

MISE EN ŒUVRE DE RÉACTEURS GARNIS DE FER POUR LE PIÉGEAGE DU PHOSPHORE ET DES NITRATES, DANS LE CONTEXTE DE PLANS D'EAU

IMPLEMENTATION OF IRON PACKED BED REACTORS FOR PHOSPHORUS AND NITRATE SEQUESTRATION IN WATER BODIES

Etablissement **Université de Limoges**

École doctorale **Sciences et Ingénierie**

Spécialité **Eau, sol, environnement**

Unité de recherche **Eau Environnement Limoges**

Encadrement de la thèse **VERONIQUE DELUCHAT-ANTONY**

Financement du 01-10-2024 au 30-09-2027 origine **Fondation pour la recherche française + région NA** Employeur **Université de Limoges**

Début de la thèse le **1 octobre 2024**

Date limite de candidature (à 23h59) **10 juin 2024**

Mots clés - Keywords

phosphore, eutrophisation, fer, traitement physico-chimique, nitrates, barrière perméable réactive

phosphorus, eutrophication, iron, physico-chemical treatment, nitrate, permeable reactive barrier

Description de la problématique de recherche - Project description

L'eutrophisation représente un problème environnemental majeur, limitant les usages des eaux de surface (potabilisation, activités récréatives...). La restriction des ressources en eau du fait du changement climatique renforce l'intérêt de cette problématique. Le phosphore (P) est identifié comme étant le facteur limitant de l'eutrophisation dans les eaux continentales, il importe donc de limiter sa teneur dans les eaux de surface.

Dans le cadre du projet Pho-Ret, nous avons étudié la dynamique du phosphore le long d'un bassin versant et mis en évidence le rôle majeur des plans d'eau, qui se comportent comme des puits de P, en stockant le P dans leur sédiment à certaines périodes. Cependant, ce phénomène s'inverse à d'autres périodes, le P des sédiments étant alors mobilisé vers la colonne d'eau ; le plan d'eau joue alors le rôle de source de P. Ce dernier mécanisme se met en place particulièrement lorsque des conditions d'anaérobiose sont rencontrées. Dans le contexte où de nombreux plans d'eau sont présents sur un bassin versant, la gestion des stocks de P sédimentaires est complexe. Le projet Pho-Ret a mis en évidence que le P était transféré principalement sous forme particulaire, ce qui met en évidence l'intérêt de systèmes de décantation pour piéger ce P à l'entrée des retenues à protéger. Toutefois, le P associé aux fractions particulières fraîchement décantées est très mobile (relargué dans la colonne d'eau). Ainsi, il importe de compléter ces systèmes de décantation par un système implanté en aval, permettant de piéger le P, qui se trouve alors sous forme colloïdale et dissoute (Rapin, 2017 ; Projet Pho-Ret). Dans le cadre du projet Phos-Fer, nous avons développé un système de piégeage du phosphore sous toutes ses formes (dissoute, colloïdale et particulaire) par filtration sur des réacteurs garnis de matériaux à base de fer à valence zéro, adapté au traitement des eaux usées urbaines. Ce système s'est avéré efficace et il est maintenant étudié à l'échelle de prototype (projet Phos-Fer Valo), non seulement pour le piégeage du P, mais aussi pour l'élimination des nitrates et de la pollution microbienne.

L'objet du présent projet serait de voir dans quelle mesure, ce système de traitement du phosphore pourrait être adapté au contexte du traitement des eaux de plan d'eau, avec un système de barrière perméable réactive (BPR). Il s'agirait alors d'étudier ce système de traitement dans des conditions de mise en œuvre différentes : (1) avec des eaux de type plan d'eau, (2) dans un réacteur de type BPR et (3) avec des régimes hydrauliques différents.

