 114542 cell tests; WTW). Dissolved reactive phosphorus (DRP) was analyzed by the colorimetric molybdenum blue method (Murphy and Riley, 1962). Total soluble elemental concentrations (Fe, Ca, Al, Mn and Si) were determined by ICP-AES (Ultima 2; Horiba JobinYvon SAS). Sulphate and chloride concentrations were determined by ion chromatography using a Dionex Ion Pac® AS17C column preceded by an AG17 guard-column.

Redox conditions within the VFCW pilot were monitored by a method described by Veneman and Pickering (1983) using redox probes and the salt bridge. The salt bridge was

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

made by filling 1.25 cm diameter Plexiglas® pipes with saturated KCl agar-agar gel (3%). The gel was spiked with phenol to prevent microbial growth within the salt bridge. The top part of the salt-bridge pipe received a single junction Ag/AgCl (KCl 3 M) reference electrode and the bottom of the tube was sealed. On the salt bridge tube, three 6-mm diameter holes were drilled face to the placements of each platinum electrode and covered with filter paper to maintain the gel inside. Three platinum electrodes were placed in the VFCW pilot respectively at 10 cm, 34 cm and 58 cm from the bottom. The salt bridge was installed close to the Pt electrodes. Redox potentials were taken every five minutes using a potentiometer (Consort; C861) which was connected to the Pt and reference electrodes. Recorded redox potential values Eh_m were then expressed with respect to the standard hydrogen electrode (SHE) reference using the following equation:

$$Eh = Eh_m + 222 \text{ mV}$$

where Eh is the corrected value of redox potentials in mV with respect to SHE, and Eh_m is the experimental reading in mV with respect to the Ag/AgCl reference. Though the SHE correction factor is temperature dependent, corrections were not made as the error resulting from the variation of temperature in the study was considered negligible as compared to other experimental uncertainties. No supplementary pH correction was made because pH measurements at inlet/outlet of the VFCW pilot were close to neutrality (7.20 ± 0.34).

VI.A5.2.5 Statistical data analyses

The 95% confidence interval was determined by means values ± 1.96 times standard error of the mean (SEM), which was calculated as the standard deviation (SD) divided by the square root of the sample size. For data analyses and visualisation, ANalysis Of VAriance (ANOVA, least significant differences [LSD] at $p < 0.05$ level), Pearson correlation coefficients and Principal Component Analysis (PCA) were performed using the R software package v 3.0.2.

VI.A5.3 Results and discussion

The average concentrations of measured parameters at different steps of the treatment line are gathered in Table 1. Results are shown below in terms of inlet and outlet concentrations measured at each individual step of the treatment line, in order to evaluate their respective contribution to the performance of the whole treatment line. The major focus

[Table 1] Overall average concentrations (at different treatment steps) ± SEM × 1.96 (sample size).

Parameter	Inlet (mg.L^{-1})	Outlet TF (mg.L^{-1})	After $FeCl_3$ injection (mg.L^{-1})	Outlet of VFCW (mg.L^{-1})			
				0 cm	30 cm	70 cm	Back to 0 cm
SS	242 ± 44 (39)	201 ± 43 (39)	394 ± 61 (39)	59 ± 12 (12)	9 ± 1.4 (12)	54 ± 7.4 (11)	49 ± 60 (3)
[d]COD	122 ± 11 (39)	55 ± 4.5 (39)	43 ± 4.6 (39)	42 ± 4.9 (12)	32 ± 6.2 (12)	141 ± 21 (11)	34 ± 16 (3)
[d]N-NH_4^+	44 ± 4.6 (39)	26 ± 3.8 (39)	28 ± 3.9 (39)	12 ± 5.6 (12)	15 ± 3.7 (12)	40 ± 5.0 (11)	5.0 ± 3.2 (3)
[d]N-NO_3^-	0.1 ± 0.1 (39)	7.1 ± 1.4 (39)	6.2 ± 1.2 (39)	43 ± 16 (12)	7.0 ± 3.0 (12)	< DL* (11)	59 ± 47 (3)
[d]P-PO_4^{3-}	4.47 ± 0.48 (39)	2.70 ± 0.35 (39)	0.11 ± 0.11 (39)	0.48 ± 0.10 (12)	1.08 ± 0.32 (12)	5.71 ± 0.82 (11)	0.14 ± 0.14 (3)

[d] dissolved parameters
* Lower than detectable limits (DL).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

is made on the monitoring of the VFCW stage and the effect of its mode of operation on P retention.

VI.A5.3.1 Effect of water saturation level in VFCW on the overall performance of the treatment line

Treatment performances with respect to each parameter were calculated in the form of "(inlet – outlet) / inlet" concentrations of the considered parameter expressed in percentage. Results are gathered in Table 2. The sum of dissolved ammonium and nitrate concentrations was used to calculate total dissolved nitrogen ($[NO_3^- + NH_4^+]$-N) removal.

During unsaturated VFCW configuration, good removals of SS and dCOD were observed. As the whole treatment line was under aerobic condition, high nitrification rate with concomitant nitrate production were obtained. Excellent dissolved phosphate retention was also observed.

Under partly saturated VFCW configuration, excellent SS removal rate was observed. Ammonium and dCOD removal rates were in the same order of magnitude as in the unsaturated phase. Dissolved TN removal rate increased, indicating the installation of denitrification process within water saturated zone.

Under flooded condition, only SS removal was observable. Releases of dissolved COD and phosphate were obtained, suggesting anaerobic biodegradation of organic matters.

[Table 2] Overall removal rate (%) of the whole pilot-scale installation with different water saturation level within VFCW pilot expressed as Mean ± SEM × 1.96 (sample size).

Parameter	Unsaturated VFCW 0 cm	Partially saturated VFCW 30 cm	Totally saturated VFCW 70 cm
SS	71.4 ± 7.5 (15)	94.9 ± 1.8 (12)	70.9 ± 10.1 (11)
[d]COD	69.4 ± 5.5 (15)	69.6 ± 6.0 (11)	-[*]
[d]N-NH_4^+	78.4 ± 8.2 (15)	60.9 ± 11.4 (11)	-[**]
[d]N-$[NO_3^- + NH_4^+]$	-[*]	44.8 ± 11.0 (11)	-[**]
[d]P-PO_4^{3-}	90.5 ± 3.3 (15)	77.3 ± 6.6 (11)	-[*]

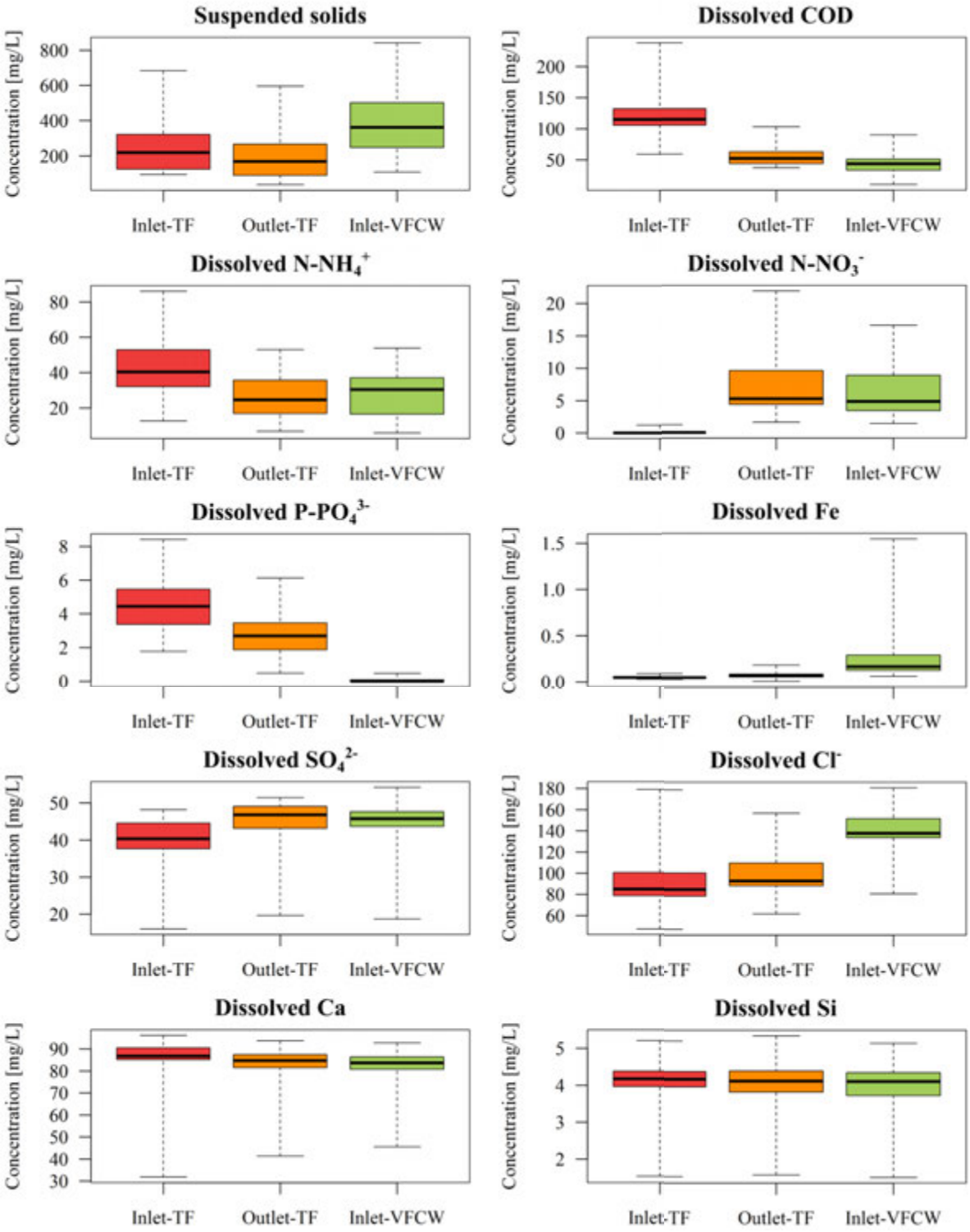
[d] *dissolved concentrations*
[*] *Negative removals indicating a production or release of concerned parameter.*
[**] *No significant differences (ANOVA, p value > 0.05) between concentrations before and after concerned treatment step.*

VI.A5.3.2 Performance of trickling filter pilot and ferric chloride injection

The results obtained for measured parameters at first three sampling points (Inlet-TF, Outlet-TF and Inlet-VFCW; Fig. 1) along the treatment line are shown in figure 2. The total number of monitoring was 38 and its results are presented by box plots which indicate the median (band inside the box), quartiles (top and bottom of the box), minimum and maximum

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

values. In the first place, significant variations were observed at the inlet (untreated wastewater) for almost all parameters.



[Figure 2] Concentrations of different parameters at three different points along the process line: inlet of the trickling filter (Inlet-TF), outlet of the trickling filter (Outlet-TF; before $FeCl_3$ injection) and inlet of the VFCW (Inlet-VFCW; after $FeCl_3$ injection).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Regarding the trickling filter pilot, mean input-output removal rates, for dissolved COD, NH_4^+-N and PO_4^{3-}-P were 53% (SD: 12), 41% (SD: 19), and 40% (SD: 15), respectively. For dissolved COD, the trickling filter allowed to smooth the relatively high variation of inlet concentrations. The removal of ammonium (NH_4^+-N) and production of nitrate (NO_3^--N) indicated the role of this first treatment step in the nitrification process. Finally, removal of dissolved PO_4^{3-}-P was also observed at this step of the treatment line, with about 40% (SD: 15) decrease of dissolved PO_4^{3-}-P concentration. This observation may partly be attributed to microbial consumptions within the bioreactor, and also to physicochemical sorption onto organic matters and/or residual iron species in the bottom of the pumping station.

Ferric chloride injection showed a good performance in P removal with an average of 98% (SD: 2). The residual total dissolved iron amounts were only 1.2% of total iron initially added. Almost all dissolved iron was therefore found to react with the reactive species during the treatment, indicating that the dosage of $FeCl_3$ was not in large excess.

VI.A5.3.3 Performance of VFCW pilot

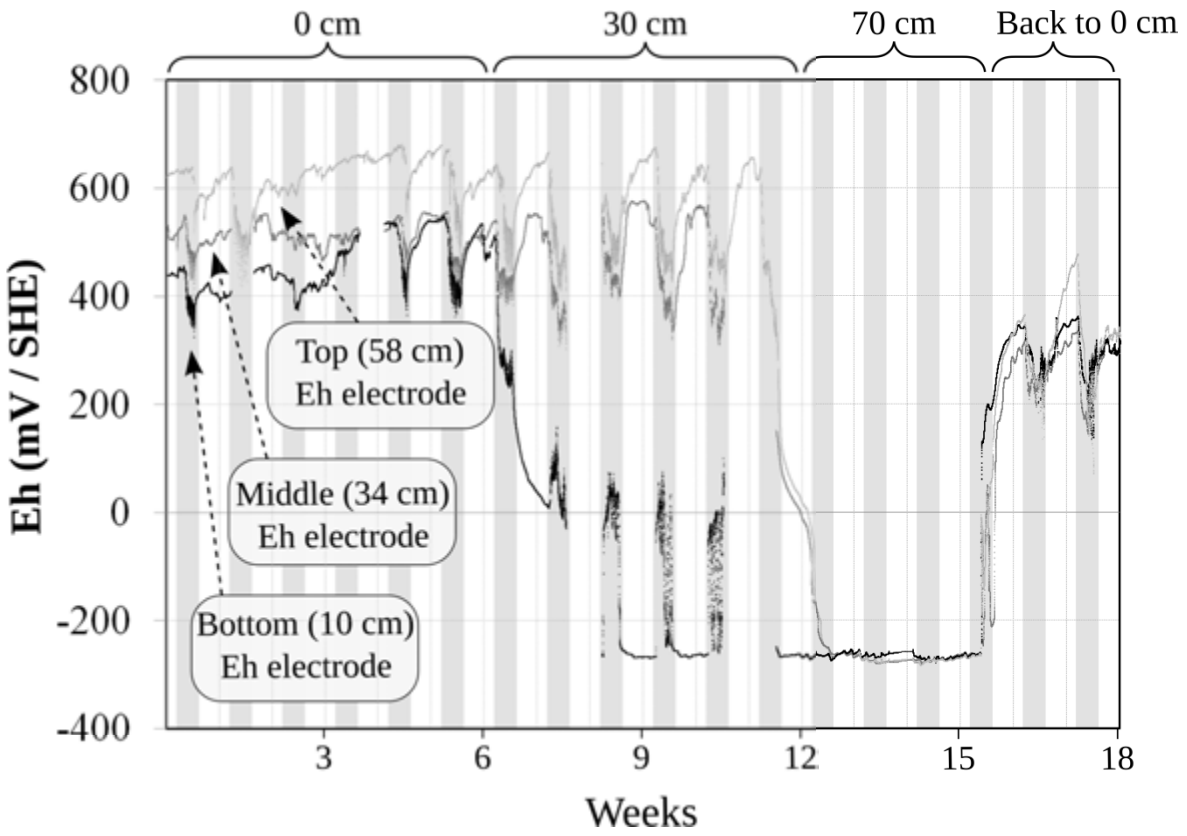
VI.A5.3.3.1 Influence of the water saturation level within the VFCW pilot

The evolution of redox potential (Eh) at three different depths within the VFCW pilot during the study is shown in figure 3. Four different redox conditions were considered based on the approach followed in soil sciences (Diáková et al., 2006; Laanbroek, 1990; Reddy and D'Angelo, 1994; Szogi et al., 2004), namely: aerobic (oxygen reduction zone; > 300 mV), anoxic (nitrate and Mn^{4+} reduction zone; 100 to 300 mV), reduced (Fe^{3+} reduction zone; -100 to 100 mV) and anaerobic (sulphate reduction zone; -200 to -100 mV).

The influence of the level of water saturation can be clearly observed. Under unsaturated conditions (first phase of the study), Eh ranging between 400 and 670 mV were measured, indicating that aerobic conditions prevailed within the filter. During the second phase of the experiment (partly saturated conditions), the Eh measured at the bottom of the filter (within the saturated zone) decreased progressively down to -250 mV after 2 weeks, revealing anaerobic conditions. In the unsaturated upper part of the filter however, Eh remained between 400 and 670 mV as previously, thereby confirming aerobic conditions. Finally in the last phase (flooding), Eh values at the top and the middle of the filter also decreased rapidly down to around -250 mV within one week, indicating that the whole filter was then under anaerobic conditions.

