



Elimination des phosphates avec des sels de fer

1. Phosphore dans les eaux usées

Le phosphore est un constituant important des aliments et des biens de consommation, qui reste dans les eaux usées en quantités proportionnelles.

Des concentrations typiques de 5 à 20 mg/l sont décelées dans les eaux usées brutes qui arrivent aux stations d'épuration communales.

Le phosphore, engrais et nutriment, favorise la croissance et donc la production de biomasse, pas seulement dans le secteur agricole. En milieu aquatique,

une suroffre de phosphore se traduit par la prolifération d'algues flottantes ou fixées. Ce phénomène est appelé « eutrophisation » (du grec eutroph = bien pousser).

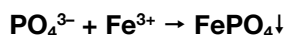
Le bilan en oxygène naturel des eaux est fortement sollicité par le dépérissement de la masse d'algues. Les êtres vivants en sont victimes car il n'est pas rare que l'eutrophisation entraîne la mort massive de poissons. C'est pourquoi des mesures ont été prises pour décharger les eaux et l'élimination ciblée des phosphates a été introduite dans le traitement des eaux usées.



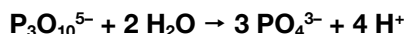
Figure 1 : Grande station d'épuration de Köln-Stammheim

2. Fondements chimiques

Seul l'orthophosphate peut être précipité chimiquement par des métaux trivalents.



Les phosphates contenus dans les eaux usées sont aussi bien des phosphates présentant différentes structures (ortho-, méta- et poly-) que des phosphates liés à des matières organiques. Dans l'égout et surtout dans la station d'épuration, ces divers phosphates (phosphate total) se transforment en majeure partie en orthophosphate précipitable, notamment par des mécanismes de dégradation. L'exemple de l'hydrolyse d'un polyphosphate illustre cette réaction :



L'équation de réaction de la précipitation du phosphate est très simplifiée. Dans la pratique, les ions de phosphate ne se présentent pas sous la forme de PO_4^{3-} , il s'agit plutôt d'équilibres dépendants du pH comme le montre la figure 2.

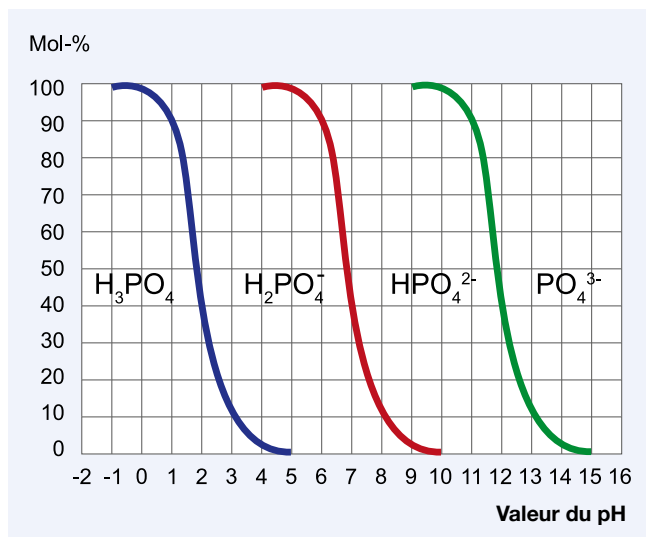


Figure 2 : Dépendance de la concentration en ions de phosphate par rapport au pH

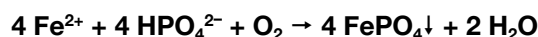
Il apparaît que les ions de phosphate ne sont présents dans les eaux usées domestiques (pH de 6 à 8) que sous la forme de phosphates d'hydrogène et de dihydrogène et que des ions de PO_4^{3-} existent seulement pour un pH supérieur à 9,5.

Les réactions de précipitation suivantes en résultent pour l'emploi de sels ferriques

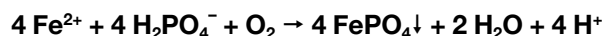


Etant donné que la mise en œuvre de sels de fer bivalents s'accompagne d'une oxydation dans le bassin d'activation, l'utilisation de ces produits est réservée à la précipitation simultanée :

pH > 7:



pH < 7:



Il n'est pas mesuré de besoin en oxygène pour l'oxydation au contact avec de la boue activée. La vitesse d'oxydation est de quelques minutes pour un pH de 7, car plusieurs substances présentes dans les eaux usées catalysent la réaction.