L'impact du traitement sur l'élimination des nitrates, qui est déjà étudié dans le contexte du projet phos-Fer Valo pour le traitement des eaux usées, sera également considérée dans ce contexte. Enfin, on étudiera l'impact de ce système sur le piégeage d'un autre contaminant, l'arsenic, qui s'il est présent dans les eaux sera très probablement également piégé du fait de ses propriétés chimiques voisines de celles du phosphore. Dans ce projet, les travaux seraient menés à l'échelle du laboratoire, en considérant des conditions opératoires représentatives de conditions réelles.

Eutrophication is a major environmental problem, limiting the uses of surface water (drinking water treatment, recreational activities, etc.). The restriction of water resources due to climate change makes this issue even more important. Phosphorus (P) has been identified as the limiting factor of eutrophication in continental waters, and it is therefore important to limit its content in surface waters. As part of the Pho-Ret project, we studied phosphorus dynamics along a watershed and highlighted the major role played by water bodies, which act as P sinks, storing P in their sediment at certain periods. However, this phenomenon is reversed at other times, when the P in

the sediment is mobilized towards the water column; the water body then acts as a source of P. This latter mechanism is particularly important when anaerobic conditions are encountered. In a context where numerous water bodies are present in a watershed, the management of sedimentary P stocks is complex. The Pho-Ret project has shown that P is transferred mainly in particulate form, highlighting the value of settling systems to trap this P at the entrance to the reservoirs to be protected. However, the P associated with freshly settled particulate fractions is highly mobile (released into the water column). It is therefore important to complement these settling systems with a downstream system to trap the P, which is then mainly in colloidal and dissolved form (Rapin, 2017; Projet Pho-Ret). As part of the Phos-Fer project, we have developed a system for trapping phosphorus in all its forms (dissolved, colloidal and particulate) by filtration on reactors lined with zero-valent iron-based materials, suitable for urban wastewater treatment. This system has proved effective and is now being studied on a prototype scale (Phos-Fer Valo project), not only for P sequestration, but also for nitrate and microbial pollution removal.

The aim of the present project is to see to what extent this phosphorus treatment system can be adapted to the context of water treatment using a reactive permeable barrier (RPB) system. This treatment system will then be studied under different implementation conditions: (1) with water with chemical composition close to water bodies, (2) in a BPR-type reactor and (3) with different hydraulic regimes.

The impact of the treatment on nitrate removal, which has already been studied in the context of the phos-Fer Valo wastewater treatment project, will also be considered in this context. Finally, we will study the impact of this system on the trapping of another contaminant, arsenic, which if present in the water will very probably also be trapped due to its chemical properties similar to those of phosphorus. In this project, the work would be carried out on a laboratory scale, considering operating conditions of representative of real-life conditions.

Thématique / Contexte

Le développement de ce système de traitement des eaux dans les plans d'eau doit permettre d'éviter les phénomènes d'eutrophisation par une réduction de la charge de phosphore, afin de viser un bon état de ces masses d'eau et ainsi le maintien des usages (potabilisation, activités récréatives...). On examinera également les performances de ce type de système pour le traitement des pollutions azotée et arséniées.

Le changement climatique et la réduction des ressources disponibles amènent à rechercher des solutions permettant de disposer d'un maximum de ressources pour les usages critiques tels que la production d'eau potable, l'abreuvement des animaux et les activités récréatives.

La densité élevée de plans d'eau dans la région Nouvelle Aquitaine renforce l'intérêt de ce système de traitement.

Comme cela est envisagé dans le domaine de l'assainissement, la valorisation du P ainsi collecté sera intéressante à considérer. Elle pourrait se faire suivant les mêmes procédés, tels qu'envisagés dans le projet Phos-Fer.

