

Processus de Récupération et de valorisation du Phosphore à partir d'échantillons d'eaux de la station de traitement des eaux usées de la ville de Settat

[Phosphorus recovery and enhancement process from water samples of the wastewater treatment plant of the city of Settat]

Asmaa KARBOUBI, Abdeljalil ZOUHRI, and Abdellah ANOUAR

Laboratoire de chimie appliquée et environnement,
Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan 1er Km 3, 5 route de Casablanca, BP 577,
Settat, Maroc

Copyright © 2016 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The focus in recent years has been on process improvements that lead to enhanced recovery of phosphorus from wastewater. This study was designed to develop a methodology based on the operating results of numerical simulations and laboratory experiments.

The developed methodology is meant to determine the conditions favoring the maximum efficiency for the recovery of calcium phosphates. It concerns the modeling of chemical equilibria, for calculating the rate of conversion of phosphate depending on the pH and the reactant concentration of the developed reaction and their dependence on supersaturation. To measure the phosphate conversion rate, experiments were carried out in aqueous solution at different pH (from 9.5 to 11.5) for molar ratios of initial ion concentrations of Ca / P in different temperature (25 ° C). These conditions were chosen to cover the pH values at which calcium phosphate crystallizes easily.

In order to achieve a visible precipitate and phosphorus removal efficiency close to 90%, 2 hours contact time was also required. The precipitation / crystallization process was then studied using the VISUAL MINTEQ program as a predictive tool to determine the conditions that affect the saturation index as a dependent function of the pH and the concentration of calcium, revealing the existence of three different stages.

KEYWORDS: crystallization, simulation, supersaturation, initial molar ratio Ca / P, conversion ratio

RÉSUMÉ: L'accent au cours des dernières années a été axé sur l'amélioration des processus qui conduisent à la récupération assistée du phosphore des eaux usées.

Le présent travail a été conçu pour développer une méthodologie fondée sur l'exploitation de résultats de simulations numériques et d'expérimentations en laboratoire.

La méthodologie développée permet de déterminer les conditions favorisant l'efficacité maximale pour la récupération des phosphates de calcium. Elle concerne la modélisation des équilibres chimiques, pour calculer le taux de conversion du phosphate en fonction du pH et la concentration des réactifs de la réaction développée et leur dépendance à la sursaturation.

Pour mesurer le taux de conversion des phosphates, des expériences ont été effectuées en solution aqueuse à différents pH (de 9,5 à 11,5) pour des rapports molaires de concentrations ioniques initiales Ca/P différentes à température (25 ° C). Ces conditions ont été choisies pour couvrir les valeurs de pH à laquelle le phosphate de calcium cristallise facilement.

Afin d'atteindre un précipité visible et une efficacité d'élimination du phosphore près de 90%, 2 heures de temps de contact ont été également requises.

Le processus de précipitation / cristallisation a ensuite été étudié en utilisant le programme VISUAL MINTEQ comme un outil de prédiction pour déterminer les conditions qui influent sur l'indice de saturation en tant que fonction dépendant du pH et de la concentration de calcium, révélant ainsi l'existence de trois stades différents.

MOTS-CLEFS: cristallisation, simulation, sursaturation, rapport molaire initial Ca / P, taux de conversion.

1 INTRODUCTION

Les concentrations de phosphate dans les eaux usées domestiques augmentent en permanence en raison de l'utilisation croissante de lessives et produits détergents phosphatés. Cet apport massif de phosphate dilué dans les rejets domestiques est susceptible d'engendrer des problèmes sérieux dans les écosystèmes identifiés comme "sensibles à l'eutrophisation".

La qualité des effluents des usines de traitement des eaux usées sont désormais soumis à une réglementation stricte dans ce sens, la directive européenne du 21 mai 1991 [1] impose, suivant la taille des agglomérations dans les zones sensibles, que les eaux rejetées après épuration aient des concentrations en phosphore total (moyenne annuelle) inférieures à :

- 2 mg.l-1 pour 10.000 à 100.000 E.H (équivalent habitant).
- 1 mg.l-1 pour plus de 100.000 E.H. avec une réduction supérieure à 80%.