3. Procédés d'élimination du phosphore dans les eaux usées

3.1 Séparation des phosphates dans la décantation primaire

Dans les stations d'épuration mécanique et biologique des eaux usées, une partie du phosphore est séparée dans la décantation primaire sous forme de particules, en même temps que les matières solides. Le rendement de séparation est de l'ordre de 10 à 20 % de la charge amenée. On a très rarement recours à des précipitants pour la précipitation primaire dans le courant principal car les nutriments précipités manquent souvent pour la suite du processus d'épuration.

Une variante de la précipitation primaire est le traitement d'une partie des flux d'eaux usées très chargés. Ce procédé convient en particulier pour les eaux usées provenant de l'industrie alimentaire (p. ex. laiteries, entreprises d'abattage). On fait ici appel à des bassins de flottation compacts au lieu des bassins de sédimentation traditionnellement utilisés.

La précipitation primaire a de nouveau acquis de l'importance ces dernières années, car la boue primaire riche en énergie contribue à augmenter nettement la production de gaz de digestion.

3.2 Elimination des phosphates dans le bassin d'activation

3.2.1 Elimination biologique des phosphates

L'élimination biologique des phosphates repose sur l'aptitude de certaines souches de bactéries à absorber davantage de phosphore que ne l'exige la croissance cellulaire et à le stocker sous forme de polyphosphates. Les bactéries absorbent encore plus de phosphore lorsqu'elles sont exposées à un changement rapide entre états anaérobies et aérobies. Le phosphore est expulsé du système par la boue excédentaire.

Une méthode pour calculer l'efficacité de l'élimination biologique des phosphates est décrite à notre page d'accueil www.kronosecochem.com.

L'élimination biologique ciblée des phosphates a posé quelques problèmes fonctionnels, surtout dans le traitement ultérieur de la boue. Mentionnons notamment l'affectation du comportement de déshydratation de la boue d'épuration, la reconstitution de charges élevées de P et des dépôts dans la zone de déshydratation de la boue.

Il ne suffit pas toujours de renforcer l'élimination des phosphates pour respecter avec certitude les valeurs limites exigées dans l'écoulement. C'est pourquoi l'élimination biologique ciblée des phosphates est généralement associée à l'addition d'une dose de précipitant garantissant l'observation des valeurs limites.

3.2.2 Précipitation simultanée

La précipitation simultanée, c.-à-d. la précipitation des phosphates concomitante avec la dégradation biologique, représente le procédé le plus souvent employé pour leur élimination chimique. Toutes les zones turbulentes de la phase biologique s'offrent comme points de dosage : arrivée à l'activation, sortie de l'activation, bassin de boue activée et conduite de retour de la boue.

Les ions de fer qui n'ont pas participé à la réaction de précipitation au point de dosage arrivent dans le circuit de boue activée sous forme d'hydroxyde de fer. Là, ils ont de nouveau l'occasion de participer plusieurs fois à la liaison des phosphates. Ceci est un gros avantage de la précipitation simultanée et explique aussi l'emploi fréquent de cette méthode.

La mise en œuvre de sels de fer bivalents est possible ici aussi, ce qui donne une plus grande souplesse dans le choix des produits.

La précipitation simultanée peut également être employée dans des étangs aérés ou non aérés, ces derniers exigeant un produit trivalent.

3.3 Précipitation secondaire comme filtration par floculation

Pour obtenir de très faibles concentrations dans l'écoulement, p. ex. moins de 0,2 mg/l de P_{tot} , il ne faut pas seulement éliminer les composés phosphatés dissous mais encore retenir de façon optimale les constituants particulaires des eaux usées. Pour cela, les eaux à traiter traversent une couche filtrante qui sépare les matières solides restées après l'épuration.

Le précipitant dosé est introduit dans l'arrivée du filtre de floculation, où la concentration en phosphore ne devrait pas excéder 1 mg/l afin de maximiser les temps de repos du filtre.

Etant donné que le filtre ne devrait pas être alimenté avec plus de 4 g de Fe/m³, il est recommandé de toujours combiner ce procédé avec une précipitation simultanée en amont.

3.4 Précipitation en deux points ou plus

Plusieurs procédés sont associés pour la précipitation en deux points ou plus : le plus souvent précipitation primaire et simultanée, précipitation simultanée et secondaire ou précipitation simultanée en deux points.