The influence of feeding and resting periods on the Eh within the VFCW was also clearly observed in Fig. 4. It can be seen that during feeding periods, the Eh values measured in the unsaturated zone decreased by approximately 200 mV, and a reverse phenomenon occurred in saturated zone as a consequence of the impact of fresh wastewater flowing in the different zones. This phenomenon was not observed during the flooded phase, suggesting the installation of anaerobic condition within the entire depth of the VFCW pilot which was unaffected by feeding and resting periods.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



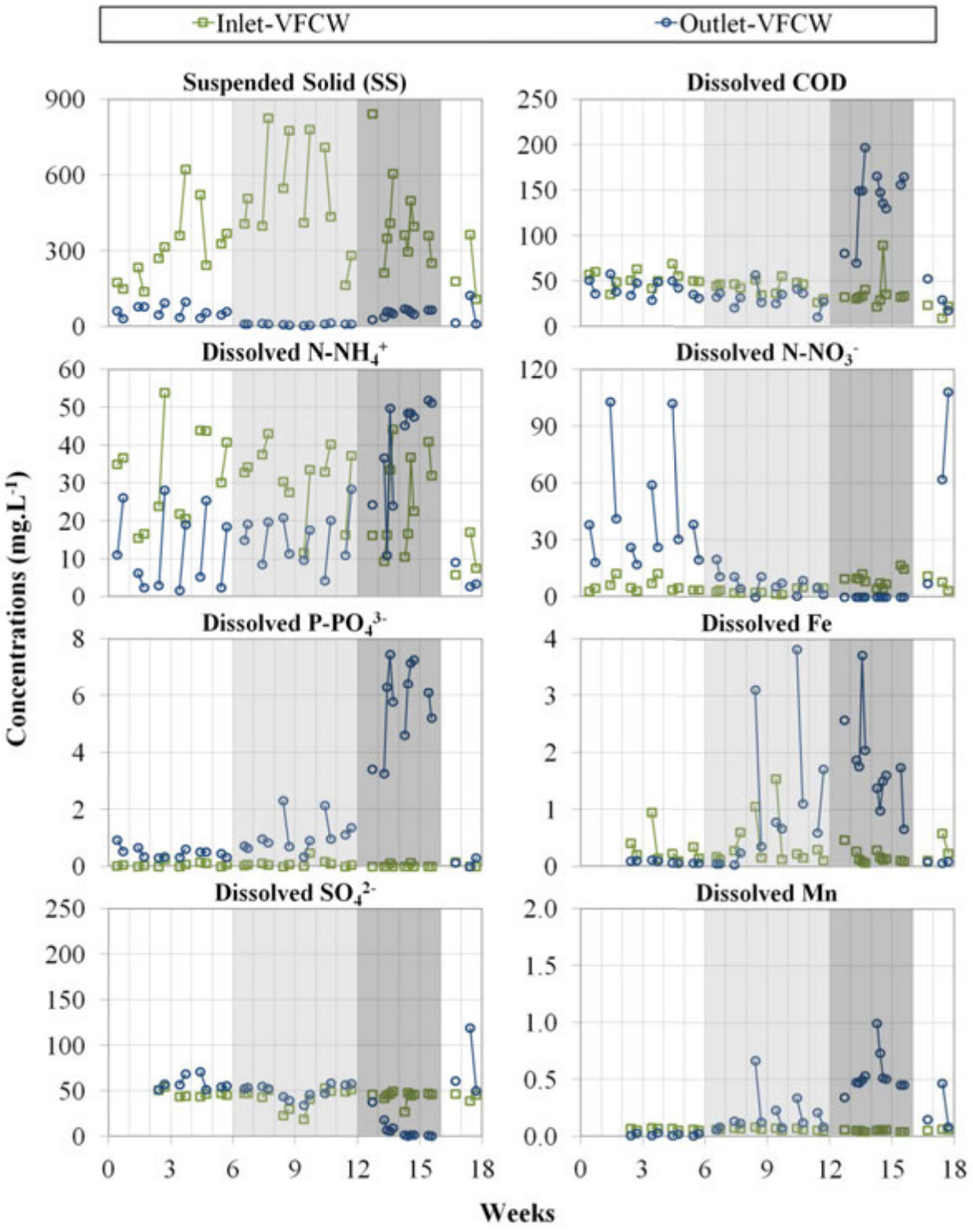
[Figure 3] **Eh evolutions at three different depths of the VFCW during the successive phases for water level shown at the top. Grey and white vertical stripes indicate feeding and resting periods respectively.**

VI.A5.3.3.2 Evolution of relevant parameters at each phase of the experiment

Unlike the two previous treatment steps, the VFCW pilot was subjected to different environmental conditions (water saturation levels) along the experiment. Therefore, the monitored parameters around this pilot are discussed in four different phases according to redox condition changes over time. Inlet and outlet concentrations of SS, dCOD, NH_4^+-N, NO_3^--N, PO_4^{3-}-P, total iron (Fe), SO_4^{2-} and total manganese (Mn) are shown in figure 4. This figure clearly highlighted that the water saturation level had influence on the observed results.

Regarding suspended solids (SS), despite high variations of inlet concentration, quite stable and low outlet concentrations were maintained at the successive phases of the treatment line. Outlet SS concentrations varied between 30-98 $mg.L^{-1}$, 4-13 $mg.L^{-1}$, and 26-69 $mg.L^{-1}$ during unsaturated, partly saturated and flooded phases, respectively. The best SS removal rate (97.8%) was found during partly saturated phase. It could be explained by a settling effect within the water saturated zone. For flooded phase, despite of an important height of water settling zone within the filter, SS removal rate decreased compare to the previous condition. This could be explained by a physical degradation of organic matters within the sludge layer due to anaerobic conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés



[Figure 4] **Concentrations of different parameters at inlet/outlet of the VFCW pilot. White, light grey and grey background colours respectively represent unsaturated, partially saturated and flooded phases of the study.**

Regarding dissolved COD and ammonium, their outlet concentrations varied within similar ranges under unsaturated and partly saturated conditions (11-58 $mg.L^{-1}$ and 1.7-27.7 $mg.L^{-1}$ respectively). On the other hand, during the flooded phase, the outlet concentration of both dissolved COD and ammonium were found to increase, suggesting

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

degradation of some organic matters under anaerobic condition. This observation could indicate a negative performance of the filter due to the extreme conditions simulating a severe malfunctioning of the system. However, when aerobic conditions were re-established by draining the filter at the end of the 4-week flooded phase, the concentrations of both parameters rapidly decreased, thereby revealing the good resilience of the system. Two hypotheses may be proposed to explain this good resilience of the VFCW pilot:

- a rapid recovery of the activity of facultative aerobic bacteria after inhibition by flooding.
- a continuous provision of aerobic bacteria from the trickling filter.

For nitrates concentrations, strong increases were observed between inlet and outlet during the unsaturated phase. In addition, very high concentrations of nitrates at the beginning of feeding periods were noted. This phenomenon could be explained by a continuous nitrification during resting period causing discharges of organic nitrogen and adsorbed ammonium within the sludge layer of VFCW pilot (Morvannou et al., 2014). Starting from the very beginning of the partly saturated phase, a decrease of outlet nitrate concentrations was observed while outlet ammonium concentrations stayed stable: the nitrates formed by nitrification were denitrified in the saturated zone. On the other hand, during the flooded phase, no more nitrates were detected at the outlet because of lack of nitrification. Once the unsaturated zone re-established, an observable production of nitrates after one week can be seen.

Finally, figure 4 shows that dissolved phosphate outlet concentration varied between 0.30-0.93 $mg.L^{-1}$, 0.34-2.31 $mg.L^{-1}$, and 3.25-7.44 $mg.L^{-1}$ under unsaturated, partly saturated and flooded conditions respectively. The fact that P concentration increased during the partly saturated phase indicated firstly the presence of P species at the bottom of the VFCW pilot, suggesting the vertical transfer of P species through the porous medium from the surface sludge layer to the bottom of the VFCW. Secondly this observation also showed that reduced conditions within this zone induced the solubilisation of present P species. Dissolved iron concentration followed a similar pattern (as also Mn concentration) as P during the first two phases (unsaturated and partly saturated VFCW pilot), suggesting the dissolution of reduced iron species, with concomitant P releases. Numerous studies reported the release of P by the reductive dissolution of P-bearing ferric species (Hantush et al., 2013; Moustafa et al., 2012; Patrick and Khalid, 1974; Shenker et al., 2005).

On the other hand, the strong release of P during the flooded phase was not accompanied by an equivalent increase of iron release at the outlet of VFCW pilot. Furthermore, decrease of dissolved iron concentration was even observed after two weeks of flooded phase. This observation could suggest that the conditions within the filter induced the precipitation of solubilised iron species. For example, the presence of sulphides probably caused FeS formation as already described by other authors (Chen et al., 2013; Erler et al., 2011; Jakobsen and Postma, 1999). Indeed, due to the anaerobic conditions (Eh below -250 mV), sulphides were likely produced by sulphate reducing anaerobic bacteria. Fig. 5 shows that dissolved sulphate outlet concentrations were relatively stable during unsaturated and partly saturated phases, but decreased down to very low concentrations during the flooded phase, thereby confirming the hypothesis of sulphate reduction.

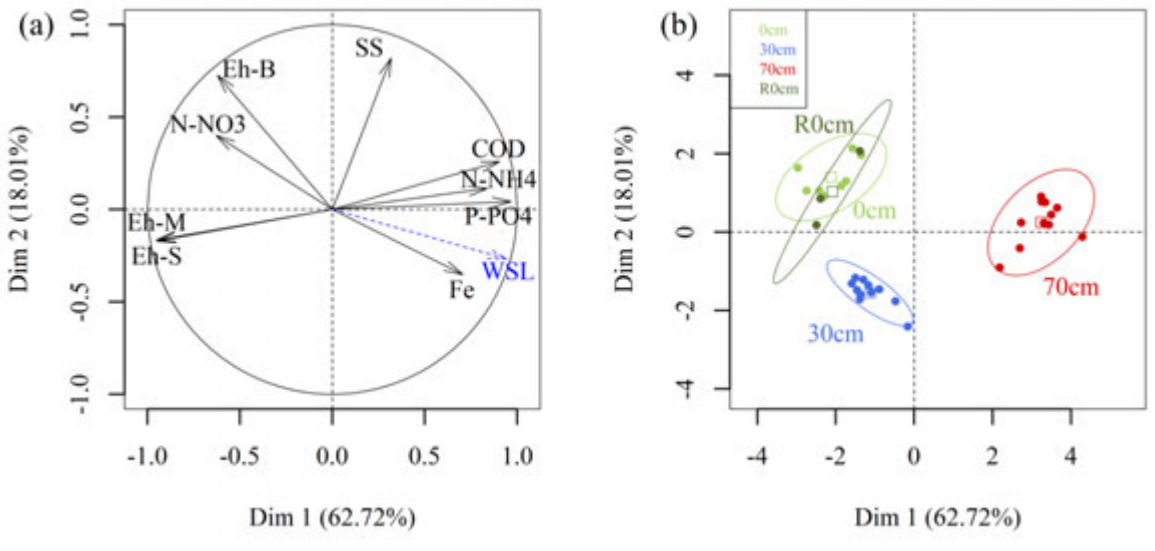
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

When aerobic conditions were re-established at the end of the 4-week flooded phase, the outlet concentrations of dissolved phosphate and iron rapidly decreased, confirming the good resilience of the system.

VI.A5.3.4 Principal components analysis (PCA) of the data gathered for the VFCW pilot

In order to investigate the influence of the redox conditions measured at three different depths of the pilot on the numerous parameters followed in the study, a principal components analysis (PCA) was performed. Preliminary study (results not shown) allowed to select 9 relevant parameters for the final analysis, namely: Eh values measured at the bottom, middle and surface of the filter (Eh.B, Eh.M, Eh.S respectively), VFCW pilot outlet concentrations for SS, dCOD, ammonium, nitrate, phosphate and iron (SS, dCOD, NH4-N, NO3-N, PO4-P and Fe, resp.). According to the results of PCA, only first two principal components had statistically significant Eigen values (> 1) and they accounted for 80.7% of the inertia. Therefore, the analysis shown below refers only to these two components which were considered to be sufficiently informative.

Figure 5 shows selected parameters on the correlations circle (a) and a plot of individual data points (b) on the plane represented by the two first principal component axes. A supplementary quantitative variable representing the water saturation level (WSL) within the VFCW pilot was also shown on the correlation circle in figure 5 (a). This variable did not participate to PCA because it was the only controlled variable along the whole experiment. Each parameter appeared close to the correlation circle, indicating that they were well represented.



[Figure 5] PCA plots in the subspace defined by the first two principal components: (a) variables and correlation circle (supplementary variable is shown with the dotted arrows); (b) individual data, illustrating different water saturation level (WSL) within the VFCW pilot (0 cm, 30 cm, 70 cm and return to 0 cm [R0cm], resp.).

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

First of all, it can be seen that the redox potentials at the surface and in the middle of the VFCW pilot varied together. Among the parameters of water analyses, only outlet concentration of SS seemed to be independent of the redox conditions within the VFCW pilot. Nitrates outlet concentration was positively correlated with the Eh at the bottom of the filter.

Releases of dissolved iron and phosphate were found to be negatively correlated with the combination of redox conditions within the entire depth of VFCW pilot, thereby confirming the reduction of P-bearing ferric species as a significant mechanism of P release in the studied system. The fact that the dissolved iron release was not as much anti-correlated to the surface Eh as P release could be explained by FeS formation under anaerobic condition as described before (cf. 3.3.2). However, this observation may also suggest other mechanisms of P release in the VFCW pilot. Release of organic P may have occurred from the autolysis of strictly aerobic bacterial cells due to the brutal shift to anaerobic conditions (Turner et al., 2003), or from the anaerobic breakdown of organic nitrogen and phosphorus compounds (Reddy and D'Angelo, 1994). Strong negative correlations between the surface Eh and releases of dissolved COD, ammonium and phosphate could support this hypothesis.

The plot of individual data points (Figure 5, b) revealed the existence of 3 distinct groups of data, defined with respect to water saturation level within the VFCW: 0 cm, 30 cm and 70 cm. In addition, the point representing the return to unsaturated condition [R0cm] joined the initial unsaturated [0cm] data group. This could also indicate indirectly a good resilience of the VFCW pilot.

VI.A5.4 Conclusion

This study was conducted at the pilot scale to determine the influence of water-saturation level on redox conditions within the VFCW and on the treatment efficiency with specific attention to P retention. Redox potentials monitored at three different depths clearly showed time-course changes of Eh according to water saturation levels and feeding-resting cycles. Statistical analysis of experimental data using PCA showed that Eh was the key parameter controlling phosphorus release from the sludge.

When the VFCW was under aerobic condition (unsaturated phase), significant nitrification and a low release of dissolved P were observed. During the following experimental phase, when the VFCW was partly saturated, a decrease of the Eh was observed at the bottom of the VFCW (saturated zone) about 2 weeks after the experimental condition was changed from unsaturated to partly saturated. During this phase, very good performance in SS removal and denitrification were observed. On the other hand, iron reduction with concomitant P release (1.08 ± 0.57 mg $P.L^{-1}$) was observed. Since only the bottom part of the VFCW was saturated in this experimental phase, the migration of P species from the surface sludge layer to the bottom of the VFCW but also suggested that the reduction of P-bearing ferric species was a significant mechanism of P release.

In the last experimental phase, when the VFCW pilot was completely flooded (including the surface sludge layer), one week was needed until anaerobic conditions were established in the whole depth. During this phase, the performance of the VFCW declined for all parameters. While dissolved P release increased, dissolved iron release did not exhibit an

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

equivalent increase. This could suggest either the re-precipitation of reduced iron species (due for example to FeS formation) and/or the occurrence of other mechanisms of P release such as the autolysis of strictly aerobic bacterial cell material due to the shift to anaerobic conditions.

Flooded conditions should therefore be avoided in practice to prevent phosphate release. However, in this study, a sharp increase in the dissolution of Fe-bound phosphates was observed only after one whole week of flooding. This delay maybe attributed to the role of the trickling filter which provided relatively stable sludge organic matters but also non negligible quantities of nitrates to the VFCW. A fresh biodegradable sludge would probably have caused a higher consumption of oxygen resulting in a more rapid Eh drop and phosphates dissolution. These phenomena would have been accelerated without the nitrates provided by the trickling filter. Therefore, in the present study, the use of a trickling filter as pretreatment stage contributed to the good resistance of the system to unfavourable conditions as flooding.