Références bibliographiques

- Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (2012) Synthèse des retours d'expérience des projets de restauration mis en œuvre sur les plans d'eau des bassins Rhône-Méditerranée Corse
- Ai H., Zhang K., Penn C.J., Zhang H., 2023, Phosphate removal by low-cost industrial byproduct iron shavings: efficacy and longevity, *Water Research* 246, doi.org/10.1016/j.watres.2023.120745.
- Antia D.D.J., 2021, Water Treatment and Desalination Using the Eco-materials n-Fe0 (ZVI), n-Fe3O4, n-FexOyHz[mH2O], and n-Fex[Cation]nOyHz[Anion]m [rH2O], *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, ISBN : 978-3-030-36267-6
- Barca C., 2014. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants. Thèse de l' Ecole des Mines de Nantes
- Bus A., Karczmarczyk A., Anna Baryła A., 2019, Permeable Reactive Barriers for Preventing Water Bodies from a Phosphorus-Polluted Agricultural Runoff-Column Experiment, *Water*, 11, 432 doi:10.3390/w11030432
- Chazarenc, F., Filiatrault, M., Brisson, J., Comeau, Y., 2010. Combination of Slag, Limestone and Sedimentary Apatite in Columns for Phosphorus Removal from Sludge Fish Farm Effluents. *Water* 2, 500–509. <https://doi.org/10.3390/w2030500>
- Cheng X., Feng H., Liang Y., Li L., Yao Y., Jin M., Li J., 2023, Filtration columns containing waste iron shavings, loofah, and plastic shavings for further removal of nitrate and phosphate from wastewater effluent, *STOTEN*, 876, 162799
- Lanet, P., Deluchat, V., Baudu, M., 2021. Relevant design parameters for a reactor used in P removal with ZVI-based materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.005>
- Lanet P., 2022, Développement d'un procédé de traitement des phosphates par des matériaux à base de Fe0. Thèse de l'université de Limoges.
- Lanet P., Deluchat V., Seiberras E., Paing J., Baudu M., 2023. Phosphorus removal with zero-valent iron: Fixed-bed experiments with long-term monitoring and solid analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104239.
- Liang Y., Pan Z., Feng H., Cheng X., Guo T., Yan A., Li J., 2022, Biofilm coupled micro-electrolysis of waste iron shavings enhanced iron and hydrogen autotrophic denitrification and phosphate accumulation for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108959
- Maavara, T., C.T. Parsons, C. Ridenour, S. Stojanovic, H.H. Dürr, H.L. Powley, and P. Van Cappellen. 2015. "Global phosphorus retention by river damming." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(51), 15603-15608. <https://doi.org/10.1073/pnas.1511712>.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A., 2005, Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology* 51, 193–203. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0318>
- Srinivasan R., Hoffman D.W., Wolfe J.E., Prcin L.J., 2008, Evaluation of removal of orthophosphate and ammonia from rainfall runoff using

aboveground permeable reactive barrier composed of limestone and zeolite, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 43:12, 1441-1450, doi:10.1080/10934520802232220

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Encadrement en co-direction avec Michel Baudu
Travaux de recherche réalisés au laboratoire E2Lim
Réunions régulières, a minima bimensuelles

Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

Projet financé la chaire Adapthy et avec un soutien sollicité auprès de la Région Nouvelle Aquitaine

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Publications, communications dans des congrès
Brevet envisagé en fonction des résultats obtenus

Collaborations envisagées

Centre Technique de l'Eau
Limoges Métropole
Syndicat d'Aménagement du Bassin de la Vienne
EPTB Vienne
Agences de l'Eau

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

Etudiant(e) de formation scientifique à bac+5 (Master ou Ingénieur) en génie des procédés, chimie ou sciences de l'environnement, ayant un attrait pour l'expérimentation sur pilote en laboratoire et sur le terrain (station de traitement des eaux usées). De bonnes qualités rédactionnelles en anglais sont requises.

Student with a scientific background (Master's degree or Engineering degree) in process engineering, chemistry or environmental sciences, with an interest in pilot experiments in the laboratory and in the field (wastewater treatment plant). Good writing skills in English are required.

Dernière mise à jour le 11 avril 2024