La concentration typique du phosphore total (PT) dans les eaux usées domestiques de Settat correspond à une plage de concentration de 5 à 22 mg / l avec une valeur moyenne de 12.8 mg/l dont la plus grande partie du P total dissous est présente sous forme d'orthophosphate (70 % à 80 %) [2]

Les voies d'élimination du phosphore des eaux usées dans la STEP de Settat incluent l'assimilation biologique par les algues et la sédimentation, cependant l'assimilation ne permet pas une élimination poussée du phosphore puisque le rapport P/DBO5 est nettement plus élevé que 0,01 [3].

Le traitement biologique peut éliminer 20 à 30% de phosphore sans processus d'élimination spécifique [4] alors que jusqu'à 90% du phosphore entrant dans l'usine de traitement des eaux usées (STEP) sont transféré dans la boue d'épuration. [5]

Il semble que le processus de récupération de phosphore des eaux usées par cristallisation du phosphate de calcium est envisageable et plus pratique lorsqu'il est couplé avec l'élimination biologique du phosphore.

La solution évidente et durable serait d'établir une unité de filtre à lit réactive contenant un matériau ayant une haute capacité de rétention de phosphore ainsi que de bonnes caractéristiques hydrauliques. [6].

Le but de cette étude est:

- d'explorer la précipitation des phosphates de calcium en fonction de la concentration des ions calcium, des ions phosphate et le pH à force ionique constante.
- de caractériser les formes minérales produites par précipitation.

2 MATÉRIEL, MÉTHODES D'ANALYSE

2.1 CONDITIONS DE PRÉCIPITATION / CRISTALLISATION DANS LE SYSTEME PILOTE

Selon la température, le niveau de sursaturation, le pH, la durée de précipitation et la concentration initiale des réactifs, on peut obtenir différentes phases de phosphate de calcium.

Plusieurs études internationales ont confirmé que la précipitation des phosphates de calcium suivent la «règle d'Ostwald» (règle d'étapes): d'abord, la précipitation des phosphates de calcium moins stables (phosphate de calcium amorphe ACP, DCP, brushite ou le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)) puis ces précipités recristallisent dans la forme cristalline l'hydroxyapatite HAP la plus thermodynamiquement stable [7].

Le tableau 1 présente les principaux composés classés selon leur rapport molaire Ca/P et solubilité

Tableau 1. Les différentes formes de phosphate de calcium, leurs ratios molaires et solubilité à 25°C

Nom	Formule	ratios molaires : Ca/P	solubilité	pKs et Reference
phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)	CaHPO ₄ .2H ₂ O	1.0	2.49610 ⁻⁷ (mol .l ⁻¹) ²	6.69 (Freche, 1989) 6.6 (Stumm and Morgan, 1981)
phosphate dicalcique anhydre (DCPA)	CaHPO ₄	1.0	1.26610 ⁻⁷ (mol .l ⁻¹) ²	6.90 (Freche, 1989)
phosphate octocalcique (OCP)	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ .2.5H ₂ O	1.33	1.25610 ⁻⁴⁷ (mol .l ⁻¹) ⁸	49.60 (Freche, 1989)
phosphate tricalcique (TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5	1.20610 ⁻²⁹ (mol .l ⁻¹) ⁵	26.00 (Ringbom, 1967) 28.77 Song et al., 2001
Hydroxyapatite (HAP)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.67	4.7 610 ⁻⁵⁹ (mol .l ⁻¹) ⁹	58.33 (Freche, 1989)
Phosphate de Calcium Amorphe (ACP):	Ca ₃ (HPO ₄) ₂	~1.5	variable, plus soluble que les phosphates cristallins	26.52 (Seckler et al., 1996)

La solubilité des phosphates de calcium augmente lorsque le rapport molaire Ca/P du composé diminue, ainsi le composé thermodynamiquement stable est l'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

Techniquement le phosphore peut être récupéré par cristallisation quand :

- La concentration en phosphore dans l'effluent est supérieure à 10 mg/L
- L'effluent a une faible teneur de matière en suspension (<200mg/L) pour éviter la présence de trop d'impuretés dans le phosphore récupéré. [8]

Mais il faut:

- Un rapport molaire adapté des réactifs pour la formation du composé recherché.
- Créer une augmentation de pH pour une meilleure insolubilité des phosphates de calcium.

Selon CEEP [9] :

- Le processus de dégazage du dioxyde de carbone peut être nécessaire pour contrôler la formation de carbonate de calcium dans des conditions de pH élevé,
- Concentrations de matières organiques faibles.

2.2 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

2.2.1 PRÉPARATION DE LA LIQUEUR

L'effluent utilisé dans les différents essais est un «effluent "préparé à partir de surnageant et de la boue recueillie d'un bassin de stockage de la STEP de Settat.