Finally, when the whole water within the VFCW was drained out at the end of the experiment, aerobic conditions and good treatment efficiency were rapidly re-established, underlining that VFCW was resilient enough that the changes in the saturation level affected its performance only temporarily.

Acknowledgements

Financial support for this work was provided by SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche). The authors wish to thank O. Collache, R. Poncet and H. Perier-Camby for the installation of the pilot system and redox potential measurements equipments. They are also grateful to N. Dumont and D. Lebouil of LGCIE for chemical analyses (ICP-AES and ion chromatography) and to reviewers for their contribution to improvement of this manuscript.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

A retenir

Les travaux à l'échelle pilote ont de nouveau mis en évidence les rôles du lit-bactérien et de l'injection du chlorure ferrique ($FeCl_3$) dans les procédés AzoéP® et Azoé-NP®. L'apport majeur de cette expérience en pilote a été de pouvoir suivre in-situ les conditions d'oxydoréduction à trois niveaux dans le filtre planté de roseaux : en fond, au milieu et en surface (sous la couche de boue).

Les études pilotes sur le 1er étage de FPR en configuration totalement aérée (correspondant au procédé d'Azoé-P®) ont montré une très bonne nitrification au sein du filtre, une bonne élimination des MES et de la DCO dissoute et très peu de relargage du phosphore dissous à travers cet étage.

En configuration Azoé-NP® (immersion partielle) les résultats ont montré une amélioration de l'abattement des MES, une diminution de la nitrification mais suivie cette fois d'une bonne dénitrification et enfin un relargage du phosphore dissous plus élevé par rapport au procédé Azoé-P® (VALEURS).

Dans l'expérience d'immersion totale du système, les résultats ont montré qu'en 1 cycle de fonctionnement (1 semaine), l'ensemble du filtre avait atteint des conditions réduites d'oxydo-réduction (Eh < -250 mV / ESH). A l'exception de la quantité de MES relarguée, les résultats ont clairement montré une dégradation des performances sur l'ensemble des paramètres étudiés. Dans ces conditions, un relargage du phosphore a été observé après 1 semaine. La concentration maximale de phosphore atteinte en sortie était de 10 mg/L/.

Leretour à un mode aérobie du 1er filtre a montré une très bonne résilience du système puisqu'après un cycle d'alternance le 1er filtre a retrouvé son fonctionnement normal et son niveau de performance des conditions précédentes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

La gestion « durable » des flux de phosphore est aujourd'hui un enjeu mondial important du fait de l'épuisement des ressources naturelles. En conséquence, le traitement du phosphore dans les eaux usées reçoit une attention accrue, qui est encore accentuée par les seuils réglementaires de rejet de plus en plus sévères compte tenu des risques d'eutrophisation des milieux récepteurs.

Les travaux de cette thèse ont porté sur le traitement du phosphore au sein de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. Réalisés à trois échelles (laboratoire, terrain, et pilote), ils ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des filières de traitement des eaux usées domestiques de type Azoé®. Nos recherches se sont plus particulièrement intéressées au procédé Azoé-NP®. Ce dernier est un système de filtres plantés de roseaux (FPR) verticaux qui présente les particularités d'une part d'être combiné avec un lit bactérien et un ajout de $FeCl_3$ pour l'élimination des phosphates, et d'autre part d'avoir un niveau d'immersion ajustable au sein des filtres.

Les études de terrain visant à déterminer la performance d'épuration des différentes étapes de traitement ont été réalisées à Vercia (Jura) où se trouve la plus ancienne station de traitement en fonctionnement utilisant ce type de procédé. Cette station traite tout au long de l'année des eaux usées domestiques mais reçoit également des effluents viticoles pendant la période automnale. Les travaux à l'échelle pilote ont permis quant à eux de déterminer notamment l'influence du niveau d'immersion sur les performances de traitement aux différentes étapes du procédé Azoé®. Les études de laboratoire ont contribué à une meilleure connaissance des formes du phosphore dans le système et de l'influence de certains paramètres sur sa rétention.

Performance de traitement des procédés Azoé-P® et Azoé-NP®

Plus de quarante analyses en entrée et en sortie de la station de Vercia réalisées pendant une période de 8 ans ont été exploitées. La synthèse des résultats a montré un très bon abattement de l'ensemble des paramètres suivis : MES (99%), DBO5 (98%), DCO (94%), azote Kjeldahl (97%), azote total (71%) et du phosphore total (60%). Une étude plus spécifique de chaque étape de traitement a été réalisée dans le cadre de la thèse. En complément des études de terrain, des travaux à l'échelle pilote ont été réalisés sur le 1er filtre dans les conditions complètement aérées du procédé Azoé-P® ou partiellement immergées du procédé Azoé-NP®. Le procédé Azoé-P® n'a pas d'objectif de dénitrification et comprend ainsi les mêmes installations que l'Azoé-NP® (lit-bactérien, ajout du $FeCl_3$) mais un FPR vertical non immergé au contraire de l'Azoé-NP® qui possède un FPR vertical immergé.

Après un prétraitement par dégrillage, les eaux usées brutes chargées principalement en matières organiques sont prétraitées par recirculation en boucle fermée sur le lit-bactérien. A ce niveau, les travaux ont montré que 40% de la DCO dissoute est transformée sous forme particulaire probablement par assimilation microbienne entrainant la formation d'un biofilm. Le processus de nitrification débute également au sein du lit bactérien car il a été observé que plus de 52% de l'azote ammoniacal est transformé en nitrate à ce niveau. De plus, l'aération par le bas du lit-bactérien conduit à un effluent de sortie très oxygéné.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Après ce traitement, l'alimentation du lit-bactérien est arrêtée et une solution de chlorure ferrique ($FeCl_3$) est injectée dans le volume de bâchée. On observe alors que la concentration du fer dissous atteint une valeur très faible (inférieure à 1,5 $mg.L^{-1}$) et que la quasi-totalité (98%) des phosphates dissous est floculée, conduisant à une augmentation de la teneur en matières en suspension (MES) (de 242 à 390 $mg.L^{-1}$).

Les effluents sont ensuite envoyés sur l'une des trois cellules partiellement immergées du 1er étage de filtres plantés. Sur la station de Vercia, la hauteur d'immersion réglable a été fixée à environ 50% de la hauteur du milieu filtrant. Chaque cellule subit une alimentation alternée constituée d'une période d'alimentation de 7 jours et d'une période de repos de 14 jours. Avec ces conditions opératoires, les pourcentages d'abattement moyennés obtenus sur le suivi de la station de Vercia au travers du 1er étage de filtration sont les suivants : 87% pour la DBO_5, 85% pour la DCO, 57% pour l'azote Kjeldahl, 39% pour l'azote total et 49% pour le phosphore total. Pendant la période d'alimentation, les effluents arrivent en surface du 1er étage du filtre. Près de 94% des MES sont ainsi retenues par le 1er étage de filtration et un dépôt s'accumule en surface du 1er étage du filtre.

Les travaux à l'échelle pilote ont permis de déterminer l'influence du niveau d'immersion sur les performances de traitement aux différentes étapes des procédés Azoé®. Lors de l'infiltration de l'effluent le potentiel redox au sein du filtre diminue légèrement (de 600 à 400 mV / ESH) dans la zone supérieure non immergée du filtre mais reste cependant assez élevé pour permettre la nitrification. Dans la zone inférieure immergée du filtre, le potentiel redox subit une légère augmentation (de -250 à 50 mV / ESH) lors du passage de l'effluent, mais le milieu reste en condition anoxique. Le processus de dénitrification peut ainsi se produire et les nitrates précédemment formés sont donc dénitrifiés et se libèrent sous forme d'azote (N_2) dans l'atmosphère.

De l'entrée jusqu'à l'injection du $FeCl_3$, les eaux usées subissent les mêmes traitements dans les deux procédés Azoé-P® et Azoé-NP®. Les deux procédés ne diffèrent qu'à partir du premier étage de filtration. Les études pilotes sur le 1er étage de FPR conduisent à des pourcentages d'abattement moyennés de la MES, de la DCO dissoute, et de l'azote ammoniacal (NH_4-N) respectivement égaux à 77%, 18% et 63% en conditions non immergées (Azoé-P®) et 98%, 26% et 48 % dans les conditions partiellement immergées d'Azoé-NP®. En conditions non immergées, la concentration en phosphore dissous à la sortie du 1er étage est très faible (entre 0,30 et 0,93 $mg.L^{-1}$). Dans les conditions partiellement immergées d'Azoé-NP® des valeurs de 0,34 à 2,31 $mg.L^{-1}$ ont été observées. On observe également que la teneur en MES en sortie du premier étage de filtration est bien supérieure dans les conditions non immergées d'Azoé-P® que partiellement immergées d'Azoé-NP® (59 contre 9 $mg.L^{-1}$), ce qui indique la migration physique de particules. En prenant en compte ces particules qui contiennent également du phosphore, la concentration en phosphore dissous à la sortie du 1er étage représente 55% du phosphore total pour le procédé Azoé-P® contre 93% pour le procédé Azoé-NP®. La nitrification est enfin logiquement plus forte dans les conditions aérées du procédé Azoé-P® (63% d'abattement de l'azote ammoniacal) qu'avec Azoé-NP® (48% d'abattement de l'azote ammoniacal).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Caractérisation des MES et des boues

Les dépôts accumulés en surface du filtre, couramment appelés « boues », sont un complexe mélange issu de l'évolution des matières en suspension (MES) apportées par les eaux épandues sur le filtre. Ces MES sont elles-mêmes constituées des particules apportées par les eaux usées et non retenues ou partiellement dégradées par le lit bactérien, de fragments de biofilm décrochés du lit bactérien, et enfin de flocs formés par ajout de chlorure ferrique. Ces dépôts montrent un état de minéralisation plus avancé que les MES dont ils sont issus. Notre étude a ainsi montré qu'après 8 ans de fonctionnement de la station de Vercia, les boues contiennent 59% de MO contre 78% pour les MES en entrée. C'est pendant la période de repos des cellules que le processus de minéralisation des dépôts de surface doit essentiellement se produire.

Une caractérisation poussée des MES et des boues par différentes méthodes analytiques (fractionnement, ^{31}P RMN, XANES) a permis d'identifier plus finement les espèces du phosphore. Les résultats ont montré que dans les MES, le phosphore est principalement présent sous forme de phosphates liés au fer (82% du P total) ou à des composés organiques (8% du P total) et très peu aux espèces calciques (1% du P total). Dans les boues en revanche, on observe toujours une prédominance des phosphates liés au fer (mais moindre que dans les MES, 61% du P total) mais les formes liées aux phases organiques sont moindre (5% du P total) alors que celles liées au calcium sont présentes de manière bien plus importante (28% du P total). La teneur en phosphore organique est plus faible dans les boues que dans les MES (1,6 contre 3,9 g P.kg-1 de matières sèches), ce qui pourrait être une conséquence de la diminution de la teneur en matière organique entre les MES et les boues. Il y a donc réorganisation des formes du phosphore au cours de la minéralisation progressive du dépôt organique en surface du premier étage de filtre. Il est donc probable qu'au moins une partie du phosphore issu de la minéralisation des composés organiques auxquels il est associé dans les MES se recombine selon les conditions physicochimiques du milieu, notamment en réagissant avec les ions calcium. Les phosphates en milieu dissous peuvent en effet facilement réagir avec le calcium en solution aqueuse (concentration moyenne de 80 mg.L^{-1}) ou directement avec le calcium présent dans la boue (45 g.kg^{-1} MS).

Les résultats de ^{31}P RMN en solution ont montré que les espèces organiques du phosphore les plus abondantes dans les MES et les boues sont les monoesters (15% et 6% du P total, respectivement, soit 56% et 76% du phosphore organique), suivis par les diesters (12% et 1% du P total, respectivement, soit 44% et 11% du phosphore organique). La biodégradation des monoesters et des diesters peut être remarquée à travers les différences de contenus de ces espèces entre les MES et les boues. Il semble que les monoesters se dégradent plus rapidement que les diesters. Dans les MES, une proportion de pyrophosphate (9% du P total) plus élevée que dans les boues (0,6% du P total) a été observée, suggérant une dégradation de ces espèces par hydrolyse enzymatique pendant le processus de minéralisation. Une accumulation des phosphonates au sein des boues au cours du temps a été également observée.

Les analyses XANES au seuil du phosphore ont confirmé la présence des espèces de phosphates liés au fer (phosphate de fer ^{III} et phosphates adsorbés sur ferrihydrite) et au calcium. De plus, les analyses au seuil du fer ont permis de différencier deux espèces de P liés au fer.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ces résultats ont mis en avant la présence prédominante du phosphate de fer mais également d'une part de phosphates adsorbés sur les ferrihydrite.

Etude de la libération potentielle du phosphore par lixiviation des boues

Certaines campagnes spécifiques de terrains ont montré des concentrations en phosphore sous forme dissoute légèrement supérieures en sortie de 1er filtre qu'en entrée de ce dernier. Cette libération de phosphore n'a cependant pas été observée par la suite dans les essais pilotes. Un des enjeux de la thèse a donc été de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans la lixiviation des boues en conditions normales et en conditions extrêmes de fonctionnement.

Les analyses élémentaires ayant montré une teneur élevée en phosphore dans la boue (plus de 2,7% en masse sur la matière sèche), des transferts depuis la couche de boues vers le milieu aqueux sont possibles selon les conditions locales et la valeur des constantes des équilibres de dissolution, qui conduiraient à la libération d'espèces solubles de phosphore. Les activités microbiennes peuvent également contribuer directement ou indirectement. L'hydrolyse et la minéralisation des matières organiques peuvent par exemple générer des libérations de phosphates dissous. Dans le contexte des filtres plantés de roseaux, les quantités de phosphore libérées par ces processus sont cependant négligeables la plupart du temps et ne peuvent pas induire de perturbation importante du milieu. Des conditions plus extrêmes en termes de pH et de potentiel d'oxydoréduction ont donc été testées pour apprécier la robustesse du procédé vis-à-vis de situations éventuelles de dysfonctionnement provisoire. Les travaux réalisés en laboratoire ont montré que le phosphore n'était pas susceptible d'être significativement solubilisé sous l'effet du pH, même dans des plages de variation importantes allant de 2 à 12. Ainsi, il a été montré que 20% et 34% du P total étaient respectivement solubilisés dans des conditions extrêmes de lixiviations acide et basique (2,7 mol de H^+ et d'OH^- respectivement apportés par kg de matériaux). Les boues de surface des FPR du procédé Azoé-NP® présentent en outre un pouvoir tampon suffisant pour supporter des apports acides ou alcalins sans forte variation de pH et limiter encore en pratique les risques de solubilisation pH-dépendante du phosphore.

Les principaux scénarios susceptibles d'entrainer une variation de pH des boues dans un filtre planté en fonctionnement sont, premièrement l'apport temporaire ou saisonnier d'un effluent plus acide ou plus basique que l'effluent traité en routine par l'installation, deuxièmement l'exposition à des pluies acides et troisièmement un dysfonctionnement induisant des conditions permettant la formation microbienne d'acides au sein du milieu. Le scénario le plus probable dans le contexte du procédé Azoé-NP® appliqué à la station de Vercia est le 1er, avec par exemple l'apport d'effluents viticoles pendant l'automne. Cependant les mesures de terrain ont montré que les variations de pH observées sont négligeables, entre 7,4 et 7,8. Dans ces conditions, et au regard des résultats de laboratoire obtenus, la libération du phosphore liée à ces variations de pH serait extrêmement faible.

Malgré la possibilité de pluies acides sur le territoire de Vercia (Levy, 1982), le second scénario est peu envisageable. L'apport de H^+ au système par des pluies acides serait en effet négligeable dans les conditions de pluviométrie rencontrées en France. Ainsi, une pluviométrie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

de 1200 mm.an^{-1} (cas du Jura) correspondrait à un apport annuel de 720 m^3 sur un filtre de 600 m² (cas de Vercia), soit de l'ordre de 10 m^3 de pluie (à pH 4-5 en cas de pluie acide dans le Jura) par tonnes de boues humides. Cette valeur est largement inférieure aux conditions testées par lixiviations successives, qui sont de 280 L de solution lixiviante encore plus acide (pH < 4) par kg de matière sèche de boues, c'est-à-dire environ 56 m^3 par tonne de boues humides, soit l'équivalent de plus de 5 à 6 années de pluies acides.