Cette dernière offre les avantages suivants :

1. Délestage prématuré des phases suivantes du processus, par exemple de la filtration par floculation
2. Emploi économe de produits chimiques du fait du rendement total plus élevé en comparaison de l'addition en un seul point.

Dans le cas d'une précipitation simultanée en deux points, l'adjonction de fer à l'entrée de l'activation permet d'éliminer 90 % des phosphates, avec des valeurs β de 1 à 1,2. Il suffit ensuite d'ajouter du sel de fer à la sortie de l'activation pour supprimer une faible concentration résiduelle avec des valeurs β relativement élevées supérieures à 2.

Inversement, un seul point d'adjonction (bassin d'activation) oblige à éliminer la concentration totale en phosphates avec des valeurs β supérieures à 2.

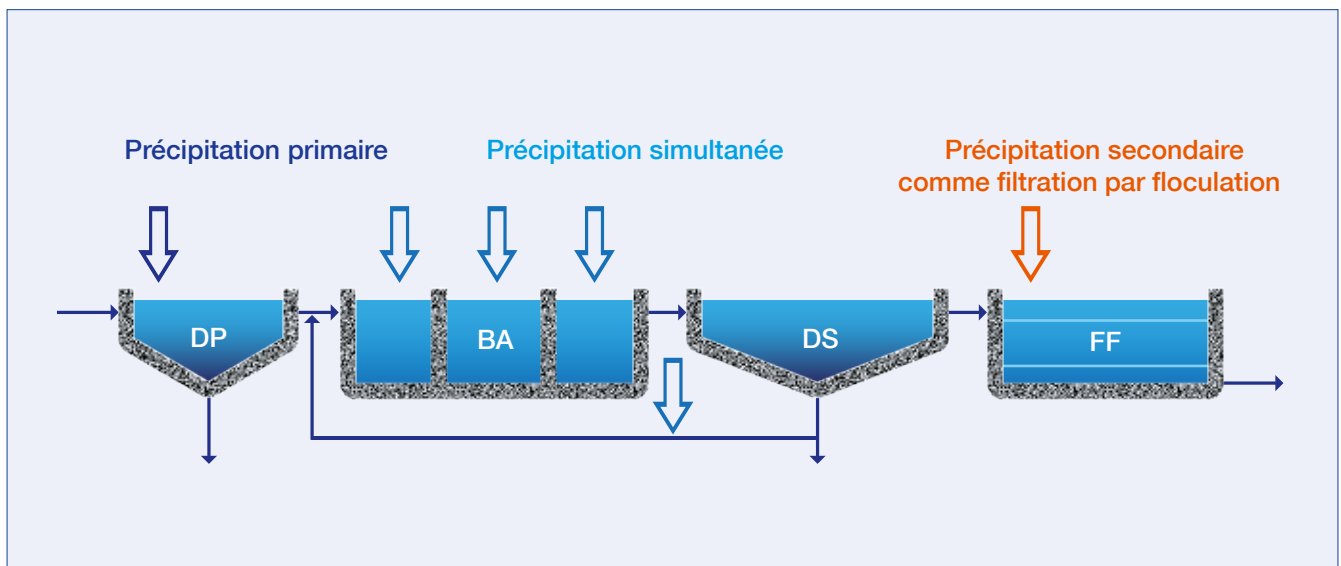


Figure 3 : Schéma de différentes possibilités de dosage

Produit	Substance active	Notice technique
QUICKFLOC* Sulfate ferreux	17,8 % Fe ²⁺ \triangleq 3,19 moles/kg	Information technique TI 1.01
FERROFLOC Solution de chlorure ferreux	8,6 % Fe ²⁺ \triangleq 1,54 mol/kg 0,6 % Al ³⁺ \triangleq 0,22 mol/kg	Information technique TI 1.04
KRONOFLOC Solution de chlorure ferreux	8,7 % Fe ²⁺ \triangleq 1,56 mol/kg	Information technique TI 1.05
FERRIFLOC Solution de chlorosulfate ferrique	12,3 % Fe ³⁺ \triangleq 2,20 moles/kg	Information technique TI 1.06

* sel humide

Tableau 1 : Sels de fer KRONOS pour l'élimination des phosphates

4. Sels de fer KRONOS

Pour la précipitation des phosphates, l'utilisateur dispose de quatre produits KRONOS ecochem classiques à base de fer (tableau 1) :

QUICKFLOC, FERROFLOC, KRONOFLOC et FERRIFLOC.