Le surnageant et la boue ont été maintenues à rester plus de 14 jours dans un réservoir rempli complètement ,fermé pour éviter l'aération et afin de permettre la libération de phosphore présents à l'intérieur des cellules des micro-organismes, ce qui provoque une augmentation de la concentration en phosphore dans le surnageant.

Un prélèvement de gaz avec une seringue est régulièrement effectué de manière à ramener la pression de réservoir à la valeur de la pression atmosphérique.

La fin du test correspond à l'absence d'élévation de pression et que l'arrêt de la production de biogaz correspond bien à un épuisement de la DCO biodégradable.

Le surnageant obtenu était de couleur brun foncé qui contient du phosphore particulaire et soluble.

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques du surnageant utilisé comme ressource clé pour la récupération du phosphore.

Tous les paramètres chimiques et physiques ont été testés selon les méthodes classiques [10].

Tableau 2 - Caractéristiques de l'effluent

Paramètres	pH	P [mg/L]	Ca [mg/L]	DCO [mg/L]
Valeurs	6.8±0.2	20± 2	40±5	5-10

La force ionique des eaux usées était de 0,021 M et la conductivité de 2,0 milli siemens par centimètre

2.2.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Il s'agit d'un système testé à l'échelle pilote composé d'un lit filtrant à écoulement vertical (figure1) qui a été rempli avec des graines d'un matériau réactif.

Le matériau est un mélange de sable principalement composé de SiO₂ et la chaux vive sous forme poudreuse contenant un pourcentage élevé de CaO (98%).

Le matériau filtre CaO - SiO₂ est fortement alcalin de pH élevé > 7 en raison de sa teneur en CaO, suggérant que la précipitation est le processus principal de la rétention de P [11].

Le pilote était recouvert d'aluminium pour limiter le passage de la lumière et minimiser l'interférence avec le dioxyde de carbone atmosphérique.

L'alimentation a été réalisée avec l'effluent préparé de concentration en phosphore égale à 20 ± 2 mg P-PO₄.L-1 à un débit d'environ 3,5 l /h pour saturer plus rapidement en phosphore le matériau réactif sans affecter les mécanismes réactionnels d'élimination du phosphore

Le pH de l'effluent a été ajusté à des valeurs de pH initial comprises entre 9,50 et 10,50 afin d'induire la précipitation.

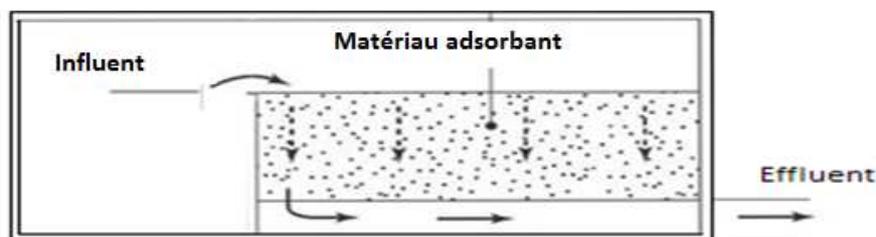


Fig. 1. Dispositif expérimental

2.3 INDICATEURS DU PROCÉDÉ

2.3.1 TAUX DE CONVERSION

Le taux de conversion du phosphore χ a été utilisé pour évaluer la performance d'élimination du phosphore ; il est égal au rapport entre la quantité totale de phosphore qui a précipité et la quantité de phosphore initialement présente dans la solution (exprimée en pourcentage).

η a été calculé à partir de l'équation suivante,

$$\chi = [(P_{tot} - P_{sol}) / P_{tot}] * 100\% \text{ (EQ.1)}$$

P_{tot} et P_{sol} (mg / L) sont les concentrations de phosphate en phase liquide initiale et à l'équilibre respectivement,

2.3.2 LA SURSATURATION

L'état de sursaturation est une condition nécessaire à toutes les opérations de précipitation.

La possibilité de la formation d'un composé pratiquement insoluble dans la solution peut être estimée à l'aide des données concernant la valeur de l'indice de saturation SI utilisé comme indicateur des conditions de cristallisation du phosphate de calcium.