L'autre paramètre susceptible d'entrainer la solubilisation du phosphore est la variation du potentiel d'oxydoréduction. Les expériences menées en laboratoire par lixiviations successives avec de l'ascorbate de sodium ont permis d'atteindre un potentiel d'oxydoréduction d'environ -176 mV / ESH. Dans ces conditions, environ 40% du P total a été solubilisé après 27 lixiviations successives en milieu renouvelé, ce qui traduit une influence du Eh potentiellement forte que celle du pH sur la lixiviation du phosphore des boues.

Le principal scénario susceptible d'entrainer une variation d'oxydoréduction des boues dans un filtre planté en fonctionnement est l'immersion prolongée de la boue en cas de dysfonctionnement important de l'installation. Ainsi une étude complète en conditions d'immersion totale des boues a été réalisée à l'échelle pilote. Les résultats ont clairement montré une dégradation des performances sur presque tous les paramètres étudiés (DCO dissoute, NH_4-N, et PO_4-P) synonyme de dysfonctionnement du 1er étage de FPR. Les conditions réductrices induites par l'immersion totale (dysfonctionnement provisoire) présentent donc un risque pour le procédé car elles peuvent entraîner une libération partielle du phosphore par la réduction des espèces ferriques associées au phosphore, des phénomènes de lyse bactérienne ou encore par la biodégradation anaérobie de la MO des boues. Néanmoins, nos travaux ont montré qu'une immersion totale de l'ensemble du filtre et des boues pendant au moins 7 jours serait nécessaire pour que les conditions physicochimiques puissent induire la lixiviation du phosphore. Sur le terrain, ce genre d'inondation (immersion totale) est peu probable sur une telle durée même en cas de très fortes pluies ou de dysfonctionnement majeur du réseau d'assainissement de la commune.

Après un dysfonctionnement extrême et improbable entrainant une inondation de l'ordre d'une semaine du filtre, le retour à un mode aérobie (équivalent au fonctionnement d'un procédé Azoé-P®) du 1er filtre a été suivi toujours à l'échelle pilote. Les résultats ont montré une très bonne résilience du système puisqu'après un cycle d'alternance le 1er filtre a retrouvé son fonctionnement normal et son niveau de performance des conditions précédant le dysfonctionnement. Les concentrations moyennes en MES, DCO dissoute, azote ammoniacal et phosphore dissous sont alors respectivement 49 mg.L^{-1}, 34 mg.L^{-1}, 5 mg.L^{-1} et 0,14 mg.L^{-1} en sortie du 1er filtre.

Outre ces enseignements d'ordre opérationnel, les travaux sur le potentiel d'oxydoréduction ont permis de mieux comprendre les conditions de libération potentielle du phosphore au sein du 1er filtre planté. En effet, en fonctionnement normal, la migration physique de phosphore associé à des particules et des colloïdes (telles que des cellules bactériennes) est envisageable à travers le 1er filtre. Cette migration peut ensuite s'accompagner de la solubilisation de certaines espèces de phosphore en fonction des conditions physicochimiques locales notamment de pH et d'Eh. C'est ainsi le cas pour la libération du phosphore lié aux précipités de fer (III) qui peuvent subir une réduction dans la partie immergée en bas du 1er

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

filtre. Cependant, la dénitrification se produit prioritairement par rapport à la réduction du fer ferrique (Reddy et D'Angelo, 1994 ; Gabriel et al., 2006), et la présence d'ions nitrate dans cette zone peut dans une certaine mesure retarder la libération du phosphore en retardant la réduction des espèces ferriques.

Synthèse générale

A partir de l'ensemble des données obtenues dans cette étude, le bilan massique global du phosphore et de ses flux dans le 1er étage de FPR de type Azoé-P® et Azoé-NP® a été estimé. En considérant une épaisseur de boues de 16 cm correspondant au fonctionnement pendant environ 8ans d'une station de type Azoé-P® ou Azoé-NP®, ce sont environ 96 m^3 de boues qui se sont ainsi accumulées sur les 600 m^2 de surface du 1er filtre. Cela représente une masse approximative de 69 tonnes de boues humides ou 14 tonnes de matière sèche. En prenant en compte la teneur en phosphore des boues de 2,7% en masse sur la matière sèche, la masse totale de phosphore accumulée dans les boues de surface sur le site de Vercia est à l'heure actuelle d'environ 380 kg.

Le volume total de matériaux filtrants (graviers, galets) contenu dans le 1er filtre de la station Vercia peut être estimé à 480 m^3, ce qui représente une masse de matériaux d'environ 720 tonnes. Les études de laboratoire ont montré que ces matériaux filtrants ont une capacité maximale d'adsorption du phosphore d'environ 25 mg $P.kg^{-1}$, ce qui représente une quantité maximale de 18 kg de phosphore théoriquement adsorbable. Les matériaux utilisés pour l'étude de l'isotherme de sorption ayant été broyés, leur granulométrie est beaucoup plus fine que celle des matériaux sur site. Ainsi cette valeur de 18 kg de phosphore adsorbée doit être considérée comme une limite supérieure largement surestimée.

Après une durée de fonctionnement de 8 ans, il apparaît ainsi clairement que la quantité de phosphore adsorbée sur les matériaux filtrants (au maximum 18 kg) est minime par rapport à celle contenue dans les boues (380 kg). Sur le long terme, le rôle dans la rétention du phosphore des matériaux filtrants utilisés dans la station de Vercia, ou plus généralement dans les procédés Azoé-P® et Azoé-NP®, peut donc être négligé. De même si la forme du phosphore soluble libéré (orthophosphates) est facilement assimilable par les roseaux, la quantité absorbable par le réseau racinaire (3 à 9 kg de P par an si on ne considère que le 1er étage) pour la station de Vercia, calculs basés sur les données de Molle, 2012) reste bien inférieure au phosphore stocké dans les boues. Ainsi, les boues en surface du 1er étage de filtration représentent le stock largement prépondérant de phosphore.

Les phénomènes (i) de migration physique de phosphore associé à des particules et des colloïdes, (ii) d'hydrolyse et (iii) de minéralisation des matières organiques des boues de surface peuvent également s'accompagner d'une libération d'espèces solubles de phosphore. Ces phénomènes sont fonction des conditions physicochimiques locales notamment de pH et d'Eh. Cependant, aucun de ces phénomènes n'est significatif hors conditions extrêmes liées à un dysfonctionnement. La présence de boues en surface des filtres plantés verticaux de type Azoé-P® et Azoé-NP® ne constitue donc pas un risque significatif de libération de cet élément.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

De plus, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur le 1er étage de filtre des procédés Azoé-P® et Azoé-NP® car il représente la principale étape de traitement en termes de performance. Les procédés Azoé comportent cependant un second étage de FPR dont le rôle est de garantir le maintien des performances même en cas de dysfonctionnement temporaire des étapes amont. Sur le terrain, très peu de dépôts se forment en surface du 2ème filtre étant donné la bonne rétention des particules dès le 1er étage, et la teneur en phosphore mesurée dans ces dépôts est de 0,9% w/w. Les masses de phosphore stockées en surface du 2ème filtre sont donc négligeables par rapport au stock de phosphore dans les boues du 1er filtre. A travers cet étage de filtration, les pourcentages d'abattement moyennés des MES, de la DBO_5, de la DCO, de l'azote total, et du phosphore total sont respectivement : 28%, 52%, 61%, 32%, et 14%.

Les résultats soulignent donc la bonne robustesse des procédés étudiés et leur grande capacité de résilience en cas de retour à la normale après un dysfonctionnement provisoire ayant installé des conditions extrêmes. Les boues accumulées en surface du 1er étage de FPR de ces procédés présentent une très bonne stabilité et les risques de libération de phosphore sont très faibles si les conditions opératoires de mise en œuvre du traitement sont respectées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Perspectives

Au regard de la diversité des processus mis en jeu dans les procédés de filtres plantés, les perspectives de recherche sont nombreuses. Dans un premier temps, ce travail pourrait être complété par l'étude comparative d'une boue de surface de filtre planté vertical n'ayant pas subi d'injection de $FeCl_3$ et / ou pas de prétraitement par filtre bactérien (procédé Azoé-N® ou autre système de FPR classique). Les résultats permettraient de mieux mettre en relief l'influence de ces traitements sur les caractéristiques de la boue. Par ailleurs il parait intéressant au regard des résultats présentés ici d'étudier le rôle des flores microbiennes présentes dans le milieu selon les conditions de fonctionnement.

Afin de mieux décrire l'évolution des espèces de phosphore au sein des boues dans le temps, il serait indispensable de continuer à investiguer la spéciation fine du phosphore notamment par la XANES. Des études de laboratoire mettant en œuvre des phosphates enrichis en isotope ^{32}P pourraient en outre permettre d'envisager le traçage isotopique du phosphore dans le système (Morel et al., 1989 ; Frossard et al., 1993).

A partir des résultats déjà obtenus, la modélisation des processus bio-physico-chimiques se déroulant dans le milieu poreux au sein des filtres à l'aide d'un logiciel de modélisation géochimique (par exemple, PhreeqC) pourra être développée. Par la suite, la modélisation des écoulements d'eau qui conduisent au transport convectif des solutés et des particules pourra être envisagée à l'aide d'un logiciel comme Hydrus (avec le module 'Wetland'), et enfin le couplage des deux approches permettrait un progrès important dans la description des phénomènes et la maîtrise du procédé.

D'une manière générale, les boues en surface des FPR classiques sont draguées tous les 10 à 15 ans selon leur vitesse d'accumulation. D'après les résultats présentés ici, il apparait qu'il serait intéressant de garder les boues en surface du filtre tant qu'il n'y a pas de problème de colmatage. En effet, le risque de relargage de phosphore apparait très faible, et ces boues peuvent participer à la fixation et à la biodégradation de divers polluants organiques et / ou éléments traces métalliques. Il serait intéressant d'étudier plus en détails le pouvoir de dégradation et/ou rétention de ces boues en choisissant des molécules ou éléments cibles.

Une fois le curage des boues effectué se pose la question de leur valorisation. Pour la station Vercia en fonctionnement depuis désormais 10 ans, le SIEA (Syndicat Intercommunal des Eaux et de l'Assainissement) de Beaufort envisage prochainement un curage de la couche de boue qui atteint aujourd'hui en moyenne 20 cm. Le tableau en Annexe E présente les teneurs moyennes en ETM dans les boues de Vercia en comparaison avec les valeurs limites réglementaires pour l'épandage. Concernant les composés traces organiques, les boues de Vercia présentent des teneurs faibles en HAP (moins de 10% de la valeur limite réglementaire) comme en PCB (moins de 10% de la valeur limite réglementaire).

Selon ces résultats d'analyses, les boues de la station de Vercia sont conformes à l'arrêté français du 8 janvier 1998 et peuvent être valorisées en épandage. Il est d'ailleurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

intéressant de noter que malgré l'apport important de cuivre provenant des effluents viticoles sur la station de Vercia, les teneurs en cuivre dans les boues respectent les limites de l'arrêté. Cependant au regard de l'évolution de la réglementation européenne actuelle et à venir une attention particulière devra tout de même porter sur la quantité de cuivre dans les boues étant donné que les valeurs sont proches des valeurs limites réglementaires pour 2015 et les dépassent pour les valeurs limites envisagées pour 2025. Pour les stations traitant seulement les eaux usées domestiques sans effluent viticole, les teneurs en cuivre des boues doivent cependant être plus faibles et une valorisation des boues accumulées sur le 1er étage pourrait certainement s'envisager. Il peut être intéressant d'étudier plus en détails une boue d'une station en fonctionnement qui ne reçoit pas d'effluent viticole.

En s'intéressant d'un peu plus près à la voie de valorisation des boues par épandage, qui est bien adaptée aux régions rurales, il est important de noter que la teneur de phosphore total dans les boues de Vercia (environ 27 g.kg^{-1} de matière sèche soit 2,7 %) est élevée par rapport à celle des boues des stations de traitement des eaux usées (environ 2% en moyenne ; Guivarch, 2001). Quant au P-Olsen pouvant être un indicateur de la biodisponibilité du phosphore (Dorioz, 2013), il est à une teneur d'environ 1 g.kg^{-1} de matière sèche dans les boues de Vercia. Cette valeur est très élevée par rapport aux valeurs trouvées dans des sols (20 – 90 mg.kg^{-1} ; Mouchart et Fourrié, 2007) ce qui fait de ces boues un bon fertilisant pour le milieu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références

[A]

Abou-Elela, S.I., Golinielli, G., Abou-Taleb, E.M. et Hellal, M.S., Municipal wastewater treatment in horizontal and vertical flows constructed wetlands. Ecological Engineering, 2013, vol. 61, Part A, pp.460-468.

Abou-Elela, S.I. et Hellal, M.S., Municipal wastewater treatment using vertical flow constructed wetlands planted with Canna, Phragmites and Cyprus. Ecol. Eng., 2012, vol. 47, pp.209-213.

Ádám, K., Kristine Søvik, A. et Krogstad, T., Sorption of phosphorous to Filtralite-PTM—The effect of different scales. Water Research, 2006, vol. 40, n° 6, pp.1143-1154.

Ádám, K., Krogstad, T., Vråle, L., Søvik, A.K. et Jenssen, P.D., Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P®—Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. Ecological Engineering, 2007, vol. 29, n° 2, pp.200-208.

Adams, M.A., 31P-NMR identification of phosphorus compounds in neutral extracts of mountain ash (Eucalyptus regnans F. Muell.) soils. Soil Biology and Biochemistry, 1990, vol. 22, n° 3, pp.419-421.

Adrados, B., Sánchez, O., Arias, C.A., Becares, E., Garrido, L., Mas, J., Brix, H. et Morató, J., Microbial communities from different types of natural wastewater treatment systems: Vertical and horizontal flow constructed wetlands and biofilters. Water Research, 2014, vol. 55, pp.304-312.

AFNOR, 2005. Recueil Normes et Réglementation Environnement., Qualité de l'eau, Vol 1 (p552), Vol 2 (p502).

Agence de l'eau, R.C., 1999. Epuration des eaux usées par des filtres plantés de macrophytes., Agence de l'eau RM&C.

Ajiboye, B., Akinremi, O.O., Hu, Y. et Jürgensen, A., XANES Speciation of Phosphorus in Organically Amended and Fertilized Vertisol and Mollisol. Soil Science Society of America Journal, 2008, vol. 72, n° 5.

Akhtar, M., McCallister, D.L. et Eskridge, K.M., Availability and fractionation of phosphorus in sewage sludge-amended soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2002, vol. 33, n° 13-14, pp.2057-2068.

Akratos, C.S. et Tsihrintzis, V.A., Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. Ecological Engineering, 2007, vol. 29, n° 2, pp.173-191.

Almstrand, R., Lykmark, P., Sorensson, F. et Hermansson, M., Nitrification potential and population dynamics of nitrifying bacterial biofilms in response to controlled shifts of ammonium concentrations in wastewater trickling filters. Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, n° 17, p.7.

Altundoğan, H.S. et Tümen, F., Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: the activation study. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003, vol. 78, n° 7, pp.824-833.

Amirbahman, A., Pearce, A.R., Bouchard, R.J., Norton, S.A. et Kahl, J.S., Relationship between hypolimnetic phosphorus and iron release from eleven lakes in Maine, USA. Biogeochemistry, 2003, vol. 65, n° 3, pp.369-386.

Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R. et Arce, F., Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, vol. 285, n° 2, pp.476-486.

Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D. et López, R., Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, vol. 347, n° 1, pp.112-119.

Arai, Y. et Sparks, D.L., ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, vol. 241, n° 2, pp.317-326.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Arias, C.A., Del Bubba, M. et Brix, H., Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. Water Research, 2001, vol. 35, n° 5, pp.1159-1168.

Artz, R.R.E., Chapman, S.J., Jean Robertson, A.H., Potts, J.M., Laggoun-Défarge, F., Gogo, S., Comont, L., Disnar, J.-R. et Francez, A.-J., FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. Soil Biology and Biochemistry, 2008, vol. 40, n° 2, pp.515-527.

Azzoni, R., Giordani, G. et Viaroli, P., Iron–sulphur–phosphorus Interactions: Implications for Sediment Buffering Capacity in a Mediterranean Eutrophic Lagoon (Sacca di Goro, Italy). Hydrobiologia, 2005, vol. 550, n° 1, pp.131-148.