L'équipement primordial pour la précipitation chimique des phosphates est le dispositif de stockage, dissolution et dosage du précipitant. Les dispositifs employés diffèrent selon les exigences imposées par la forme de livraison des précipitants (voir à ce propos les Informations techniques TI 2.02 et TI 2.03 de KRONOS ecochem). Le dosage et le transport de la solution de précipitant au point de dosage sont généralement effectués au moyen d'une pompe à membrane.

5. Quantité à doser

Les besoins en précipitant dépendent d'abord de la teneur en phosphates des eaux usées et de la quantité de phosphates éliminée biologiquement. Des valeurs β de 1,2 à 1,5 sont nécessaires pour obtenir à la sortie des teneurs en phosphates inférieures à 1 mg de P_{tot}/l.

Des valeurs β comprises entre 1,1 et 1,3 sont généralement suffisantes pour des teneurs en dessous de 2 mg de P_{tot}/l.

Les sollicitations par des chocs, de rinçage par exemple, incitent à obtenir dans de nombreuses stations d'épuration des valeurs de sortie atteignant 50 % de la valeur à surveiller. Pour parvenir à ces valeurs du produit de traitement, il convient de se fonder sur des valeurs β nettement plus élevées lors de l'estimation des besoins en précipitant.



Figure 4 : Sels de fer KRONOS ecochem

Valeur du produit de traitement mg de PO ₄ -P/l	Valeur β
1,5	1,2
1,0	1,5
0,5	2- 2,5
0,2 (Filtration par floculation)	> 2,5

Tableau 2 : Valeurs β pour des valeurs du produit de traitement

Exemple de calcul de la quantité de fer nécessaire à doser

Les paramètres ci-dessous sont valables pour la station d'épuration prise en exemple avec nitrification et dénitrification

Entrée biologie	10 g P/m ³ 280 g DBO ₅ /m ³
Valeur à surveiller	2,0 g P/m ³
Valeur du produit de traitement	1,0 g P/m ³

Calcul de la concentration en phosphates à précipiter pour la station d'épuration de l'exemple

Entrée activation	10,0 g PO ₄ -P/m ³
Valeur du produit de traitement	-1,0 g PO ₄ -P/m ³
Liaison du P par nitri/dénitri (A202): 1,5 % de 280 g DBO ₅ /m ³	-4,2 g PO ₄ -P/m ³
Concentration de PO ₄ -P à précipiter	= 4,8 g PO₄-P/m³

Masses molaires :	1 mol Fe \triangleq 55,85 g 1 mol P \triangleq 30,97 g
-------------------	---

Valeur β (tableau 2)	1,5
----------------------------	-----

La précipitation d'1 mole de P nécessite 1,5 mole de Fe, d'où l'équation

$$m_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{p}}} \cdot \text{valeur } \beta \cdot m_{\text{p}} = \frac{55,85}{30,97} \cdot 1,5 \cdot 4,8 \text{ g P/ m}^3$$

Quantité nécessaire à doser pour **1 m³ d'eaux usées contenant 4,8 g P/m³ = 13,0 g Fe/m³**

Les quantités à doser en fonction de la forme de livraison sont :

73,0 g	QUICKFLOC Sulfate ferreux par m ³ \triangleq 183 ml de solution QUICKFLOC saturée par m ³ (400 g/l)
99,4 ml	FERROFLOC Solution de chlorure ferreux par m ³
109,5 ml	KRONOFLOC Solution de chlorure ferreux par m ³
69,5 ml	FERRIFLOC Solution de chlorosulfate ferrique par m ³

6. Alcalinité

L'alcalinité en mmole/l est définie comme quantité 0,1 mole/l de HCl nécessaire pour obtenir un pH de 4,3 lors du titrage d'eau. Les eaux usées ont une alcalinité de l'ordre de 4 à 8 mmole/l, qui est partiellement consommée lors de l'élimination des composés azotés et phosphatés, la consommation étant 5 à 10 fois plus élevée pour l'élimination d'azote.