On définit l'indice de saturation, noté IS, par la relation qui permet d'apprécier l'état de saturation de la solution par rapport à un minéral

$$SI = \log IAP / K_{sp} \text{ (EQ. 2)}$$

Où :

IAP : produit d'activité des ions libres

K_{sp} : produit de solubilité thermodynamique de la phase

Les indices de saturation (SI) (EQ. 2), calculés en vertu des conditions expérimentales ont été utilisées comme indicateurs de cristallisation de sels.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 INFLUENCE DES VARIABLES DU PROCESSUS

3.1.1 EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DU pH DU MILIEU REACTIONNEL

Les concentrations en Ca et P dans le filtrat sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Dosage du Ca, P, dans le filtrat pour des concentrations initiales de Ca, P-PO₄, égales à 1 et 0,6 mmol /l respectivement pour différents pH.

pH	Concentrations finales		Taux de conversion %
	[Ca] mM	[P] mM	P
9,5	0,69	0,29	51,9
10	0,56	0,17	71,8
10,5	0,47	0,07	88,7
11	0,42	0,03	94,7
11,5	0,39	0,01	97,8

Les faits expérimentaux marquants observés sont les suivants :

- Le taux de conversion augmente fortement lorsque le pH varie de 9,5 à 10,5
- un taux de conversion maximum de 98% obtenu à des pH supérieurs à 11,5 à 25°C.
- On note au bout de 2 heures un état de quasi-équilibre en phase liquide, caractérisé par une valeur stable du pH.
- le taux de conversion se stabilise en même temps que le pH.
- Comme présenté dans le tableau 2, les concentrations moyennes de P en sortie du filtre étaient nettement plus faibles par rapport à celles de l'entrée, ce qui confirme la rétention du P au cours de la filtration.
- les valeurs de pH, Ca²⁺ et P étaient dans la plage de valeurs qui supportent la précipitation de TCP, OCP et HAP.

La Fig 2. représente l'évolution du taux de conversion du P dans l'effluent en fonction du pH.

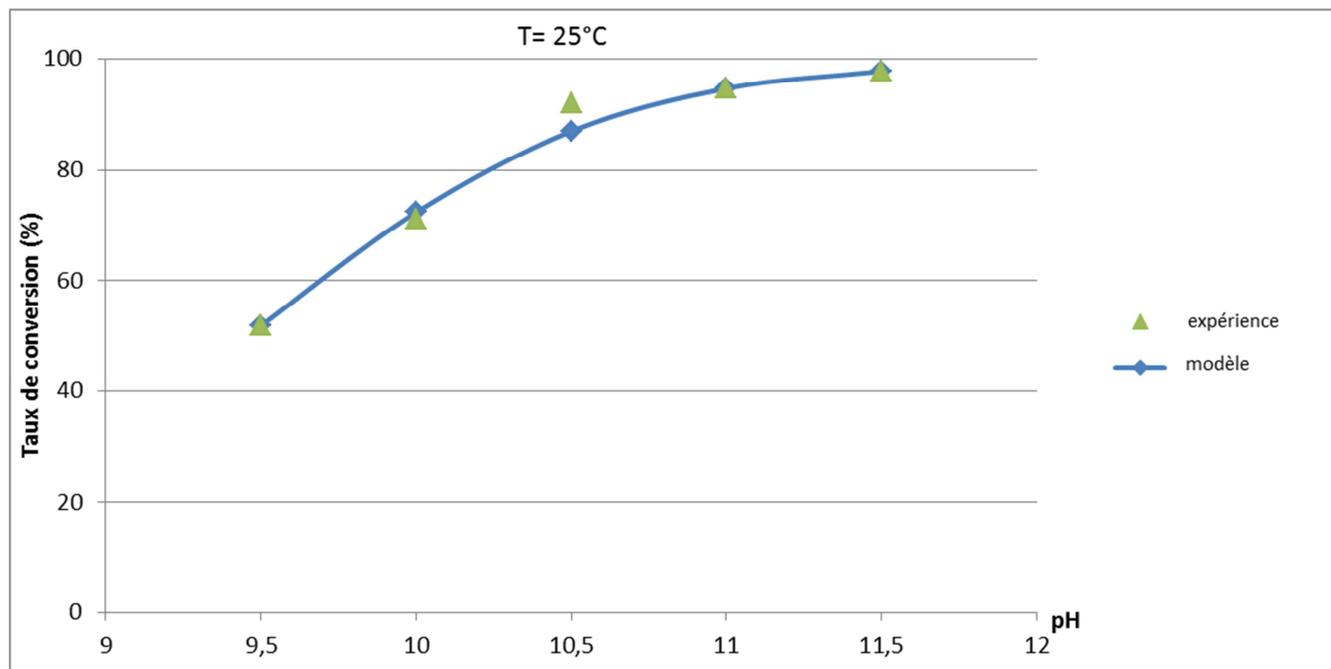


Fig. 2. Evolution du taux de conversion du P dans le surnageant en fonction du pH.

On peut conclure que le pH est un indicateur clé pour suivre l'évolution de la précipitation.

Les réactions de précipitation à des pH de 9,00 à 11,00 sont des réactions rapides, qui arrivent à des rendements élevés à moins de 10 min.

3.1.2 ÉVOLUTION DE LA SURSATURATION EN FONCTION DU TEMPS

La sursaturation est obtenue en augmentant les concentrations en Calcium ou en phosphate. Cependant si on tient compte que les eaux usées domestiques peuvent avoir la concentration de phosphate relativement constante, donc l'adaptation de rapport Ca/P est un outil important pour contrôler la réaction de précipitation pour la récupération.

Les conditions expérimentales choisies sont les suivantes:

- la concentration de phosphore est relativement constante CP=20 mg/l.
- Rapport Ca/P initial : Le plus évident est d'utiliser des rapports Ca/P de précurseurs inférieurs à 1, 67.

Le pH du milieu réactionnel est mesuré en continu pendant le procédé de précipitation.

Le pH initial, qui correspond au pH de la solution aqueuse d'hydroxyde de calcium, était élevé $pH_i = 11,4$



Après l'addition de l'effluent, le pH diminue lentement avec l'apport davantage d'ions HPO_4^{2-} qui peuvent réagir avec plus d'ions Ca^{2+}

Le rapport Ca/P augmente durant le temps jusqu'à ce qu'il se stabilise à une valeur de 1.67, correspondant à une hydroxyapatite stœchiométrique ;

La Fig. 3 représente la variation du ratio Ca/P en fonction du temps à 25°C.

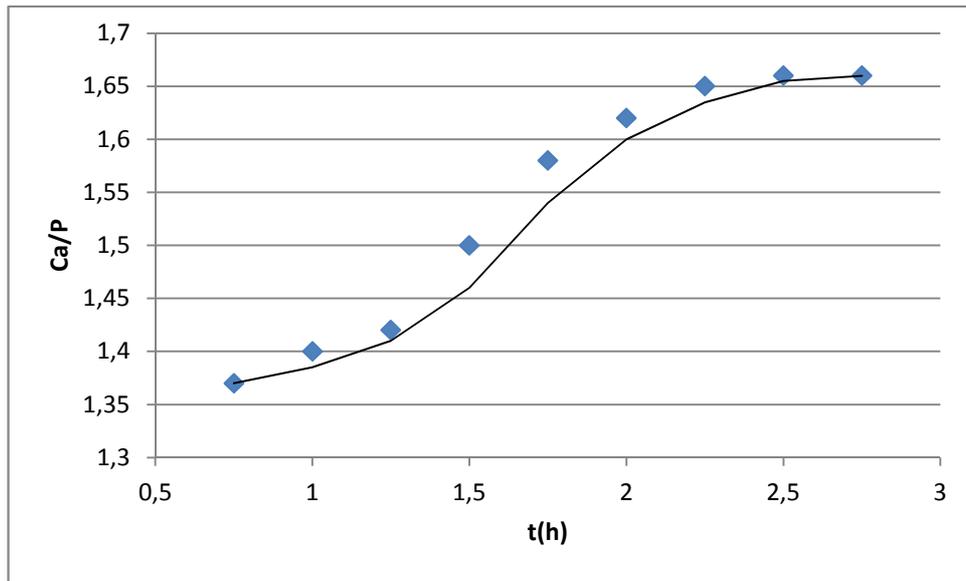


Fig. 3. variations du rapport Ca / P avec le temps de réaction à 25°C.

Le rapport Ca / P est inférieur à 1,50, au début, cependant, il a changé en 1,5 très vite (10 min), puis atteint 1,67 après une période considérablement longue.

Liu et al [12] décrivent la chronologie des différentes réactions nécessaires à l'obtention de l'hydroxyapatite (HAp) à travers les étapes intermédiaires suivantes :

- 1° Formation de phosphate octocalcique (OCP) très instable : $(Ca_8H_2(PO_4)_6,5H_2O, Ca/P = 1,33)$;
- 2° Transformation très rapide de l'OCP en phosphate de calcium amorphe (ACP) : $(Ca_3(PO_4)_2, xH_2O, Ca/P = 1,50)$;
- 3° Transformation progressive de l'ACP en hydroxyapatite déficiente en calcium (DCP) :

$(Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}, nH_2O) 0 < x < 1$ qui conduit finalement à l'obtention d'une hydroxyapatite HAp stable et stœchiométrique (Ca/P = 1,67).

Donc le processus de précipitation des HAP peut être représenté par ce qui suit:



Dans l'étape de maturation, le pH et $[Ca^{2+}]$ se stabilise, ce qui signifie que la majorité du processus de croissance est terminé et que le produit formé est stable.

La précipitation du phosphate octocalcique (OCP) peut être décrite par l'équation suivante (eq. 3) :



Phosphate octocalcique (OCP) est la phase cristalline qui se forme initialement lorsque le pH de la réaction est inférieure à 9,25 [25].

D'autres phases possibles pourraient être composés tels que les phosphates de calcium amorphe (ACP) avec compositions variables de $Ca_3 (PO_4)_2 \cdot 2x (HPO_4)_3 \cdot nH_2O$,

Selon l'équation. (3), la transformation de phosphate de calcium ACP en hydroxyapatite HAp provoque la consommation des ions calcium et des ions hydroxyde:



Lorsque l'état d'équilibre entre la phase liquide et solide est atteinte, $IAP = K_{sp}$ et $SI = 0$.

Donc, il y'a une gamme de valeur autour de l'IAP théorique où ni précipitation, ni dissolution survient. Dans la première étape de la modélisation, les phases avec $-1 < SI < 1$ ont été considérés comme étant à l'équilibre.

3.2 DETERMINATION DES PHASES SOLIDES FINALES PAR VISUAL MINTEQ

3.2.1 EFFET DE LA VALEUR DU pH SUR LA SURSATURATION DE PHOSPHATE DE CALCIUM

Effet de la Valeur du pH sur la sursaturation de phosphate de calcium

L'effet du pH sur la précipitation du phosphate de calcium peut être analysé par le calcul de l'indice de saturation (SI) des différents minéraux du système précipitant en utilisant le logiciel Visual Minteq. [13]

L'intervalle de pH 9,5 à 11,5 est retenu pour la représentation de l'indice de saturation (SI) des différentes formes de précipités de phosphates de calcium susceptibles de se former.

Tableau.4 phosphates de calcium susceptibles de se former dans la gamme de pH 9,5 à 11,5

pH	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O(s)	Hydroxyapatite	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O(s)
	Indice de Saturation	Indice de Saturation	Saturation de saturation	indice de Saturation
9,5	4,83	16,805	5,371	-0,576
10	4,763	17,652	5,631	-0,903
10,5	4,457	18,272	5,735	-1,313
11	4,029	18,796	5,767	-1,773
11,5	3,543	19,278	5,766	-2,258

On constate que les composés tels que HAP; TCP ont leur indice de saturation supérieur à zéro. Néanmoins l'hydroxyapatite présente le plus grand indice de saturation et devrait être le composé le plus susceptible de précipiter en premier.

On voit que l'indice de saturation augmente avec le pH, et ce, pour ces deux espèces.

Le degré de sursaturation varie considérablement au cours de la réaction étant donné que la solubilité de phases de phosphate de calcium est fortement dépendante du pH.

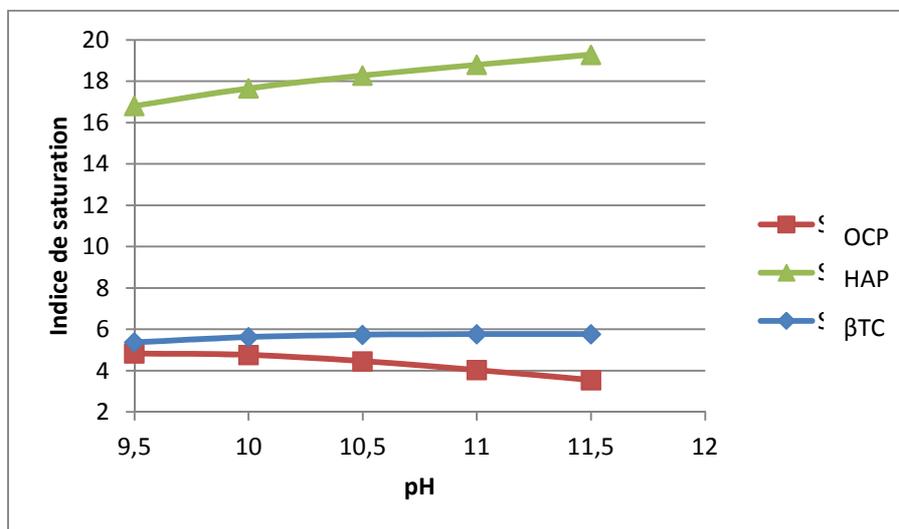


Fig. 4. Évolution des indices de saturation de différents phosphates de calcium en fonction du pH obtenus à l'aide de Visual MINTEQ

3.2.2 L'EFFET DU RATIO MOLAIRE INITIAL CA / P

L'étude de l'effet du rapport initial Ca/P sur la déphosphatation par cristallisation de l'hydroxyapatite est un moyen important pour contrôler cette réaction.

Les conditions optimales, pour une élimination efficace du phosphore, en respectant la norme européenne actuelle, sont une précipitation à un pH supérieur à 9.5 et l'addition de calcium dans des quantités supérieures à la stœchiométrie de l'HAP (rapport atomique Ca/P de mélange supérieur à 1.67).

Une série de tests a été conçu pour mesurer la performance de précipitation à différents rapport molaire.

Le tableau 5 montre l'effet du ratio molaire initial Ca / P sur l'indice de saturation SI en ce qui concerne HAP,

Tableau 5. Effet du ratio molaire initial Ca / P sur l'indice de saturation SI en ce qui concerne HAP

Ca/P \ pH	9,5	10	10,5	11	11,5
	Indice de saturation				
1,67	16,805	17,652	18,272	18,796	19,278
3,34	17,933	18,729	19,341	19,872	20,361
5	18,493	19,236	19,823	20,346	20,831
6,68	18,851	19,561	20,134	20,651	21,135
8,35	19,112	19,799	20,363	20,876	21,359

La fig. 5 montre l'effet de concentration de calcium sur la valeur de SI du système de précipitation en ce qui concerne l'HAp, lors d'une concentration de phosphate de 20 mg P/l pour différentes valeurs de pH.

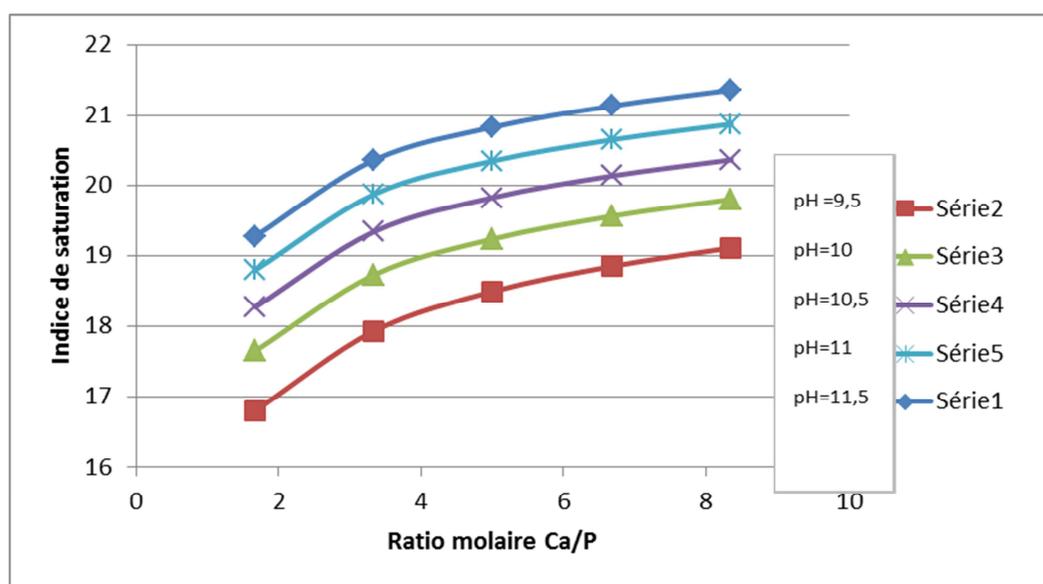


Fig. 5. Variation de SI du système précipitant par rapport à HAP à 25 ° C pour différents rapports molaires Ca / P.

La valeur de SI d'un système précipitant chimiquement défini, qui contient du phosphate de concentration 0,6 mmol P / l, avec des rapports molaires Ca / P de un à dix fois le rapport molaire de l'hydroxyapatite stœchiométrique et à différents pH.

3.2.3 RELATION FONCTIONNELLE ENTRE IS ET DE LE RATIO MOLAIRE CA/P A DIFFERENTS PH

pH	Equation	R ²
9,5	SI = 3,3091Ca/P + 16,126	0,9953
10	SI = 3,0749Ca/P + 17,032	0,9934
10,5	SI = 2,9905Ca/P + 17,678	0,9917
11	SI = 2,9732Ca/P + 18,21	0,9905
11,5	SI = 2,9733Ca/P + 18,695	0,9899

$$IS = A \ln (Ca/P) + B \text{ ((EQ. 6)}$$

R est le coefficient de corrélation

Avec l'augmentation de rapport Ca/P le SI en ce qui concerne les augmentations de HAp est une fonction logarithmique de la concentration de calcium

4 CONCLUSION

Sur la base des résultats de cette étude, ce qui suit peut être conclu:

- l'indice de saturation augmente avec le pH, et ce, pour toutes les espèces, du fait que les précipités considérés sont des espèces basiques

- la valeur de pH du système de précipitation influence la sursaturation, le taux et l'efficacité de la précipitation.
- pour différents pH compris entre 7.5 et 9.5, la formation d'HAP conduit à des teneurs en phosphore très faibles en solution.
- pour optimiser la production de l'hydroxyapatite, le pH de la réaction doit être contrôlé à la gamme de pH optimale (pH=9).
- il existe un certain nombre de précipités de calcium intermédiaires (par exemple du phosphate tricalcique(TCP) ou du phosphate octo-calcique (OCP)) qui sont également sursaturée.

Les conclusions résultant de ce travail ont montré qu'un lit filtrant pourrait être une solution pour maximiser le recyclage du phosphore dans les stations de traitement des eaux usées. Il semblerait que principalement le calcium et les ions hydroxydes présents dans le matériau adsorbant qui favorisent un enlèvement efficace du P.

Au cours du processus de précipitation et la croissance des cristaux, le pH affecte à la fois la solution et la surface du matériau.

REFERENCES

- [1] Council of the European Communities (1991). Directive du conseil 91/271/EEC du 21 mai 1991 concernant le traitement des eaux usées urbaines. Off. J. Eur. Communities, L135, 40–52 (30 mai).
- [2] Houhou J., Lartiges B.S., Hofmann A., Frappier G., Ghanbaja J., Temgoua A. (2009)- Phosphate dynamics in an urban sewer : A case study of Nancy, France. Water Research. vol 43. p.1088-1100
- [3] Deronzier and J-M Choubert. 2002 Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées Lavoisier Paris.
- [4] Metcalf and Eddy, Inc., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill, New York.
- [4] Parsons, S. and Smith, J. A. 2008. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. Elements, 4 (2), pp. 109-112.
- [5] Montag, D., K. Gethke & J. Pinnekamp (2009) Different strategies for recovering phosphorus: Technologies and costs. International Conference on nutrient recovery from waste water streams. Vancouver, Canada. pp. 159-167. IWA Publishing.
- [6] Brix, H., Arias, C.A. and Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. Water Science and Technology, 44(11– 12), 47 –54.
- [7] Valsami-Jones E., 2001. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters. Mineralogical Magazine 65(5), 611-620.

- [7] Lundager-Madsen H.E., 2008. Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite. *Journal of Crystal Growth* 310(10), 2602-2612.
- [8] Nicolas JEANMAIRE – Technico-economic feasibility of phosphorus recovery from the wastewater treated by municipal treatment plants. Office International de l'Eau
- [9] CEEP, Summary of "International Conference on Recovery of Phosphates for Recycling from Sewage and Animal Wastes. Warwick University, UK (1998)"
- [10] APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 19th Edition. American Public Health Association, Washington, D.C. 1995
- [11] (Vohla et al. 2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. *Ecological Engineering* 37(1), 70-89.
- [12] Liu, C.S., Y. Huang, W. Shen, J.H. Cui, (2001). Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. *Biomaterials*, 22(4): 301-306
- [13] Gustafsson, J.P. 2005. Visual MINTEQ, ver 2.32. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, Department of Land and Water Resources Engineering. 24 April 2014.