[B]

Babatunde, A.O., Zhao, Y.Q., Burke, A.M., Morris, M.A. et Hanrahan, J.P., Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. Environmental Pollution, 2009, vol. 157, n° 10, pp.2830-2836.

Barbanti, A., Bergamini, M.C., Frascari, F., Miserocchi, S. et Rosso, G., Critical Aspects of Sedimentary Phosphorus Chemical Fractionation. Journal of Environment Quality, 1994, vol. 23, n° 5.

Beauchemin, S., Hesterberg, D., Chou, J., Beauchemin, M., Simard, R.R. et Sayers, D.E., Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. Journal of environmental quality, 2003, vol. 32, n° 5, pp.1809-1819.

Bellier, N., Chazarenc, F. et Comeau, Y., Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. Water Research, 2006, vol. 40, n° 15, pp.2965-2971.

Benisch, M., Clark, D., Neethling, J.B., Fredrickson, H.S. et Gu, A., Can tertiary phosphorus removal reliably produce 10 ug/L? Pilot results from Coeur D'Alene. in: Proceedings of WEF/IWA Nutrient Removal Conference, Baltimore, 2007.

Blossfeld, S., Perriguey, J., Sterckeman, T., Morel, J.-L. et Lösch, R., Rhizosphere pH dynamics in trace-metal-contaminated soils, monitored with planar pH optodes. Plant and Soil, 2010, vol. 330, n° 1-2, pp.173-184.

Boström, B., Andersen, J.M., Fleischer, S. et Jansson, M., Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. Hydrobiologia, 1988, vol. 170, n° 1, pp.229-244.

Boutin, C., Liénard, A. et Molle, P., Les fi ltres plantés de roseaux, le lagunage naturel et leurs associations : comment ? pourquoi ? [en ligne]. 2007, 6 p. Disponible sur: http://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/08/Filtres_lagunes_association2007.pdf.

Bowman, R.A. et Cole, C.V., An Exploratory Method for Fractionation of Organic Phosphorus From Grassland Soils. Soil Science, 1978, vol. 125, n° 2.

Brandes, J.A., Ingall, E. et Paterson, D., Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using soft X-ray fluorescence spectromicroscopy. Marine Chemistry, 2007, vol. 103, n° 3–4, pp.250-265.

Brix, H. et Arias, C.A., The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. Ecological Engineering, 2005, vol. 25, n° 5, pp.491-500.

Brix, H., Arias, C.A. et del Bubba, M., Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. Water Sci. Technol., 2001, vol. 44, n° 11-12, pp.47-54.

Byrne, R.H. et Kester, D.R., Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. Marine Chemistry, 1976, vol. 4, n° 3, pp.255-274.

[C]

Cade-Menun, B. et Liu, C.W., Solution Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Soils from 2005 to 2013: A Review of Sample Preparation and Experimental Parameters. Soil Science Society of America Journal, 2014, vol. 78, n° 1.

Cade-Menun, B.J., Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Talanta, 2005, vol. 66, n° 2, pp.359-371.

Cade-Menun, B.J. et Preston, C.M., A Comparison of Soil Extraction Procedures for 31P Nmr Spectroscopy. Soil Science, 1996, vol. 161, n° 11, pp.770-785.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Caraco, N.F., Cole, J.J. et Likens, G.E., Sulfate control of phosphorus availability in lakes. Hydrobiologia, 1993, vol. 253, n° 1-3, pp.275-280.

Caravelli, A.H., Contreras, E.M. et Zaritzky, N.E., Phosphorous removal in batch systems using ferric chloride in the presence of activated sludges. Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 177, n° 1-3, pp.199-208.

Carman, R., Edlund, G. et Damberg, C., Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in mrine and lacustrine sediments: a31NMR study. Chemical Geology, 2000, vol. 163, n° 1–4, pp.101-114.

Castaldi, P., Silvetti, M., Garau, G. et Deiana, S., Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste). Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 182, n° 1-3, pp.266-272.

CEEP, Scope Newsletter n° 71 [en ligne]. 2008, Disponible sur: http://www.ceep-phosphates.org.

Chang, S.C. et Jackson, M.L., Fractionation of Soil Phosphorus. Soil Science, 1957, vol. 84, n° 2.

Chen, T.-H., Wang, J., Zhou, Y.-F., Yue, Z.-B., Xie, Q.-Q. et Pan, M., Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance. Bioresource Technology, 2014, vol. 151, pp.1-5.

Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K. et Hirotsu, T., Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, vol. 298, n° 2, pp.602-608.

CIPEL, Halte au phosphates dans les détergents [en ligne]. Communiqué de presse, 2004, 3 p. Disponible sur: http://www.delaplanete.org/flash/reportage6/communique.pdf.

CIPEL, Produits lave vaisselle en France (bassin lémanique) [en ligne]. 2008, Disponible sur: http://unepouletterueducoq.unblog.fr/files/2008/08/r402tableauxcompletsfr08.pdf.

Claveau-Mallet, D., Wallace, S. et Comeau, Y., Model of Phosphorus Precipitation and Crystal Formation in Electric Arc Furnace Steel Slag Filters. Environmental Science & Technology, 2012, vol. 46, n° 3, pp.1465-1470.

Colombet, D., Traitement de l'azote des effluents de collectivités rurales: études des phénomènes de nitrification et dénitrification sur filtres plantés de roseaux. Mémoire de master environnement et risques, [s.l.], Université Claude Bernard Lyon I, 2006, 80 p.

Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W. et Oldham, W.K., Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. Water Research, 1986, vol. 20, n° 12, pp.1511-1521.

Compaoré, E., Fardeau, J.-C., Morel, J.-L. et Sedogo, M.P., Le phosphore biodisponible des sols : une des clés de l'agriculture durable en Afrique de l'Ouest. Cahiers Agricultures, 2001, vol. 10, n° 2, pp.81-85.

Condron, L.M., Goh, K.M. et Newman, R.H., Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by 31P nuclear magnetic resonance analysis. Journal of Soil Science, 1985, vol. 36, n° 2, pp.199-207.

Cook, R.B., Distributions of Ferrous Iron and Sulfide in an Anoxic Hypolimnion. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1984, vol. 41, n° 2, pp.286-293.

Cordell, D., Drangert, J.-O. et White, S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change, 2009, vol. 19, n° 2, pp.292-305.

Cordell, D. et Neset, T.S.S., Phosphorus vulnerability: A qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity. Global Environmental Change, 2014, vol. 24, pp.108-122.

Cordell, D., Neset, T.-S.S. et Prior, T., The phosphorus mass balance: identifying 'hotspots' in the food system as a roadmap to phosphorus security. Current Opinion in Biotechnology, 2012, vol. 23, n° 6, pp.839-845.

[D]

Dai, K.H., David, M.B., Vance, G.F. et Krzyszowska, A.J., Characterization of phosphorus in a spruce-fir spodosol by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. Soil Science Society of America (USA), 1996.

Davelaar, D., Ecological significance of bacterial polyphosphate metabolism in sediments. Hydrobiologia, 1993, vol. 253, n° 1-3, pp.179-192.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

De Gregorio, C., Caravelli, A.H. et Zaritzky, N.E., Performance and biological indicators of a laboratory-scale activated sludge reactor with phosphate simultaneous precipitation as affected by ferric chloride addition. Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 165, n° 2, pp.607-616.

De Gregorio, C., Caravelli, A.H. et Zaritzky, N.E., Application of biological indices and a mathematical model for the detection of metal coagulant overload in a laboratory scale activated sludge reactor with phosphate simultaneous precipitation. Chemical Engineering Journal., 2011, vol. 172, n° 1, pp.52-60.

Del Bubba, M., Arias, C.A. et Brix, H., Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. Water Research, 2003, vol. 37, n° 14, pp.3390-3400.

Deronzier, G. et Choubert, J.-M., 2004. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration de boues activées., Document technique, FNDAE 29, Paris.

Diáková, K., Holcová, V., Šíma, J. et Dušek, J., The Distribution of Iron Oxidation States in a Constructed Wetland as an Indicator of Its Redox Properties. Chemistry & Biodiversity, 2006, vol. 3, n° 12, pp.1288-1300.

Dixon, J.B., Weed, S.B. et C., D.R., Minerals in soil environments, Soil Science Society of America, 1989, 1244 p.

Dong, L., Yang, Z. et Liu, X., Phosphorus fractions, sorption characteristics, and its release in the sediments of Baiyangdian Lake, China. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, vol. 179, n° 1-4, pp.335-345.

Dong, L.M., Yang, Z.F. et Liu, X.H., Factors affecting the internal loading of phosphorus from calcareous sediments of Baiyangdian Lake in North China. Environmental Earth Sciences, 2011, vol. 64, n° 6, pp.1617-1624.

Dong, Z. et Sun, T., A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands—Promoting coexistence of partial-nitrification and ANAMMOX. Ecol. Eng., 2007, vol. 31, n° 2, pp.69-78.

Dorioz, J.-M., Mécanismes et maitrise de la pollution diffuse agricole : le cas du phosphore et sa portée générale. Base [En ligne], 2013, vol. 17, n° 1, pp.277-291.

Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J. et Smith, K.A., Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. Water Research, 1999, vol. 33, n° 17, pp.3595-3602.

Du, Y.-J., Wei, M.-L., Reddy, K.R., Liu, Z.-P. et Jin, F., Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, 2014.

Du, Y.-J., Wei, M.-L., Reddy, K.R., Liu, Z.-P. et Jin, F., Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, 2014, vol. 271, pp.131-140.

[E]

Eckert, W., Nishri, A. et Parparova, R., Factors Regulating the Flux of Phosphate at the Sediment - Water Interface of a Subtropical Calcareous Lake: a Simulation Study with Intact Sediment Cores. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, vol. 99, n° 1-4, pp.401-409.

El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Montargès-Pelletier, E., Kazpard, V., Barrès, O. et Ghanbaja, J., Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. Water Research, 2004, vol. 38, n° 3, pp.756-768.

El Samrani, A.G., Lartiges, B.S. et Villiéras, F., Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. Water Research, 2008, vol. 42, n° 4–5, pp.951-960.

Ellerbrock, R.H., Gerke, H.H., Bachmann, J. et Goebel, M.O., Composition of Organic Matter Fractions for Explaining Wettability of Three Forest Soils. Soil Science Society of America Journal, 2005, vol. 69, n° 1.

Erler, D.V., Tait, D., Eyre, B.D. et Bingham, M., Observations of nitrogen and phosphorus biogeochemistry in a surface flow constructed wetland. Science of The Total Environment, 2011, vol. 409, n° 24, pp.5359-5367.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Eveborn, D., Gustafsson, J.P., Hesterberg, D. et Hillier, S., XANES Speciation of P in Environmental Samples: An Assessment of Filter Media for on-Site Wastewater Treatment. Environmental Science & Technology, 2009, vol. 43, n° 17, pp.6515-6521.

Exley, C., Chappell, J.S. et Birchall, J.D., A mechanism for acute aluminium toxicity in fish. Journal of Theoretical Biology, 1991, vol. 151, n° 3, pp.417-428.

[F]

Faulwetter, J.L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, M.D., Brisson, J., Camper, A.K. et Stein, O.R., Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. Ecological Engineering, 2009, vol. 35, n° 6, pp.987-1004.

Fernandes, G.W., Kunz, A., Steinmetz, R.L.R., Szogi, A., Vanotti, M., Flores, E.M.d.M. et Dressler, V.L., Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. Environmental technology, 2012, vol. 33, n° 13-15, pp.1677-1683.

Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P. et Daufin, G., Water, wastewater and waste management in brewing industries. Journal of Cleaner Production, 2006, vol. 14, n° 5, pp.463-471.

Francioso, O., Sanchez-Cortes, S., Tugnoli, V., Ciavatta, C. et Gessa, C., Characterization of Peat Fulvic Acid Fractions by Means of FT-IR, SERS, and 1H, 13C NMR Spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1998, vol. 52, n° 2, pp.270-277.

Franke, R. et Hormes, J., The P K-near edge absorption spectra of phosphates. Physica B: Condensed Matter, 1995, vol. 216, n° 1–2, pp.85-95.

Frossard, E., Feller, C., Tiessen, H., Stewart, J.W.B., Fardeau, J.C. et Morel, J.L., Can an isotopic method allow for the determination of the phosphate-fixing capacity of soils? Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1993, vol. 24, n° 5-6, pp.367-377.

Fytianos, K. et Kotzakioti, A., Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece. Environmental Monitoring and Assessment, 2005, vol. 100, n° 1-3, pp.191-200.

Fytianos, K., Voudrias, E. et Raikos, N., Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. Environmental Pollution, 1998, vol. 101, n° 1, pp.123-130.

[G]

Gabriel, O., Balla, D., Kalettka, T., Schilling, C. et Zessner, M., Estimating the influence of increased nitrate loads from wastewater on phosphorus mobility in river sediments. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 2006, vol. 34, n° 4, pp.333-345.

GarcÍa, J., Rousseau, D.P.L., MoratÓ, J., Lesage, E.L.S., Matamoros, V. et Bayona, J.M., Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, vol. 40, n° 7, pp.561-661.

Geelhoed, J.S., Hiemstra, T. et Van Riemsdijk, W.H., Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, vol. 61, n° 12, pp.2389-2396.

Ghassemi, M. et Recht, H.L., 1971. Phosphate precipitation with ferrous iron. Agency, P.N.E.U.E.P. (ed), p. 69, Washington, DC.

Giguet-Covex, C., Poulenard, J., Chalmin, E., Arnaud, F., Rivard, C., Jenny, J.P. et Dorioz, J.M., XANES spectroscopy as a tool to trace phosphorus transformation during soil genesis and mountain ecosystem development from lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, vol. 118, pp.129-147.

Glennie, E.B., Littlejohn, C., Gendebien, A., Hayes, A., Palfrey, R., Sivil, D. et Wright, K., Phosphates and alternative detergent builders, Report for the EU Environment Directorate, Report n° UC 4011, contract No 12565-0, 2002, 172 p.

Golla, G., Petit, K. et Hocquet, C., 2010. Bilan 2008 de l'assainissement en France. Bilan 2008 de l'assainissement en France., p. 27, Office International de l'Eau / Ministre de l'Ecologie, de l'Energie, du développement Durable et de la Mer.

Golterma.Hl, The chemistry of phosphate and nitrogen compounds in sediments, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, 251 p.

Golterman, H., Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. Hydrobiologia, 1996, vol. 335, n° 1, pp.87-95.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Golterman, H., Paing, J., Serrano, L. et Gomez, E., Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. Hydrobiologia, 1997, vol. 364, n° 1, pp.99-104.

Golterman, H.L., The role of the ironhydroxide-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. Hydrobiologia, 1995, vol. 297, n° 1, pp.43-54.

Golterman, H.L., Phosphate release from anoxic sediments or `What did Mortimer really write?'. Hydrobiologia, 2001, vol. 450, n° 1, pp.99-106.

Gonsiorczyk, T., Casper, P. et Koschel, R., Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake District (Germany). Water Science and Technology, 1998, vol. 37, n° 3, pp.51-58.

Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P. et Pédrot, M., Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. Geoderma, 2009, vol. 154, n° 1–2, pp.13-19.

Guggenberger, G., Christensen, B.t., Rubæk, G. et Zech, W., Land-use and fertilization effects on P forms in two European soils: resin extraction and 31P-NMR analysis. European Journal of Soil Science, 1996, vol. 47, n° 4, pp.605-614.

Guivarch, A., Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines. Thèse: Sciences Agronomiques. Bordeaux, Institut National de la Recherche Agronomique, 2001, 309 p.

[H]

Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F. et Gerzabek, M.H., Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. Geoderma, 1998, vol. 83, n° 3–4, pp.331-342.

Hammer, D.A., Constructed wetland for wastewater treatment : municipal, industrial, and agricultural, Lewis Publichers, 1989,

Hantush, M., Kalin, L., Isik, S. et Yucekaya, A., Nutrient Dynamics in Flooded Wetlands. I: Model Development. Journal of Hydrologic Engineering, 2013, vol. 18, n° 12, pp.1709-1723.

Harouiya, N., Prost-Boucle, S., Morlay C., Esser, D., Martin, S. and Molle P., Performance evaluation of phosphorus removal by apatite in constructed wetlands trating domestic wastewater: column and pilot experiments. Internation journal of environmental analytical chemistry, 2011, vol. 91, n° 7-8, pp.740-752.