Une trop faible alcalinité résiduelle à la sortie d'une station d'épuration peut éventuellement avoir comme répercussions négatives une perturbation de l'élimination d'azote, la redissolution des phosphates, la corrosion du béton et l'entraînement de flocons. L'Information technique 3.05 de KRONOS ecochem fournit des détails sur les effets de l'alcalinité.

7. Commande et régulation du dosage

Une simple commutation jour-nuit pour les pompes de dosage s'offre comme première approche pour prendre en compte la fluctuation des charges d'apport. Une autre étape pour adapter les quantités à doser à la charge de phosphates est la commande du dosage selon un histogramme de 24 h.

La technique de mesure et de régulation du P en ligne qui est disponible aujourd'hui permet en outre l'adaptation optimale de la technique de dosage aux besoins réels.



Figure 5 : Station de stockage et de dosage pour sels de fer liquides

La stratégie de régulation à appliquer dépend en premier lieu de la taille de l'installation, de l'équipement technique de mesure existant ainsi que des valeurs à surveiller visées ou exigées.



Figure 6 : Unité de dosage

8. Détermination de la teneur en phosphates

Pour déterminer la concentration en phosphates des eaux usées, l'exploitant d'une station d'épuration dispose de photomètres compacts pratiques. En règle générale, les méthodes et les appareillages sont réglés de manière à afficher directement les mg de P_{tot} /l. Si ce n'est pas le cas, il convient d'observer les points suivants :

1. La teneur en phosphate total (P_{tot}) ne peut être évaluée que par dissolution acido-oxydante préalable. La « minéralisation » est indispensable en particulier pour la détermination des phosphates dans l'arrivée.
2. Seul l'orthophosphate (P_{ortho}) est décelé par analyse directe, p. ex. sur des échantillons prélevés à la sortie.
3. Bien qu'il soit toujours question de précipitation des phosphates et de teneur en phosphates, l'unité de mesure employée est la teneur en phosphore par litre. La conversion des phosphates en phosphore s'effectue avec le facteur 0,326.

$$3 \text{ mg PO}_4/\text{l} \approx 1 \text{ mg de P/l.}$$

9. Effets secondaires

Les boues enrichies de composés du fer possèdent de meilleures propriétés d'épaississement que celles obtenues par d'autres procédés d'élimination des phosphates.

Voici quelques effets positifs du dosage avec des sels de fer

- meilleur rendement d'épuration
- meilleures valeurs pour la DCO à la sortie
- meilleure structure de la boue
- meilleure séparation de l'eau trouble
- meilleures propriétés de déshydratation de la boue
- gain accru de gaz de digestion
- gaz de digestion exempt d'hydrogène sulfuré
- plus faible redissolution des phosphates que dans le cas de leur élimination biologique
- moindre risque de cristallisation du PAM lors du traitement de la boue.

10. Production de boue

Le traitement des eaux usées produit de la boue. Ceci vaut également pour l'élimination des phosphates, quel que soit le procédé. Un exemple illustre ici la production accrue de boue lors de l'élimination des phosphates avec des sels de fer :

Boue précipitée	
Production spécifique de boue (fer)	2,5 g de MS/g Fe
Besoins en précipitant (voir chap. 5)	13 g de Fe/m ³
Boue précipitée	32,5 g de MS/m ³

Production de boue en fonction des eaux usées	
par habitant et jour	50 g de MS
Volume d'eaux usées par habitant et jour	120 l
Production de boue	416,7 g de MS/m ³
Production de boue par précipitation	env. 8 %

L'augmentation de MS, soit env. 5 à 10 %, est à prendre en considération notamment lors de l'incinération de la boue d'épuration.

A l'augmentation des frais engendrés par la production accrue de boue font face des économies réalisées grâce aux meilleures propriétés d'épaississement et de déshydratation.



Figure 7 : Bassin d'activation

Source : Stadtentwässerung Dresden GmbH

Ces explications sont destinées à donner au consommateur des indications et des suggestions ; elles ne prétendent pas être exhaustives et sont fournies sans engagement. Les dispositions légales ainsi que celles relatives à d'éventuels droits de protection de tiers doivent être observées dans tous les cas.

Prrière d'observer les indications données dans les fiches techniques de sécurité avant d'employer nos produits.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Téléphone +49 214 356-0 · Fax +49 214 44117

Courriel : kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

© KRONOS 2012

DS2253FR/617FR