



ELIMINATION DES PHOSPHATES PAR DES PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES

L. YUCEF, S. ACHOUR

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface
LARHYSS, Université de Biskra, B.P. 145, R.P., 07000, Biskra, Algérie

INTRODUCTION

Les phosphates font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain. Quelle que soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à fortes concentration (teneurs supérieures à 0,2 mg/l) favorise le développement massif d'algues, lesquelles conduisent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau (Rodier, 1984; Potelon et Zysman, 1998).

La directive des communautés européennes (CEE) indique comme teneur du phosphore dans l'eau destinée à la consommation humaine un niveau guide de 0,4 mg/l et une concentration maximale admissible de 5 mg/l exprimée en P_2O_5 . La réglementation française retient cette même valeur limite de 5 mg/l (Potelon et Zysman, 1998). Par contre, aucune valeur indicative n'est recommandée par l'OMS (OMS, 2004).

Diverses méthodes de séparation des phosphates des solutions aqueuses existent (Roques, 1990; GLS, 2003; Cemagref, 2004). Les procédés physico-chimiques utilisés sont basés sur des phénomènes de précipitation par utilisation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium ou sur des phénomènes d'adsorption. La déphosphatation peut également être réalisée par des procédés biologiques.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de la précipitation chimique à la chaux, de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium ainsi que de l'adsorption sur bentonite pour l'élimination des phosphates.

Les essais seront réalisés sur des solutions synthétiques de phosphates dissous dans l'eau distillée. La dose optimale de chaux, l'effet de la teneur initiale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} seront examinés au cours de la précipitation chimique à la chaux. L'élimination des phosphates par coagulation floculation au sulfate d'aluminium sera étudiée à pH variable pendant le traitement.

Nous terminerons nos essais par l'étude de l'efficacité de la rétention des phosphates par adsorption sur les bentonites de Mostaghanem et de Maghnia à l'état brut et traitées chimiquement. Nous nous limiterons au suivi de la cinétique d'adsorption par les deux argiles.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Préparation des solutions et caractéristiques des réactifs utilisés

- **Solution mère de PO_4^{3-}**

En utilisant le sel de Na_2HPO_4 , nous avons préparé une solution mère de 1000 mg PO_4^{3-} / l d'eau distillée. L'eau distillée est caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 à 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

- **Solution mère de chaux**

Nous avons utilisé la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 95% de pureté sous forme d'une solution mère à 10 g/l.

- **Solution mère de sulfate d'aluminium**

Le sulfate d'aluminium que nous avons utilisé pour les essais de coagulation floculation est de formule chimique $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. La solution mère de ce coagulant a été préparée à 10g/l.

- **Bentonites testées**

Les argiles que nous avons utilisées sont des bentonites riches en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. La première bentonite provient des gisements de M'Zila (Mostghanem). C'est une bentonite calcique, de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide. La seconde bentonite provient de gisement de Hamam Boughrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche. Le tableau 1 présente quelques caractéristiques de ces bentonites.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites testées (Seghairi, 1998).

Bentonites	Surface spécifique (m^2/g)	pH	Cation échangeable (méq/100g)			
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Mostghanem	65	9.1	46,7	8,1	7,8	6
Maghnia	80	6.2	30,6	12,8	36,2	9,5

Nous avons testé les deux bentonites à l'état brut et activées chimiquement. Les bentonites activées ont été préparées en mélangeant H_2SO_4 (10%) avec une masse de bentonite à une température de 100°C pendant 1 heure (Seghairi et al., 2004). Les rapports massiques testés ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{bentonite}$) sont égaux à 0,2 et 0,6.

Méthodes de dosage

Le dosage des paramètres chimiques que nous avons suivi lors de nos essais a été effectué comme suit :

- **Mesure du pH**

Nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire pH 212 HANNA équipé d'une électrode combinée (Bioblock Scientific).

- **Dosage de PO_4^{3-}**

Pour déterminer la teneur de PO_4^{3-} dans les échantillons d'eau, nous avons opté pour la méthode photométrique. Il s'agit d'une méthode rapide et facile à utiliser. Le dosage s'effectue grâce à un photomètre PALINTEST réglé à une longueur d'onde de 640 nm, la gamme de mesure varie de 0 à 4 mg/l.

Description des essais de précipitation et d'adsorption

Essais de précipitation chimique à la chaux et de coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Pour les deux méthodes testées et pour chaque essai, nous avons utilisé un flocculateur de laboratoire (flocculateur 11198 FISHER Bioblock scientifique). Les essais ont été réalisés selon les étapes suivantes :

- Une agitation lente à 200 tr/min durant 3 minutes.
- Une agitation lente à 45 tr/min durant 17 minutes.
- Une décantation durant 30 minutes.