Hashimoto, Y. et Watanabe, Y., Combined applications of chemical fractionation, solution 31P-NMR and P K-edge XANES to determine phosphorus speciation in soils formed on serpentine landscapes. Geoderma, 2014, vol. 230–231, pp.143-150.

Hawkes, G.E., Powlson, D.S., Randall, E.W. et Tate, K.R., A 31P nuclear magnetic resonance study of the phosphorus species in alkali extracts of soils from long-term field experiments. Journal of Soil Science, 1984, vol. 35, n° 1, pp.35-45.

Haygarth, P.M. et Sharpley, A.N., Terminology for Phosphorus Transfer. Journal of Environment Quality, 2000, vol. 29, n° 1.

Hedley, M.J., Stewart, J.W.B. et Chauhan, B.S., Changes in Inorganic and Organic Soil Phosphorus Fractions Induced by Cultivation Practices and by Laboratory Incubations. Soil Science Society of America Journal, 1982, vol. 46, n° 5, pp.970-976.

Heijs, S.K., Jonkers, H.M., van Gemerden, H., Schaub, B.E.M. et Stal, L.J., The Buffering Capacity Towards Free Sulphide in Sediments of a Coastal Lagoon (Bassin d'Arcachon, France)—the Relative Importance of Chemical and Biological Processes. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1999, vol. 49, n° 1, pp.21-35.

Heistad, A., Paruch, A.M., Vråle, L., Ádám, K. et Jenssen, P.D., A high–performance compact filter system treating domestic wastewater. Ecological Engineering, 2006, vol. 28, n° 4, pp.374-379.

Hesterberg, D., Chapter 11 - Macroscale Chemical Properties and X-Ray Absorption Spectroscopy of Soil Phosphorus. Developments in Soil Science, 2010, vol. Volume 34, pp.313-356.

Hesterberg, D., Zhou, W., Hutchison, K.J., Beauchemin, S. et Sayers, D.E., XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. Journal of Synchrotron Radiation, 1999, vol. 6, n° 3, pp.636-638.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Hieltjes, A.H.M. et Lijklema, L., Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments1. Journal of Environment Quality, 1980, vol. 9, n° 3.

Hinedi, Z.R. et Chang, A.C., Solubility and Phosphorus-31 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance of Phosphorus in Sludge-Amended Soils. Soil Science Society of America Journal, 1989, vol. 53, n° 4.

Hupfer, M. et Lewandowski, J., Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology. International Review of Hydrobiology., 2008, vol. 93, n° 4-5, pp.415-432.

Husson, O., Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. Plant and Soil, 2013, vol. 362, n° 1-2, pp.389-417.

[I]

Ingall, E.D., Brandes, J.A., Diaz, J.M., de Jonge, M.D., Paterson, D., McNulty, I., Elliott, W.C. et Northrup, P., Phosphorus K -edge XANES spectroscopy of mineral standards. Journal of Synchrotron Radiation, 2010, vol. 18, n° 2, pp.189-197.

Ivanoff, D.B., Reddy, K.R. et Robinson, S., Chemical Fractionation of Organic Phosphorus in Selected Histosols 1. Soil Science, 1998, vol. 163, n° 1, pp.36-45.

IWA, Constructed wetlands for pollution control: Process, performance, design and operation [en ligne]. Scientific and technical report n°8, 2000.

[J]

Jakobsen, R. et Postma, D., Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Rømø, Denmark. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, vol. 63, n° 1, pp.137-151.

Jarvie, H.P., Neal, C., Warwick, A., White, J., Neal, M., Wickham, H.D., Hill, L.K. et Andrews, M.C., Phosphorus uptake into algal biofilms in a lowland chalk river. Science of The Total Environment, 2002, vol. 282–283, pp.353-373.

Jensen, H.S., Kristensen, P., Jeppesen, E. et Skytthe, A., Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. Hydrobiologia, 1992, vol. 235-236, n° 1, pp.731-743.

Jetten, M.S.M., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrecht, M., Kuenen, G. et Strous, M., Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (‘anammox’) process. Current Opinion in Biotechnology, 2001, vol. 12, n° 3, pp.283-288.

Johansson, L., Industrial By-Products and Natural Substrata as Phosphorus Sorbents. Environmental technology, 1999, vol. 20, n° 3, pp.309-316.

Jönsson, H., Stintzing, A.R., Vinnerås, B. et Salomon, E., Guidelines on the Use of Urine and Faeces in Crop Production, EcoSanRes Programme, 2004.

[K]

Kadlec, R., Knight, R., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. et Haberl, R., Constructed Wetlands for Pollution Control, IWA Publishing, 2000,

Kadlec, R.H. et Wallace, S.D., Treatment Wetlands, Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA, 2008,

Kar, G., Peak, D. et Schoenau, J.J., Spatial Distribution and Chemical Speciation of Soil Phosphorus in a Band Application. Soil Science Society of America Journal, 2012, vol. 76, n° 6.

Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M. et Açikyildiz, M., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 277, n° 2, pp.257-263.

Kerr, J.G., Burford, M., Olley, J. et Udy, J., Phosphorus sorption in soils and sediments: implications for phosphate supply to a subtropical river in southeast Queensland, Australia. Biogeochemistry, 2011, vol. 102, n° 1-3, pp.73-85.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Khare, N., Martin, J.D. et Hesterberg, D., Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, vol. 71, n° 18, pp.4405-4415.

Kim, B., Gautier, M., Molle, P., Michel, P. and Gourdon, R., Pilot-scale experimental study of phosphorus retention in deposit layer of partly saturated vertical flow constructed wetland. Ecological Engineering. 2014a, In press.

Kim, B., Gautier, M., Prost-Boucle, S., Molle, P., Michel, P. and Gourdon, R., Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment. Ecological Engineering, 2014b, vol. 71, 41-47.

Kim, B., Gautier, M., Michel, P., and Gourdon, R., Phosphorus vertical distribution in deposit layer of a vertical flow constructed wetland. 14th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Shanghai, China, 2014

Kim, B., Gautier, M., Michel, P. et Gourdon, R., Physical–chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment. Water Science & Technology, 2013, vol. 68, n° 10, pp.2257-2263.

Kim, B., Gautier, M., Molle, P., Michel, P., Prost-Boucle, S., Colombet, D. et Gourdon, R., Field study of wastewater treatment with partially flooded vertical-flow constructed wetlands using AZOE® process. in: 13th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 25-29 November 2012, Perth, Australia, 2012.

Kizewski, F., Liu, Y.-T., Morris, A. et Hesterberg, D., Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other environmental systems. Journal of environmental quality, 2011, vol. 40, n° 3, pp.751-766.

Kleeberg, A., Herzog, C., Jordan, S. et Hupfer, M., What drives the evolution of the sedimentary phosphorus cycle? Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters, 2010, vol. 40, n° 2, pp.102-113.

Kouki, S., M'hiri, F., Saidi, N., Belaïd, S. et Hassen, A., Performances of a constructed wetland treating domestic wastewaters during a macrophytes life cycle. Desalination, 2009, vol. 246, n° 1-3, pp.452-467.

Kruse, J. et Leinweber, P., Phosphorus in sequentially extracted fen peat soils: A K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy study. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2008, vol. 171, n° 4, pp.613-620.

Kulaev, I.S. et Vagabov, V.M., Polyphosphate metabolism in micro-organisms. Advances in microbial physiology, 1983, vol. 24, pp.83-171.

Kuma, K., Nishioka, J. et Matsunaga, K., Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. Limnology and Oceanography, 1996, vol. 41, n° 3, pp.396-407.

[L]

Laanbroek, H.J., Bacterial cycling of minerals that affect plant growth in waterlogged soils: a review. Aquatic Botany, 1990, vol. 38, n° 1, pp.109-125.

Langergraber, G., Rousseau, D.P.L., García, J. et Mena, J., CWM1: a general model to describe biokinetic processes in subsurface flow constructed wetlands. Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research, 2009, vol. 59, n° 9, pp.1687-1697.

Larsson, S., Short-rotation willow biomass plantations irrigated and fertilised with wastewater. Results from a 4-year multidisciplinary field project in Sweden, France, Northern Ireland and Greece supported by the EU-FAIR Programme [en ligne]. FAIR5-CT97-3947, 2003, 48 p.

Lazzarotto, J., Dominik, J. et Dorioz, J.M., Spéciations et biodisponibilité du phosphore particulaire dans les sédiments et suspensions dans le milieu aquatique continental. Océanis, 2007, vol. 33, n° 1/2, pp.147-164.

Lehmann, J., Lan, Z., Hyland, C., Sato, S., Solomon, D. et Ketterings, Q.M., Long-Term Dynamics of Phosphorus Forms and Retention in Manure-Amended Soils. Environmental Science & Technology, 2005, vol. 39, n° 17, pp.6672-6680.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Lehtoranta, J. et Heiskanen, A.-S., Dissolved iron:phosphate ratio as an indicator of phosphate release to oxic water of the inner and outer coastal Baltic Sea. Hydrobiologia, 2003, vol. 492, n° 1-3, pp.69-84.

Leinweber, P., Haumaier, L. et Zech, W., Sequential extractions and 31P-NMR spectroscopy of phosphorus forms in animal manures, whole soils and particle-size separates from a densely populated livestock area in northwest Germany. Biology and Fertility of Soils, 1997, vol. 25, n° 1, pp.89-94.

Lesavre, J., Epuration des eaux résiduaires urbaines [en ligne]. Diaporama, 2006, 44 p. Disponible sur: http://www.eau-seinenormandie.fr/fileadmin/mediatheque/Politique_de_leau/Session_de_sept_07/1a.pdf.

Li, L. et Stanforth, R., Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α-FeOOH). Journal of Colloid and Interface Science, 2000, vol. 230, n° 1, pp.12-21.

LIFE, Dénitratation et déphosphatation des eaux épurées de station d'épuration par irrigation des taillis à très courtes rotation. Rapport final. LIFE 97ENV/F/182, 2001, 120 p.

Liu, J. et Davis, A.P., Phosphorus Speciation and Treatment Using Enhanced Phosphorus Removal Bioretention. Environmental Science & Technology, 2014, vol. 48, n° 1, pp.607-614.

Lowe, E.F. et Keenan, L.W., Managing phosphorus-based, cultural eutrophication in wetlands: a conceptual approach. Ecological Engineering, 1997, vol. 9, n° 1-2, pp.109-118.

Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J. et Avena, M., Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, vol. 300, n° 2, pp.511-518.

[M]

Maine, M.A., Hammerly, J.A., Leguizamon, M.S. et Pizarro, M.J., Influence of the pH and redox potential on phosphate activity in the Parana Medio system. Hydrobiologia, 1992, vol. 228, n° 1, pp.83-90.

Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H. et Sánchez, G., Temporal and spatial variation of phosphate distribution in the sediment of a free water surface constructed wetland. Science of The Total Environment, 2007, vol. 380, n° 1-3, pp.75-83.

Majzlan, J., Navrotsky, A. et Schwertmann, U., Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)3), schwertmannite (~FeO(OH)3/4(SO4)1/8), and ε-Fe2O3. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, vol. 68, n° 5, pp.1049-1059.

Makarov, M., Haumaier, L. et Zech, W., The nature and origins of diester phosphates in soils: a 31P-NMR study. Biology and Fertility of Soils, 2002, vol. 35, n° 2, pp.136-146.

Mann, R.A. et Bavor, H.J., Phosphorus Removal in Constructed Wetlands Using Gravel and Industrial Waste Substrata. Water Science and Technology, 1993, vol. 27, n° 1, pp.107-113.

Martín, M., Gargallo, S., Hernández-Crespo, C. et Oliver, N., Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland. Ecological Engineering, 2013, vol. 61, Part A, pp.34-42.

Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N. et Pucci, B., Winery high organic content wastewater treated by constructed wetlands in Mediterranean climate. in: IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Arusha (TZ), 2002.

Maurer, M. et Boller, M., Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. Water Science and Technology, 1999, vol. 39, n° 1, pp.147-163.

McDowell, R.W., Condron, L.M., Mahieu, N., Brookes, P.C., Poulton, P.R. et Sharpley, A.N., Analysis of potentially mobile phosphorus in arable soils using solid state nuclear magnetic resonance. Journal of environmental quality, 2002, vol. 31, n° 2, pp.450-456.

McDowell, R.W., Condron, L.M., Stewart, I. et Cave, V., Chemical Nature and Diversity of Phosphorus in New Zealand Pasture Soils Using 31P Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Sequential Fractionation. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2005, vol. 72, n° 3, pp.241-254.

McDowell, R.W. et Sharpley, A.N., Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. Geoderma, 2003, vol. 112, n° 1-2, pp.143-154.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

McDowell, R.W. et Stewart, I., The phosphorus composition of contrasting soils in pastoral, native and forest management in Otago, New Zealand: Sequential extraction and 31P NMR. Geoderma, 2006, vol. 130, n° 1–2, pp.176-189.

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

Michel, P., Procédé et installation de traitement d'effluents. Brevet FR2900921A1. 9 juin 2006.

Michel, P., Procédé et installation de traitement d'effluents. Brevet EP1857419A1. 21 novembre 2007.

Michel, P., Procédé et installation de traitement d'effluents. Brevet WO201215026A2. 8 novembre 2012.

Ministère de l'Écologie, d.D.D.e.d.l.É., Zone sensibles en France ; Directive du conseil N° 91/271/CEE, 1997 [en ligne]. 2011, Disponible sur: http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/recueil/03_AC/carte_zone_sensible_septembre_2011.jpg.

Molle, P., Filtres plantés de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore. Thèse: Energétique, génie des procédés. Montpellier, Université Montpellier II, 2003, 280 p.

Molle, P., Les filtres plantés de roseaux : évolution de la recherche et tendances actuelles. Sciences Eaux & Territoires, 2012, vol. 09, pp.24-31.

Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A. et Kabbabi, A., Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands, 2005,

Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G. et Iwema, A., How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the French systems. Water Science & Technology, 2005, vol. 51, n° 9, pp.11-21.

Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A. et Iwema, A., Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behaviour of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads. Water Research, 2006, vol. 40, n° 3, pp.606-612.

Molle, P., Martin, S., Esser, D., Besnault, S., Morlay, C. et Harouiya, N., Phosphorus removal by the use of appatite in constructed wetlands: Design recommendations. Water Practice & Technology, 2011, vol. 6, n° 3.

Molle, P., Prost-Boucle, S. et Lienard, A., Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands: A full-scale experiment study. Ecological Engineering, 2008, vol. 34, n° 1, pp.23-29.

Montigny, C.d. et Prairie, Y.T., The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment. Hydrobiologia, 1993, vol. 253, n° 1-3, pp.141-150.

Montigny, C.d. et Prairie, Y.T., The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment. Hydrobiologia, 1993, vol. 253, n° 1-3, pp.141-150.

Morel, J.L., Fardeau, J.C., Béruff, M.A. et Guckert, A., Phosphate fixing capacity of soils: A survey, using the isotopic exchange technique, or soils from north-eastern France. Fertilizer research, 1989, vol. 19, n° 2, pp.103-111.

Mortimer, C.H., The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. J. Ecol., 1941, vol. 29, n° 2, pp.280-329.

Mortimer, C.H., The Exchange of Dissolved Substances between Mud and Water in Lakes. J. Ecol., 1942, vol. 30, n° 1, pp.147-201.

Mouchart, A. et Fourrié, L., Gestion des déjections animales et qualité des eaux : transfert du phosphore par ruissellement et drainage hors des parcelles d'épandage - stocks de phosphore et gestion des apports sur l'exploitation, Association de Coordination Technique Agricole, 2007, 40 p.

Moustafa, M.Z., White, J.R., Coghlan, C.C. et Reddy, K.R., Influence of hydropattern and vegetation on phosphorus reduction in a constructed wetland under high and low mass loading rates. Ecological Engineering, 2012, vol. 42, pp.134-145.

Munoz, M., Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans des magmas hydratés. Thèse: Géomatériaux, Université de Marne-La-Vallée, 2003, 261 p.

Murphy, J. et Riley, J.P., A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, 1962, vol. 27, n° 0, pp.31-36.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[N]

Negassa, W., Kruse, J., Michalik, D., Appathurai, N., Zuin, L. et Leinweber, P., Phosphorus Speciation in Agro-Industrial Byproducts: Sequential Fractionation, Solution 31P NMR, and P K- and L2,3-Edge XANES Spectroscopy. Environmental Science & Technology, 2010, vol. 44, n° 6, pp.2092-2097.

Newcombe, R.L., Rule, R.A., Hart, B.K. et Möller, G., Phosphorus removal from municipal wastewater by hydrous ferric oxide reactive filtration and coupled chemically enhanced secondary treatment: part I--performance. Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation, 2008, vol. 80, n° 3, pp.238-247.

Newman, R.H. et Tate, K.R., Soil phosphorus characterisation by 31p nuclear magnetic resonance. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1980, vol. 11, n° 9, pp.835-842.

Newville, M., EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 2001, vol. 8, n° 2, pp.96-100.

Newville, M., Līviņš, P., Yacoby, Y., Rehr, J.J. et Stern, E.A., Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. Physical Review B, 1993, vol. 47, n° 21, pp.14126-14131.

Nilsson, N., Persson, P., Lövgren, L. et Sjöberg, S., Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α-FeOOH) particles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, vol. 60, n° 22, pp.4385-4395.

Noack, S.R., Smernik, R.J., McBeath, T.M., Armstrong, R.D. et McLaughlin, M.J., Assessing crop residue phosphorus speciation using chemical fractionation and solution 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Talanta, 2014, vol. 126, pp.122-129.

[O]

Okude, N., Nagoshi, M., Noro, H., Baba, Y., Yamamoto, H. et Sasaki, T.A., P and S K-edge XANES of transition-metal phosphates and sulfates. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999, vol. 101–103, pp.607-610.

Otsuki, A. et Wetzel, R.G., Coprecipitation of phosphate with carbonates in a marl lake. Hydrobiologia, 1972, vol. 17, n° 5, pp.763-767.

[P]

Pant, H.K., Reddy, K.R. et Lemon, E., Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands. Ecological Engineering, 2001, vol. 17, n° 4, pp.345-355.

Parker, F.S., Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine, Adam Hilger, London, 1971,

Patrick, W.H. et Khalid, R.A., Phosphate Release and Sorption by Soils and Sediments: Effect of Aerobic and Anaerobic Conditions. Science, 1974, vol. 186, n° 4158, pp.53-55.

Peak, D., Kar, G., Hundal, L. et Schoenau, J., Kinetics and Mechanisms of Phosphorus Release in a Soil Amended With Biosolids or Inorganic Fertilizer. Soil Science, 2012, vol. 177, n° 3, pp.183-187.

Persson, F., Wik, T., Sörensson, F. et Hermansson, M., Distribution and activity of ammonia oxidizing bacteria in a large full-scale trickling filter. Water Res., 2002, vol. 36, n° 6, pp.1439-1448.

Persson, P., Nilsson, N. et Sjöberg, S., Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide–Aqueous Interface. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, vol. 177, n° 1, pp.263-275.

Pierri, E., Tsamouras, D. et Dalas, E., Ferric phosphate precipitation in aqueous media. Journal of Crystal Growth, 2000, vol. 213, n° 1-2, pp.93-98.

Pilevneli, T., Interactions of water and sediment phosphorus in lake Eymir. Thèse: Master of science in environmental engineering, Natural and applied sciences of middle east technical university, 2013.

Prigent, S., Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux. Thèse: Génie des Procédés. Nantes, Ecole des Mines de Nantes, 2012, 229 p.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Prigent, S., Belbeze, G., Paing, J., Andres, Y., Voisin, J. et Chazarenc, F., Biological characterization and treatment performances of a compact vertical flow constructed wetland with the use of expanded schist. Ecological Engineering, 2013, vol. 52, pp.12-18.

Prochaska, C.A. et Zouboulis, A.I., Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. Ecological Engineering, 2006, vol. 26, n° 3, pp.293-303.

Prochaska, C.A., Zouboulis, A.I. et Eskridge, K.M., Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands, as affected by season, substrate, hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage. Ecological Engineering, 2007, vol. 31, n° 1, pp.57-66.

[Q]

Quétin, P., Bouvier, O., Lazzarotto, J., Moille, J.-P., Poulenard, J. et Dorioz, J.-M., Effet des évolutions du mode d'occupation des sols et d'opérations de maîtrise de la pollution sur le bilan phosphore du bassin versant du Foron, Comm.int. Prot.eaux Leman Campagne 2004, 2005, 157-159 p.

[R]

Rao, A.G., Reddy, T.S.K., Prakash, S.S., Vanajakshi, J., Joseph, J. et Sarma, P.N., pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: A case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. Bioresource Technology, 2007, vol. 98, n° 11, pp.2131-2136.

Ravel, B. et Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 2005, vol. 12, n° 4, pp.537-541.

Reddy, K.R. et D'Angelo, E.M., Global Wetlands. Old World and New. Mitsch, W.J. (ed), ElseVier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shonnon, Tokyo, 1994, p.^pp. 309-324.

Reddy, K.R. et D'Angelo, E.M., Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. Water Science & Technology, 1997, vol. 35, n° 5, pp.1-10.

Roseth, R., Shell sand: A new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2000, vol. 35, n° 8, pp.1335-1355.

Rousseau, D.P., Vanrolleghem, P.A. et Pauw, N.D., Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis. Ecological Engineering, 2004, vol. 23, n° 3, pp.151-163.

Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A. et De Pauw, N., Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. Water Research, 2004, vol. 38, n° 6, pp.1484-1493.

Rousset, A.-S., Optimisation du traitement de l'azote par nitrification-dénitrification sur lits plantés de Macrophytes et plus particulièrement sur la filière Azoé, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg (ENGEES), 2009, 99 p.

Ruttenberg, K.C., Treatise on Geochemistry. Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds), Pergamon, Oxford, 2003, p.^pp. 585-643.

Ryden, J.C., McLaughlin, J.R. et Syers, J.K., Mechanisms of Phosphate Sorption by Soils and Hydrous Ferric Oxide Gel. Journal of Soil Science, 1977, vol. 28, n° 1, pp.72-92.

Ryden, J.C., McLaughlin, J.R. et Syers, J.K., Time-Dependent Sorption of Phosphate by Soils and Hydrous Ferric Oxides. Journal of Soil Science, 1977, vol. 28, n° 4, pp.585-595.

[S]

Sahai, N., Lee, Y.J., Xu, H., Ciardelli, M. et Gaillard, J.-F., Role of Fe(II) and phosphate in arsenic uptake by coprecipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, vol. 71, n° 13, pp.3193-3210.

Sakadevan, K. et Bavor, H.J., Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. Water Research, 1998, vol. 32, n° 2, pp.393-399.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Salomé, M., Cotte, M., Baker, R., Barrett, R., Benseny-Cases, N., Berruyer, G., Bugnazet, D., Castillo-Michel, H., Cornu, C., Fayard, B., Gagliardini, E., Hino, R., Morse, J., Papillon, E., Pouyet, E., Rivard, C., Solé, V.A., Susini, J. et Veronesi, G., The ID21 Scanning X-ray Microscope at ESRF. Journal of Physics: Conference Series, 2013, vol. 425, n° 18.

Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. et Mirabel, P., Chemical composition of rainwater in Eastern France. Atmospheric Environment, 1996, vol. 30, n° 1, pp.59-71.

Sato, S., Solomon, D., Hyland, C., Ketterings, Q.M. et Lehmann, J., Phosphorus Speciation in Manure and Manure-Amended Soils Using XANES Spectroscopy. Environmental Science & Technology, 2005, vol. 39, n° 19, pp.7485-7491.

Schindler, D.W., Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes. Science, 1977, vol. 195, n° 4275, pp.260-262.

Senthilkumar, K., Nesme, T., Mollier, A. et Pellerin, S., Conceptual design and quantification of phosphorus flows and balances at the country scale: The case of France. Global Biogeochemical Cycles, 2012, vol. 26, n° 2, pp.n/a-n/a.

Seo, D.C., Cho, J.S., Lee, H.J. et Heo, J.S., Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. Water Research, 2005, vol. 39, n° 11, pp.2445-2457.

Serpa, D., Falcão, M., Duarte, P., Fonseca, L.C.d. et Vale, C., Evaluation of ammonium and phosphate release from intertidal and subtidal sediments of a shallow coastal lagoon (Ria Formosa – Portugal): a modelling approach. Biogeochemistry, 2007, vol. 82, n° 3, pp.291-304.

Shenker, M., Seitelbach, S., Brand, S., Haim, A. et Litaor, M.I., Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. European Journal of Soil Science, 2005, vol. 56, n° 4, pp.515-525.

Shepherd, H.L., Grismer, M.E. et Tchobanoglous, G., Treatment of High-Strength Winery Wastewater Using a Subsurface-Flow Constructed Wetland. Water Environment Research, 2001, vol. 73, n° 4, pp.394-403.

Shilla, D.A., Asaeda, T. et Kalibbala, M., Phosphorus speciation in Myall Lake sediment, NSW, Australia. Wetlands Ecology and Management, 2009, vol. 17, n° 2, pp.85-91.

Shober, A.L., Hesterberg, D.L., Sims, J.T. et Gardner, S., Characterization of phosphorus species in biosolids and manures using XANES spectroscopy. Journal of environmental quality, 2006, vol. 35, n° 6, pp.1983-1993.

Sirguey, C., Schwartz, C. et Morel, J.-L., Response of Thlaspi caerulescens to Nitrogen, Phosphorus and Sulfur Fertilisation. International Journal of Phytoremediation, 2006, vol. 8, n° 2, pp.149-161.

Skoog, A., West, D.M. et Holler, F.J., Chimie analytique, De Boeck, Paris; Bruxelles, 1997,

Slomp, C.P., Mort, H.P., Jilbert, T., Reed, D.C., Gustafsson, B.G. et Wolthers, M., Coupled Dynamics of Iron and Phosphorus in Sediments of an Oligotrophic Coastal Basin and the Impact of Anaerobic Oxidation of Methane. PLoS ONE, 2013, vol. 8, n° 4.

Smidt, E., Eckhardt, K.-u., Lechner, P., Schulten, H.-r. et Leinweber, P., Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. Biodegradation, 2005, vol. 16, n° 1, pp.67-79.

Smidt, E., Lechner, P., Schwanninger, M., Haberhauer, G. et Gerzabek, M.H., Characterization of Waste Organic Matter by FT-IR Spectroscopy: Application in Waste Science. Applied Spectroscopy, 2002, vol. 56, n° 9, pp.1170-1175.

Smith, S., Takacs, I., Murthy, S., Daigger, G.T. et Szabo, A., Phosphate Complexation Model and Its Implications for Chemical Phosphorus Removal. Water Environment Research, 2008, vol. 80, n° 5, pp.428-438.

Song, C., Cao, X., Li, J., Li, Q., Chen, G. et Zhou, Y., Contributions of phosphatase and microbial activity to internal phosphorus loading and their relation to lake eutrophication. Science in China Series D, 2006, vol. 49, n° 1, pp.102-113.

Søvik, A.K. et Kløve, B., Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. Ecological Engineering, 2005, vol. 25, n° 2, pp.168-182.

Spivakov, B.Y., Maryutina, T.A. et Muntau, H., Phosphorus Speciation in Water and Sediments. Pure and Applied Chemistry, 1999, vol. 71, n° 11.

Stamm, C., Jarvie, H.P. et Scott, T., What's More Important for Managing Phosphorus: Loads, Concentrations or Both? Environmental Science & Technology, 2014, vol. 48, n° 1, pp.23-24.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Stark, K., Plaza, E. et Hultman, B., Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. Chemosphere, 2006, vol. 62, n° 5, pp.827-832.

Stricker, A.-E. et Héduit, A., Phosphore des eaux usées - Etat des lieux et perspectives, Cemagref, 2010, 54 p.

Stumm, W. et Morgan, J.J., Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. 3 éd, John Wiley & sons, New York, 1995, 1022 p.

Szabó, A., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G.T., Licskó, I. et Smith, S., Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. Water Environ. Res., 2008, vol. 80, n° 5, pp.407-416.

Szogi, A.A., Hunt, P.G., Sadler, E.J. et Evans, D.E., Characterization of oxidation–reduction processes in constructed wetlands for swine wastewater treatment. Applied Engineering in Agriculture, 2004, vol. 20, pp.189-200.

[T]

Tao, W. et Wang, J., Effects of vegetation, limestone and aeration on nitritation, anammox and denitrification in wetland treatment systems. Ecol. Eng., 2009, vol. 35, n° 5, pp.836-842.

Tate, K.R. et Newman, R.H., Phosphorus fractions of a climosequence of soils in New zealand tussock grassland. Soil Biology and Biochemistry, 1982, vol. 14, n° 3, pp.191-196.

Tejedor-Tejedor, M.I. et Anderson, M.A., The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. Langmuir, 1990, vol. 6, n° 3, pp.602-611.

Thistleton, J., Berry, T.A., Pearce, P. et Parsons, S.A., Mechanisms of Chemical Phosphorus Removal II: Iron (III) Salts. Process Safety and Environmental Protection., 2002, vol. 80, n° 5, pp.265-269.

Thistleton, J., Clark, T., Pearce, P. et Parsons, S.A., Mechanisms of Chemical Phosphorus Removal: 1—Iron (II) Salts. Process Safety and Environmental Protection, 2001, vol. 79, n° 6, pp.339-344.

Tiessen, H., The Ecophysiology of Plant-Phosphorus Interactions. White, P.J. and Hammond, J.P. (eds), Springer Netherlands2008, pp. 1-7.

Toor, G.S., Hunger, S., Peak, J.D., Sims, J.T. et Sparks, D.L., Advances in the characterization of phosphorus in organic wastes: environmental and agronomic applications. Advances in Agronomy, 2006, vol. 89, pp.1-72.

Toor, G.S., Peak, J.D. et Sims, J.T., Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. Journal of environmental quality, 2005, vol. 34, n° 2, pp.687-697.

Torrens, A., Molle, P., Boutin, C. et Salgot, M., Impact of design and operation variables on the performance of vertical-flow constructed wetlands and intermittent sand filters treating pond effluent. Water Research, 2009, vol. 43, n° 7, pp.1851-1858.

Turner, B.L., Soil organic phosphorus in tropical forests: an assessment of the NaOH–EDTA extraction procedure for quantitative analysis by solution 31P NMR spectroscopy. European Journal of Soil Science, 2008, vol. 59, n° 3, pp.453-466.

Turner, B.L., Cade-Menun, B.J., Condron, L.M. et Newman, S., Extraction of soil organic phosphorus. Talanta, 2005, vol. 66, n° 2, pp.294-306.

Turner, B.L., Driessen, J.P., Haygarth, P.M. et McKelvie, I.D., Potential contribution of lysed bacterial cells to phosphorus solubilisation in two rewetted Australian pasture soils. Soil Biology and Biochemistry, 2003, vol. 35, n° 1, pp.187-189.

Turner, B.L., Mahieu, N. et Condron, L.M., The phosphorus composition of temperate pasture soils determined by NaOH–EDTA extraction and solution 31P NMR spectroscopy. Organic Geochemistry, 2003, vol. 34, n° 8, pp.1199-1210.

Turner, B.L., Newman, S. et Reddy, K.R., Overestimation of Organic Phosphorus in Wetland Soils by Alkaline Extraction and Molybdate Colorimetry. Environmental Science & Technology, 2006, vol. 40, n° 10, pp.3349-3354.

Tusseau-Vuillemin, M.H., Do Food Processing Industries Contribute to the Eutrophication of Aquatic Systems? Ecotoxicology and Environmental Safety, 2001, vol. 50, n° 2, pp.143-152.

[V]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Veneman, P.L.M. et Pickering, E.W., Salt bridge for field redox potential measurements. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1983, vol. 14, n° 8, pp.669-677.

Verhoeven, J.T.A. et Meuleman, A.F.M., Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. Ecological Engineering, 1999, vol. 12, n° 1–2, pp.5-12.

Vohla, C., Alas, R., Nurk, K., Baatz, S. et Mander, U., Dynamics of phosphorus, nitrogen and carbon removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland. Science of The Total Environment, 2007, vol. 380, n° 1-3, pp.66-74.

Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F. et Mander, Ü., Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. Ecological Engineering, 2011, vol. 37, n° 1, pp.70-89.

Vohla, C., Poldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V. et Mander, Ü., Alternative Filter Media for Phosphorous Removal in a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2005, vol. 40, n° 6-7, pp.1251-1264.

Vymazal, J., Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. Ecological Engineering, 2005, vol. 25, n° 5, pp.478-490.