Après décantation, on prélève de chaque béccher un échantillon pour pouvoir mesurer la teneur résiduelle des phosphates ainsi que le pH final.

Essais d'adsorption sur bentonite

Les essais sont réalisés en réacteur statique par mise en contact de 1000 ml de solution de phosphates avec une masse constante de bentonite (2g/l). Les solutions synthétiques de phosphates sont agitées durant 27 heures. Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions PO_4^{3-} résiduels permettent de suivre les cinétiques d'adsorption des phosphates sur la bentonite. Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 μm de porosité. On effectue ensuite la mesure du pH et celle de la teneur de l'élément. Le suivi de la cinétique d'adsorption des phosphates a

été réalisé pour les deux bentonites (de Mostgahnem et de Maghnia) à l'état brut et activé chimiquement à des rapports acide / bentonite égaux à 0,2 puis 0,6.

RESULTATS ET DISCUSSION

Elimination des phosphates par précipitation chimique à la chaux

Détermination de la dose optimale de chaux

Afin d'observer l'effet de la dose de chaux sur l'abattement des phosphates par précipitation chimique à la chaux, nous avons introduit des doses croissantes de chaux variant de 20 à 700 mg/l pour une teneur fixe en phosphates égale à 5 mg/l. A partir des résultats obtenus (figure 1), nous pouvons constater que le rendement d'élimination des phosphates augmente avec l'accroissement de la dose de chaux et atteint 99,2 % pour une dose de chaux égale à 700 mg/l. Le pH final des échantillons traités varie avec l'accroissement de la dose de chaux.

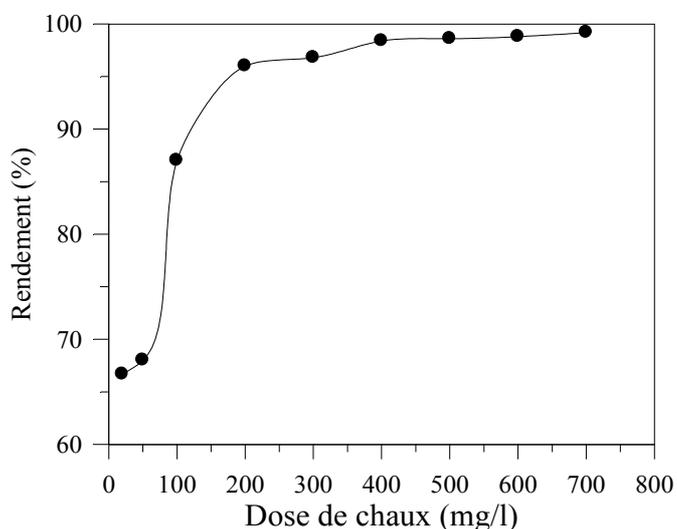
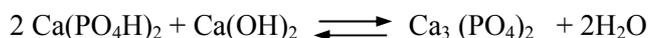


Figure 1: Effet de la dose de chaux sur l'évolution du rendement d'élimination des phosphates (5 mg/l) en eau distillée

L'ajout de la chaux dans la solution à traiter aboutit à la précipitation du dihydrogéné-phosphate de calcium à un pH optimal de 6 à 7 selon la réaction suivante (Degrémont, 1989) :



Ce composé décante assez rapidement mais présente une solubilité résiduelle élevée (130 à 300 mg/l P_2O_5 selon la température). Un excès de chaux jusqu'à obtention d'un pH de 9 à 12 aboutit à la précipitation du phosphate tricalcique, comme le montre la réaction chimique suivante (Degrémont, 1989):



Le phosphate tricalcique présente une solubilité résiduelle de quelques mg/l en P_2O_5 mais sous forme colloïdale. Il précipite lentement sans l'addition d'un flocculant (Degrémont, 1989).

Ainsi, dans le cas de notre essai l'amélioration du rendement d'élimination des phosphates peut s'expliquer par la précipitation du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Car le pH final obtenu après traitement par les doses de chaux testées dépasse dans tous les cas 10 et est en augmentation progressive. En parallèle à la formation de ce précipité, il se forme l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ peu soluble dont la réaction se déclenche à partir d'un pH de 10 comme suit (Tchobanoglous et al., 2003):



Influence de la concentration initiale des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

Etant souvent présents dans les eaux de rejets ou les eaux de consommation, les ions calcium ou magnésium pourraient avoir un certain effet sur la précipitation des phosphates par utilisation de la chaux. Dans ce contexte, nous avons introduit des teneurs croissantes en calcium puis en magnésium (de 0 à 600 mg/l) dans les solutions de 5 mg PO_4^{3-} /l. La dose de chaux adoptée pour le traitement est de 50 mg/l.

Les résultats des essais effectués sont présentés dans le tableau 2 et sur la figure 2. Ceux-ci montrent que l'accroissement des teneurs initiales en ions calcium améliore le rendement du traitement. Dans ce cas, le rendement peut atteindre 100 % à 600 mg Ca^{2+} /l, à pH égal à 10,25. Par contre, l'augmentation de la teneur initiale en magnésium à dose constante de chaux (50 mg/l) permet une légère amélioration du rendement de l'ordre de 5,2 % après un ajout de 100 mg de Mg^{2+} par litre de la solution. Au-delà de cette teneur initiale (100 mg/l), le rendement diminue lentement.

Tableau 2 : Résultats de l'élimination des phosphates par précipitation chimique à la chaux.
Influence de la teneur initiale en Ca²⁺ et Mg²⁺ en eau distillée

Teneur initiale en Mg²⁺ (mg/l)	0	50	100	400	500	600
Rendement (%)	68	69,6	73,2	72	69,6	67,6
pH	10,40	10,38	10,36	10,32	10,29	10,22
Teneur initiale en Ca²⁺ (mg/l)	0	50	100	400	500	600
Rendement (%)	68	94,4	97,2	99,6	99,6	100
pH	10,40	10,39	10,38	10,35	10,31	10,25

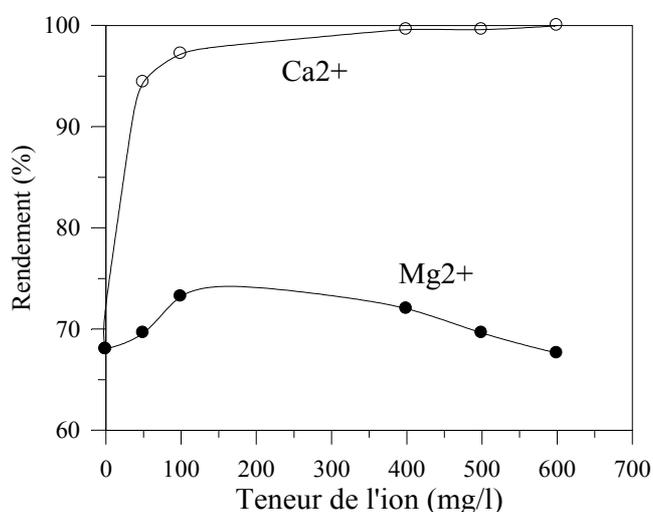


Figure 2: Effet de teneurs variables en calcium et en magnésium sur l'évolution du rendement d'élimination des phosphates (5 mg/l) par précipitation chimique à la chaux

Pour expliquer l'évolution du phosphate résiduel en fonction de la concentration initiale du magnésium ou du calcium nous pouvons émettre l'hypothèse suivante :

- En présence du magnésium, le phosphate de calcium co-précipite avec la magnésie Mg(OH)₂ avec des valeurs résiduelles inférieures à 1mg/l (Degrémont, 1989). Par ailleurs, dans le cas de nos essais, le pH de traitement

(inférieur à 10,5) n'est pas suffisant pour la formation complète de l'hydroxyde de magnésium qui n'est significative qu'aux alentours de pH 10,5, et pratiquement complète à un pH de 11 à 11,5 (Dziubek et Kowal, 1984). Ce qui explique la diminution du rendement d'élimination des phosphates à teneur initiale croissante de magnésium et à dose constante de chaux.

- Le calcium, lorsqu'il est présent en excès en présence d'une base (la chaux dans notre cas), permet d'aboutir à la formation d'un précipité peu soluble qui est l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Ainsi, l'augmentation de la teneur initiale des ions calcium permet d'avantage la précipitation de ce composé.

Elimination des phosphates par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium

Des essais ont été réalisés à différentes valeurs du pH (4, 6 et 9) et en faisant varier la dose de sulfate d'aluminium pour chaque cas. La figure 3 montre que quelque soit le pH de traitement chaque courbe d'efficacité passe par un maximum correspondant à une valeur optimale de sulfate d'aluminium de 300 ou 400 mg/l selon le pH.

Les rendements optima correspondant atteignent 59,2 %, 95,2 % et 88,8 %. Les rendements d'élimination suivent l'ordre : R (%) pH6 > R (%) pH9 > R (%) pH4.

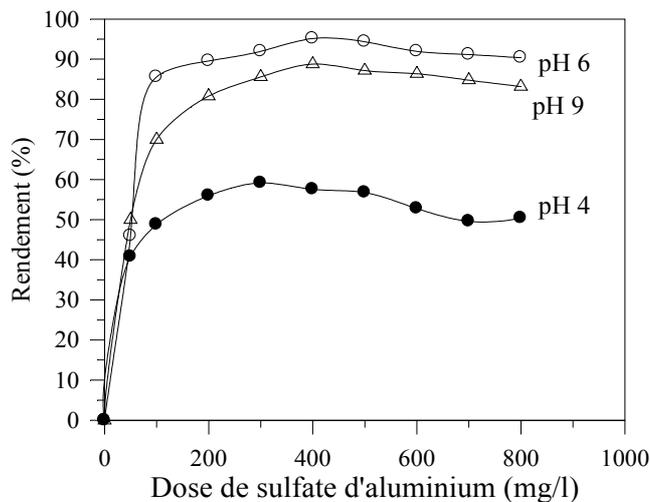
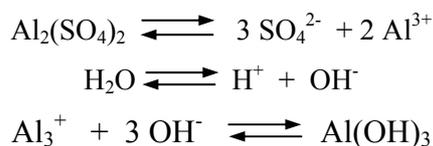


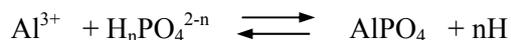
Figure 3 : Variation du rendement de l'élimination des phosphates en fonction de la dose de sulfate d'aluminium à différents pH

Le pH est un paramètre fondamental car il influe sur les réactions d'hydrolyse du sel d'aluminium. A pH entre 4 et 6, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium aboutit à la formation de plusieurs composés cationiques $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ à des concentrations différentes. Cependant, à pH entre 6 et 8, lors de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium, il se produit un précipité de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) à des concentrations importantes. Cet hydroxyde possède une solubilité minimale dans l'intervalle de pH 5,5-7, il se forme par la réaction de Al^{3+} avec 3 OH^- provenant de l'eau elle-même (Cousin, 1980):



Aux pH plus élevés que 7, le radical aluminate soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédomine dans l'intervalle de pH 8 à 10 et aux pH supérieurs, il se transforme en $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ (Beaudry, 1984).

Ainsi, on peut admettre d'une part que lors du traitement des phosphates par coagulation floculation au sulfate d'aluminium à pH 4 ou 9 il se produit une formation de complexes d'aluminium-hydroxo-phosphates avec les formes cationiques ou anioniques d'aluminium. D'autre part, à pH 6 la réaction prédominante de l'élimination des phosphates serait la précipitation des phosphates sous forme de AlPO_4 peu soluble selon la réaction (Tchobanoglous et al., 2003):



Ce précipité est éliminé par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium formé (Degrémont, 1989; Roques, 1990).

Elimination des phosphates par adsorption sur bentonite

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption (de 2 min à 27 heures) pour une teneur initiale constante en phosphates (5mg/l) et pour une masse de 2 g/l de bentonite. Les bentonites testées sont celles de Mostaghanem et de Maghnia à l'état brut et activées chimiquement pendant 1 heure pour les rapports H_2SO_4 / bentonite égaux à 0,2 et 0,6. Sur la figure 4 apparaît l'évolution du rendement d'élimination des phosphates en fonction du temps d'agitation. Nous pouvons constater que les rendements d'élimination des phosphates varient avec le temps de contact. Pour toutes les bentonites testées pendant les 27 heures d'agitation, l'équilibre n'a pas été atteint. Il faut noter que l'activation chimique améliore les rendements d'élimination des phosphates et que les bentonites activées à un

rapport 0,2 sont plus efficaces que celles activées à un rapport 0,6 ainsi que les bentonites brutes. Comme le montrent les résultats du tableau 3, l'évolution de ces rendements varie dans le sens suivant : Maghnia (0,2) > Maghnia (0,6) > Mostaghanem (0,2) > Maghnia (Brute) > Mostaghanem (0,6) > Mostaghanem (Brute). Le pH des suspensions est plus acide dans le cas des bentonites activées chimiquement.

Tableau 3 : Résultats optima de l'élimination des phosphates par adsorption sur bentonites brutes et activées (après 27 heures d'agitation)

Type de bentonite		PO ₄ ³⁻ résiduel (mg/l)	Rendement (%)	pH
Maghnia	Brute	1,65	67	6,02
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,2	0,09	98,2	2,58
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,6	0,52	89,6	3,05
Mostaghanem	Brute	2,58	48,4	7,46
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,2	0,58	88,4	2,60
	H ₂ SO ₄ / bentonite = 0,6	2,52	49,6	3,56

L'augmentation du rendement d'élimination des phosphates peut être reliée à l'adsorption des anions phosphates sur la bentonite, bien que celle-ci une fois introduite dans l'eau possède une charge négative (Mohallebi, 1983). D'après Won Wook (1979), un anion peut être adsorbé sur une surface neutre ou négative. Ceci peut être expliqué par l'affinité des anions pour les ions métalliques à la surface de l'adsorbant tel que Ca²⁺, Mg²⁺...

Cousin (1980) affirme que la seule possibilité d'échange d'anions en utilisant les argiles serait le remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxyles par d'autres anions. Les bentonites activées ont permis d'obtenir de meilleurs rendements du fait que l'activation chimique a amélioré les propriétés sorptionnelles de la bentonite (Ganzalez Pradas et al., 1994). Selon Gonzalez Pradas et al (1994), le traitement acide de la bentonite neutralise une partie de la charge négative de la surface de l'argile qui devient chargée positivement. Ceci rend plus facile la réaction avec les ions chargés négativement. Bendjama (1982), admet que l'attaque acide provoque la réorganisation du réseau cristallin de la montmorillonite. Il se forme alors un grand vide et les valences des ions qui s'y trouvent deviennent insaturées et acquièrent, par voie de conséquence, la tendance de fixer d'autres particules.

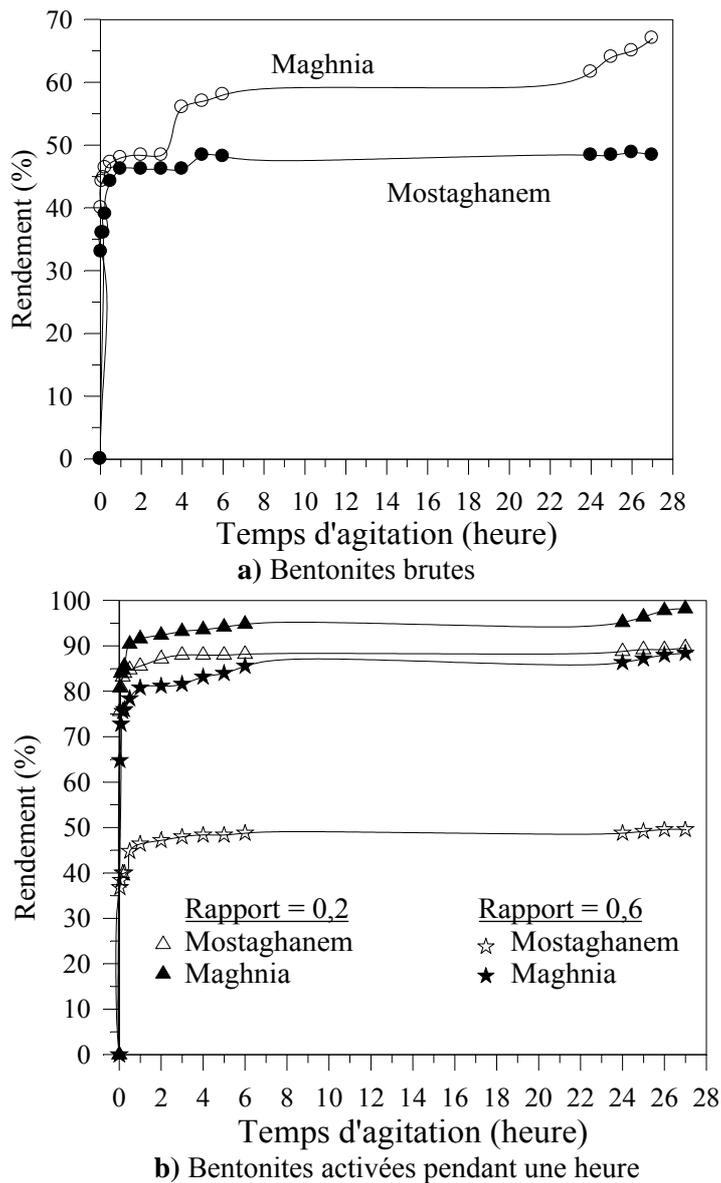


Figure 4 : Cinétique d'élimination des phosphates par adsorption sur bentonites brutes et activées

Il faut remarquer qu'un excès d'acide sulfurique, une longue durée, un rapport massique des deux phases élevé détruisent l'activité des bentonites (Bendjama, 1982).

Il faut noter également que le pH joue un rôle important dans le mécanisme de rétention ou de libération des phosphates (Ioannou et al., 1994; Benzizoune et al., 2004). En effet, la mise en place des liaisons P-Fe, P-Ca, P-Al dépend du pH. Une augmentation du pH diminue la capacité de fixation de Fe^{3+} ou Al^{3+} de l'argile à cause de la compétition des ions OH^- et de PO_4^{3-} sur les complexes (Benzizoune et al., 2004).

Par ailleurs, les différences observées entre les rendements obtenus par les deux bentonites résulteraient essentiellement de la nature du cation majoritaire et de sa taille.

CONCLUSION

Les essais présentés au cours de ce chapitre ont permis de mettre en évidence la possibilité de déphosphatation aussi bien par la précipitation à la chaux que par la coagulation floculation au sulfate d'aluminium et par adsorption sur bentonite.

L'amélioration des rendements d'élimination apportés par le biais de la chaux seule semble importante et s'accroît en fonction de la dose de chaux jusqu'à obtention complète d'un précipité peu soluble qui est l'hydroxyapatite, à un pH supérieur à 10. Ce traitement dépend également de la teneur initiale en Ca^{2+} et Mg^{2+} .

La coagulation floculation présente un intérêt pratique si le pH de traitement est aux alentours de 6 afin d'assurer la formation de l'hydroxyde d'aluminium.

L'utilisation de la bentonite pour la déphosphatation n'est intéressante que si elle est activée chimiquement. La bentonite de Maghnia activée à un rapport Acide / bentonite égal à 0,2 a permis d'aboutir à des rendements très satisfaisants mais pour des temps de contact assez longs (27 heures).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BEAUDRY J. P. (1984). Traitement des eaux, Edition le griffon d'argile, Québec.
- BENDJAMA Z. (1982). Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées, Thèse de Magister en Génie- Chimique, E.N.P. (Algérie).
- BENZIZOUNE S., NASSALI H., SRHIRI A. (2004). Etude de la cinétique d'adsorption du phosphore en solution sur les sédiments du lac Fouarat du Maroc, LARHYSS Journal, 3, 171-184.
- CEMAGREF. (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE n ° 29, France.
- COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des

- traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.
- DEGREMONT. (1989). Mémento technique de l'eau, Ed. Degrémont, Paris.
- DZIUBEK A. M., KOWAL A.L., (1984). Effect of magnesium hydroxyde on chemical treatment of secondary effluent under alkaline conditions. Proceedings of Water Reuse Symposium III, American Waterworks Association Research Foundation, 2nd ed. San Diego.
- IOANNOU A., DIMIRKOU A, DOULA M. (1994). Phosphate sorption by calcium bentonite as described by comonly used isotherms, commun. Soil. Sci. Plant. Anal, 25, 13, 2299-2312.
- GLS. (2003). L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines, Memotec n°23.
- GONZALEZ PRADAS E., VILAFRANCA SANCHEZ M., CANTON CRUZ F., SOCIAS VICIANA M., FERNANDEZ PERZ M. (1994). Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite, Journal chemical technology and biotechnology, 59, 289-295.
- MOHALLEBI F. (1983). Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaghanem et échange des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , Thèse de Magister, E.N.P. (Algérie).
- O.M.S. (2004). Guidelines for drinking-water quality, third edition, Vol 1, Recommendation, Geneva.
- POTELON J. L., ZYSMAN K. (1998). Le guide des analyses de l'eau potable, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.
- RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, Paris.
- ROQUES H. (1990). Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Vol I, Ed Technique et documentation- Lavoisier, France.
- SEGHAIRI N. (1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister, Université de Biskra (Algérie).
- SEGHAIRI N., KOUSSA M., ACHOUR S. (2004). Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variables, LARHYSS Journal, Recherches 2002-2003, 3, 87-98.
- TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F. L., STENSEL H., D. (2003). Wastewater Engeneering. Treatment and reuse. Fourth Edition, Edition McGraw-Hill.
- WON WOOK, C., KENNETH Y.C. (1979).The removal of fluoride from waters by adsorption, J.A.W.W.A, 71, 10, 562-570.