Vymazal, J., Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. Science of The Total Environment, 2007, vol. 380, n° 1-3, pp.48-65.

Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F. et Green, M.B., Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe, Backhuys Publishers, 1998,

Vymazal, J. et Kröpfelová, L., Removal of organics in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: A review of the field experience. Science of The Total Environment, 2009, vol. 407, n° 13, pp.3911-3922.

[W]

Wang, G.-P., Zhai, Z.-L., Liu, J.-S. et Wang, J.-D., Forms and profile distribution of soil phosphorus in four wetlands across gradients of sand desertification in Northeast China. Geoderma, 2008, vol. 145, n° 1-2, pp.50-59.

Wang, S., Jin, X., Zhao, H. et Wu, F., Phosphorus release characteristics of different trophic lake sediments under simulative disturbing conditions. Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 161, n° 2–3, pp.1551-1559.

Wentzel, M.C. et Ekama, G.A., Principles in the design of single-sludge activated-sludge systems for biological removal of carbon, nitrogen and phosphorus. Water Environ. Res., 1997, vol. 69, n° 7, pp.1222-1231.

Williams, J.D.H., Jaquet, J.M. et Thomas, R.L., Forms of Phosphorus in the Surficial Sediments of Lake Erie. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1976, vol. 33, n° 3, pp.413-429.

Williams, J.D.H., Syers, J.K. et Walker, T.W., Fractionation of Soil Inorganic Phosphate by a Modification of Chang and Jackson's Procedure1. Soil Sci. Soc. Am. J., 1967, vol. 31, n° 6, pp.736-739.

Wind, T., The Role of Detergents in the Phosphate-Balance of European Surface Waters [en ligne]. European Water Management Online, 2007, Disponible sur: http://www.ewaonline.de/journal/online.htm.

Worsfold, P.J., Monbet, P., Tappin, A.D., Fitzsimons, M.F., Stiles, D.A. et McKelvie, I.D., Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. Analytica Chimica Acta, 2008, vol. 624, n° 1, pp.37-58.

[Y]

Yousefi, Z. et Mohseni-Bandpei, A., Nitrogen and phosphorus removal from wastewater by subsurface wetlands planted with Iris pseudacorus. Ecological Engineering, 2010, vol. 36, n° 6, pp.777-782.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexes

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Annexe A] Récapitulatif des échantillons solides prélevés sur le terrain

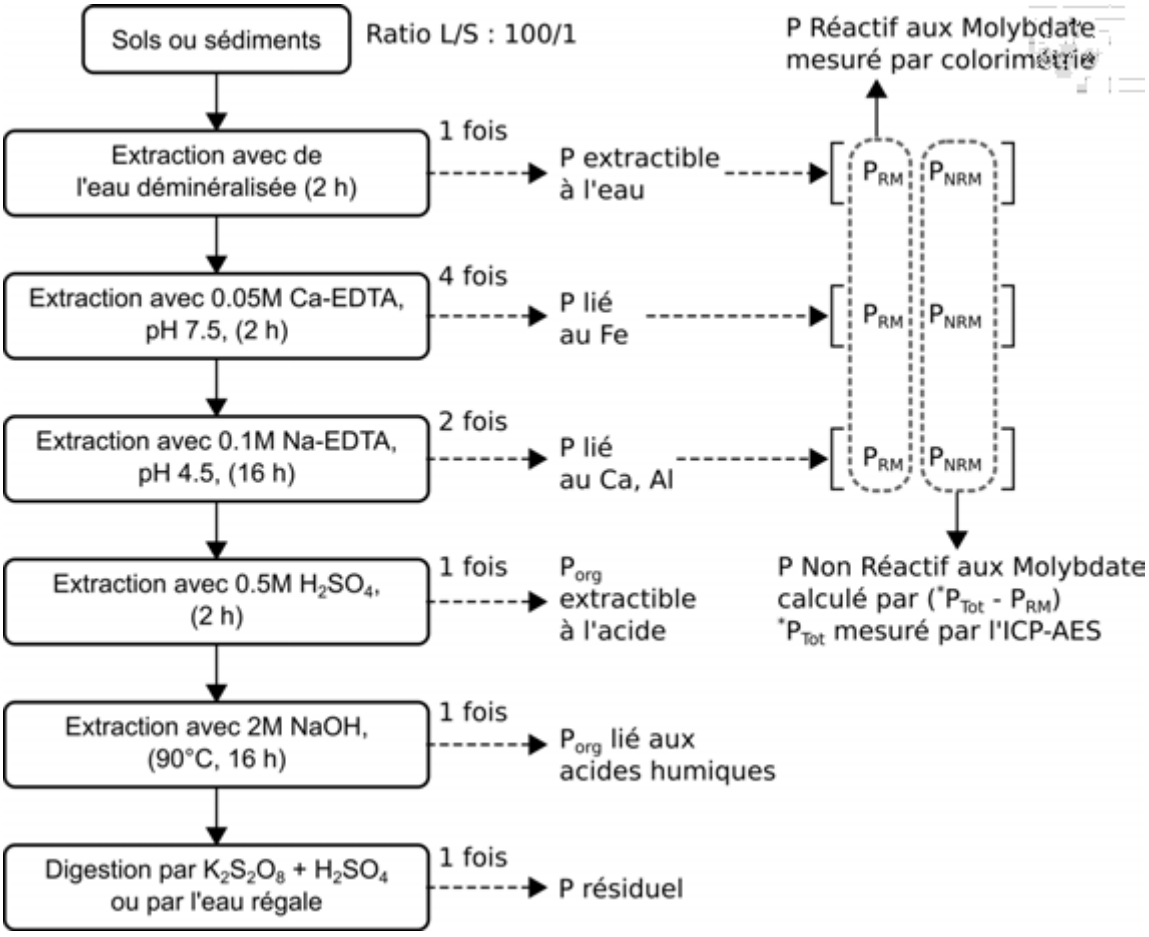
Deux campagnes de prélèvement des échantillons solides ont été conduites dans cette thèse. Le tableau suivant récapitule la nature des échantillons, les conditions de prélèvement sur le terrain, et les articles dans lesquels ils ont été étudiés. .

Campagne	Nature de l'échantillon	Mode de prélèvement	Article
1er (2011)	Matières en suspension (MES) après l'injection du $FeCl_3$	Tamisage humide	II, III
	Boues du 1er étage du FPR	Carottage	II
	Gravions en dessous des boues du 1er étage du FPR	Pelletage manuel	II
	Sables en surface du 2ème étage du FPR	Pelletage manuel	II
2ème (2012)	Boues du 1er étage du FPR	Mini-pelle	III, IV, V
	Couche de filtration en gravions fin	Mini-pelle	V
	Couche intermédiaire en graviers	Mini-pelle	V
	Couche intermédiaire en graviers de taille moyen	Mini-pelle	V

Boram KIM
Thèse en 2014 / Institut national des sciences appliquées de Lyon
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Annexe B] Protocole d'extractions séquentielles du phosphore

Le protocole d'extractions séquentielles adapté de méthode de Golterman (1996) est décrit dans le schéma suivant.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Annexe C] Incertitudes sur les analyses élémentaires

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	**			1,50
Ba	<5%	<10%	**			1,60
Be	<5%	<10%	**			0,40
Bi		<5%	<10%	**		0,10
Cd		<5%	<15%	**		0,12
Ce		<5%	<10%	**		0,14
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,40
Cr	<5%	<10%	**			4,00
Cs		<5%	<10%	**		0,10
Cu	<5%	<10%	**			5,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01
Er			<5%	<10%	**	0,01
Eu				<5%	<10%	0,005
Ga		<5%	<8%	**		0,20
Gd				<5%	<10%	0,013
Ge		<5%	<8%	**		0,15
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,03
Ho			<5%	<10%	**	0,002
In			<5%	**		0,07
La			<5%	<10%	**	0,09
Lu				<5%	<10%	0,003

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
Mo		<5%	<10%	**		0,50
Nb		<5%	<10%	<15%	**	0,09
Nd			<5%	<10%	**	0,06
Ni	<5%	**				5,00
Pb		<5%	<10%	**		0,70
Pr			<5%	<10%	**	0,015
Rb		<5%	<10%	**		0,40
Sb		<5%	<10%	**		0,20
Sm			<5%	<10%	**	0,015
Sn	<5%	<10%	<15%	**		0,45
Sr	<5%	<10%	**			2,00
Ta		<5%	<10%	<15%	**	0,01
Tb				<5%	10%	0,003
Th		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Tm			<5%	<10%	**	0,001
U	<5%	<10%		<15%	**	0,03
V	<5%	<10%	**			0,70
W	<5%	<10%	<15%	**		0,25
Y		<5%	**			0,20
Yb			<5%	<10%	**	0,007
Zn	<10%	**				11,00
Zr	<8%	<15%	**			1,00

Dosage des éléments majeurs et Sc

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO_2	<1%		<5%			<15%	**		0,02
Al_2O_3	<1%			<10%		<15%	**		0,02
Fe_2O_3			<2%		<5%	<15%	**		0,02
MnO			<1%		<5%		<10%	**	0,0002
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,015
CaO		<2%		<5%		<15%	**		0,03
Na_2O		<2%		<5%		<15%	**		0,01
K_2O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO_2				<5%	<10%	**			0,02
P_2O_5			<5%		<10%	**			0,04
					>50 ppm	>20 ppm	>10 ppm	>1 ppm	* L.D. ppm
Sc					<5%		<15%	**	1,00

* La limite de détermination (L.D.) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

** L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué.
Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 12 mois (n = 300 par matériau).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Annexe D] Instrumentations des installations pilotes

Armoire électrique du pilote « LB + PR1 »

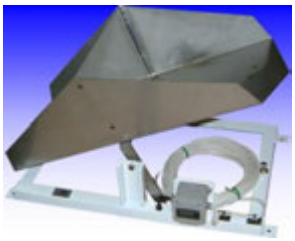


Une armoire électrique a été installée sur le pilote « LB + PR1 ». Elle est conçue pour piloter la pompe principale, les trois vannes motorisées séparant les différents circuits d'eaux et la pompe doseuse.

Mesure de débit d'alimentation du LB, de recirculation et d'entrée du FPR

Ces débits sont mesurés en continu grâce à deux débitmètres magnétiques (Endress Hauser). Ils sont installés sur chaque pilote (LB et FPR).

Mesure de débit en sortie du FPR



Le débit instantané à la sortie du FPR est plus faible qu'à l'entrée. Il est donc difficile de le mesurer en continu par un débitmètre comme ci-dessus. Un système d'augets communicant sur le principe du Tout-Ou-Rien (TOR) en système logique a été installé. Lorsqu'un côté de l'auget, de volume connu, est rempli, il bascule de l'autre côté en envoyant une impulsion observable par un capteur magnétique. A chaque basculement, un volume d'eaux écoulées est comptabilisé. Le débit de sortie peut ainsi être calculé en ramenant le volume cumulé correspondant aux nombres de basculements de l'auget par une unité de temps. L'étalonnage de l'auget a été fait à l'aide d'une éprouvette graduée et d'une balance.

Vannes manuelles pour l'alimentation du pilote FPR



Les deux vannes manuelles ont été installées à l'issue du circuit d'alimentation du FPR du pilote « LB + PR1 » afin de pouvoir réaliser l'alimentation alternée du FPR. La vanne à gauche permet d'alimenter le pilote FPR, tandis que la vanne à droite conduit à rejeter l'effluent du pilote « LB + PR1 ». Grâce à ces deux vannes, le pilote FPR a pu être alimenté comme une des cellules du 1er étage du FPR sur le terrain.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Annexe E] Teneurs en éléments traces métalliques (ETM) dans les boues de la station de Vercia

	Teneurs dans les boues ($mg.kg^{-1}$)		Limites réglementaires pour l'épandage ($mg.kg^{-1}$)		
			Réglementation française	Réglementation européenne (projet future directive européenne, version 24/05/2000)	
ETM	SIEA de Beaufort*	LGCIE**	Arrêté du 8 janvier 1998	prévu pour 2015	prévu pour 2025
Chrome (Cr)	144	63	1000	800	600
Cuivre (Cu)	746	814	1000	800	600
Nickel (Ni)	85	34	200	200	100
Zinc (Zn)	1352	1284	3000	2000	1500
Cr + Cu + Ni + Zn	2327	2195	4000	-	-
Cadmium (Cd)	1,8	1.7	10	5	2
Plomb (Pb)	82	77	800	500	200
Mercure (Hg)	1,9	nm***	10	5	2

* prélèvement effectué par le SIEA de Beaufort en 2011 et analyses effectuées selon les normes NF EN 13346, NF EN ISO 11885 et ISO 16772 (BIODEPE).
** prélèvement effectué par le LGCIE en 2011 et analyses effectuées par ICP-MS (SARM Nancy).
*** non mesuré

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : KIM DATE de SOUTENANCE : 10 juillet 2014

Prénoms : Boram

TITRE : Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux :
étude des mécanismes de sa rétention / libération et des facteurs d'influence

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2014-ISAL-0068

Ecole doctorale : chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

RESUME :

La gestion « durable » des ressources en phosphore est aujourd'hui un enjeu important du fait de l'épuisement des réserves naturelles et des besoins croissants de l'agriculture notamment. En parallèle, la protection des écosystèmes conduit à des réglementations de plus en plus strictes des rejets de phosphore. L'objectif scientifique de cette thèse est de contribuer à décrire les mécanismes de rétention et de libération du phosphore dans le cadre du traitement des eaux usées domestiques par filtres plantés de roseaux à écoulement vertical, notamment de mieux comprendre où et sous quelle forme le phosphore est retenu dans le système. Plus particulièrement, les travaux ont porté sur le procédé Azoé NP® proposé par la société française SCIRPE, lequel comprend un prétraitement biologique sur lit bactérien, une précipitation du phosphore par injection de chlorure ferrique, puis deux étages de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical partiellement immergés.

Dans une première phase, nous avons étudié la plus ancienne station de type Azoé NP® située à Vercia (Jura) qui a été suivie depuis 8 ans. Les résultats ont montré les bonnes performances du procédé et leur maintien sur le long terme malgré la forte augmentation de charge organique en automne provenant d'effluents viticoles. Il a été montré que le phosphore était principalement retenu au sein du premier filtre, essentiellement dans la couche de boues organiques qui se forme en surface du 1er étage. L'utilisation de techniques analytiques complémentaires a permis de montrer notamment que leur minéralisation progressive entrainait une évolution des espèces de phosphore au cours du temps, avec par exemple formation de phosphore apatitique.

La rétention du phosphore dans les boues a ensuite été étudiée à l'échelle du laboratoire à l'aide de lixiviations successives dans des conditions extrêmes de pH ou d'oxydo-réduction. Les résultats ont montré une très bonne stabilité en conditions de fonctionnement normales. Des essais pilotes ont enfin été réalisés pour approfondir l'évaluation de l'influence du potentiel redox en faisant varier la hauteur d'immersion du milieu filtrant qui influence les conditions d'oxydoréduction. Ces études ont confirmé la stabilité des procédés Azoé NP® et Azoé P® (correspondant au procédé Azoé NP® sans zone d'immersion) en fonctionnement normal. En conditions d'immersion totale prolongée simulant un dysfonctionnement du système, les performances sont dégradées en une semaine, mais le retour en mode totalement insaturé permet un rétablissement très rapide indiquant la bonne résilience du système.

MOTS-CLES : traitement des eaux usées, filtre planté de roseaux, lit-bactérien, coagulation par $FeCl_3$, rétention du phosphore

Laboratoire de recherche : Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'INSA de Lyon

Directeur de thèse : Rémy GOURDON et Mathieu GAUTIER

Président de jury : Yves PERRODIN

Composition du jury :

CHAZARENC, Florent	Maître assistant (Ecole de mines de Nantes)	
DORIOZ, Jean-Marcel	Directeur de recherche (INRA, Thonon-les-bains)	
GAUTIER, Mathieu	Maître de conférence (INSA de Lyon)	Co-directeur de thèse
GOURDON, Rémy	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
MOLLE, Pascal	Ingénieur de recherche (EPURE – Irstea de Lyon)	
MOREL, Jean Louis	Professeur (Université de Lorraine)	Rapporteur
PERRODIN, Yves.	Directeur de recherche (ENTPE de Lyon)	
ROUSSEAU, Diederik.	Professeur (Université de Gent Belgique)	Rapporteur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0068/these.pdf
© [B. Kim], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés