



HAL
open science

Les cendres issues de l'incinération de farines animales : déchets ou produits valorisables ?

Éric Deydier, Richard Guilet, Chantal Damia, Bruno Durand

► To cite this version:

Éric Deydier, Richard Guilet, Chantal Damia, Bruno Durand. Les cendres issues de l'incinération de farines animales : déchets ou produits valorisables ?. Environnement, Ingénierie & Développement, 2005, N°39 - 3ème Trimestre 2005, pp.4-8. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1961 . hal-03175741

HAL Id: hal-03175741

<https://hal.science/hal-03175741>

Submitted on 21 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Les cendres issues de l'incinération de farines animales : déchets ou produits valorisables ?

Eric Deydier^{1,*}, Richard Guilet², Chantal Damia¹, Bruno Durand³

¹LCIS - IUT Paul Sabatier – BP258 - Avenue Georges Pompidou - F81104 Castres.

²Laboratoire de Génie Chimique - 5, rue Paulin Talabot - BP 1301 - F31106 Toulouse.

³FERSO BIO SA - Monbusq-BP36 - F47520 Le Passage.

* Pour toute correspondance : Tel : 05 63 62 11 54 – eric.deydier@iut-tlse3.fr

Depuis l'épizootie d'encéphalopathie spongiforme bovine (ESB) en Europe dans les années 90, les farines animales de viande sont retirées de l'alimentation pour bétail et doivent être détruites ou transformées. Parmi les différentes solutions envisagées, l'incinération offre une perspective de valorisation thermique en exploitant le fort pouvoir calorifique supérieur des farines animales. Cependant, même si leur combustion est une source importante d'énergie, l'incinération produirait de grandes quantités de cendres (20 à 35 % du poids initial selon leur origine). A l'échelle de la France par exemple, la production annuelle de farines animales est d'environ 850 000 t. Dans le cadre d'une incinération systématique, la quantité de cendres produites (plus de 150 000 t/an) poserait la question de leur valorisation. Les cendres de combustion présentent des teneurs élevées en calcium (proche de 31 % en masse) et en phosphates (environ 56 % en masse). L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phosphates de calcium, un mélange majoritairement constitué de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Parmi les différentes voies de valorisation envisagées, nos travaux démontrent que les cendres de farines animales présentent une forte capacité à immobiliser le plomb (environ 275 mg/g de cendres) en solution, permettant d'envisager un débouché dans l'environnement. Ces travaux démontrent également qu'elles peuvent être considérées comme source de phosphate pour l'industrie (production d'acide phosphorique, engrais ...).

Since the widespread occurrence of bovine spongiform encephalopathy (BSE) in the 1990's in Europe, Meat and bone meal (MBM) have been banned from animal feed and must be safely disposed of or transformed. Among the different processes studied, valorisation of MBM can be realised by a thermal treatment. Even if MBM combustion releases high energy, incineration produces huge amounts of ashes (20 to 35 % of the initial weight depending of their origin), the valorisation of which could become a major concern. In France for example, with nearly 850 000 t of MBM produced each year, ashes production would exceed 150 000 t/year. Combustion ashes present high level of Calcium (nearly 31 %

weight) and phosphates (around 56 % weight). X ray diffraction analysis of ashes show the presence of calcium phosphates mainly as a mixture of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. In our search for new valorisation ways, we show that ashes display high lead uptake capacity in water (about 275 mg/g of ashes) and could then be used for pollution remediation. This work also underlines that MBM ashes can present a phosphate source for industries (phosphoric acid production, agricultural soil enrichment...).

INTRODUCTION

Dans les années 90, l'implication des farines animales dans l'épizootie d'encéphalopathie spongiforme bovine et dans la maladie de Creutzfeldt-Jakob a plongé les professionnels de la filière bovine (de l'élevage à l'équarrissage) dans une crise profonde. Outre l'abattage de troupeaux, l'accentuation des règles de traçabilité... le gouvernement français (28 juin 1996) a imposé l'incinération des farines de viande issues du service public de l'équarrissage (SPE ; animaux morts en élevage et retraités sanitaires). En complément, l'arrêté du 14 novembre 2000 stipule que les farines animales issues de matières à bas risque (déchets d'abattoirs) doivent également être détruites. Selon le Syndicat des industries françaises de coproduits animaux (SIFCO), environ 2 400 000 tonnes de coproduits animaux (matières à bas risque) sont collectées chaque année et conduisent à la production de près de 500 000 tonnes de farines animales directement issues de l'application de l'arrêté de novembre 2000 (hors SPE). La valorisation et/ou l'élimination des farines à bas risque est donc une des préoccupations majeures des industries de coproduits animaux.

La première solution envisagée fut la co-incinération des farines par les cimenteries, au même titre que les matières à haut risque principalement issues du SPE (environ 250 000 t). Malgré l'effort réalisé par les cimentiers pour accroître leurs capacités d'incinération, dans les années qui ont suivi, celles-ci restent toutefois limitées (risque d'altération des qualités du ciment) et ne permettent pas l'incinération de la totalité des farines à bas risque qui sont donc stockées dans l'attente d'un traitement. La question du devenir de ces stocks (élimination ou

valorisation) ainsi que celui des farines produites annuellement a conduit les autorités françaises à lancer un appel à propositions en 2001. La solution retenue par le gouvernement français est l'incinération. Ce choix permet non seulement la destruction des farines mais également la production d'énergie en exploitant leur fort pouvoir calorifique (d'après le SIFCO, le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des farines animales dégraissées varie entre 16 600 et 20 100 kJ/kg, valeurs en accord avec les travaux de McDonnell et al.^[1] et ceux de Conesa et al.^[2]). La construction de quatre incinérateurs (initialement prévue à l'échéance de 2005 et actuellement compensée par des cimentiers et des centrales thermiques à l'étranger) permettrait d'accroître les capacités d'incinération de 220 000 tonnes par an et d'éliminer (en complément des cimenteries) la totalité de la production annuelle des farines. Cependant, la valorisation thermique des farines conduira à la production de cendres dont le tonnage devrait dépasser 50 000 t/an. La question est rarement évoquée mais il est probable que, même dans le cadre d'une incinération spécifique, ces cendres soient destinées à des centres d'enfouissement techniques de classe I, sans aucune forme de valorisation. Le coût induit, important, se répercuterait donc tout au long de la filière bovine, des fabricants de farines (réglementairement tenus de récupérer et de faire détruire les restes et cadavres d'animaux) vers leurs fournisseurs (abattoirs, industries agro-alimentaires, producteurs...). La valorisation des résidus d'incinération de farines animales (cendres) s'inscrit dans une logique de développement durable et répond à une double exigence : environnementale tout d'abord en limitant les stocks de déchets, et économique ensuite, en soutenant une filière durement touchée par la crise du prion (ESB). La présente étude porte sur la caractérisation des résidus de calcination des farines animales dont les résultats nous ont conduit à l'évaluation de deux voies de valorisation possibles : immobilisation de métaux lourds et source de phosphates pour l'industrie.

CARACTERISATION DES CENDRES

Les farines à bas risque utilisées lors de cette étude sont fournies par FERSOBIO (France) et issues de la collecte de déchets d'abattoirs et de centres de découpe. Après broyage et dégraissage, elles sont stérilisées à 133 °C pendant 20 minutes sous une pression de 3 bars selon la directive européenne 96/449/CE. Ces farines à bas risque dégraissées ont une teneur moyenne en eau de 3 à 8 %, contiennent 10 à 14 % de matières grasses et 20 à 35 % de matières minérales (SIFCO).

Les cendres sont obtenues après double calcination dans un four à céramiques. Une première calcination à 550 °C (2 °C/min) conduit à un résidu noir et compact encore riche en carbone. Un broyage manuel est effectué avant une seconde calcination à 550 °C ou plus (2 °C/min). L'analyse thermogravimétrique des farines met en évidence une décomposition thermique jusqu'à 550 °C (élimination de la matière organique) suivie au-delà par une stabilisation de la masse de l'échantillon. L'analyse élémentaire des cendres

obtenues à 550 °C révèle de faibles teneurs en carbone (0,97 %), hydrogène (0,27 %) et azote (0,23 %) confirmant la nature minérale des cendres, essentiellement constituées de calcium (environ 31 %) et de phosphore (environ 18 %).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des cendres obtenues à 550 °C montre la présence de plusieurs phases cristallines (figure 1a).

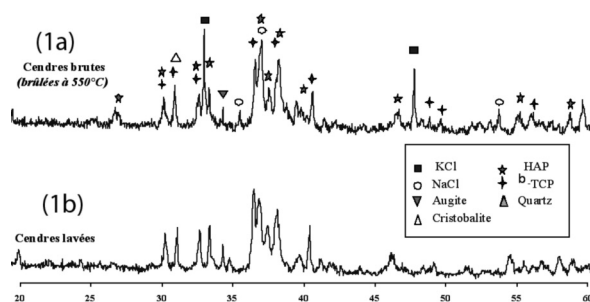


Figure 1 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) des cendres brutes et lavées

(Siemens D501 ; lampe au Co : $\lambda = 1,78892$ nm, 30 kV, 35 mA ; $0,29^\circ < 2\theta < 105^\circ$ avec incréments de $0,029^\circ$)

La comparaison avec les diffractogrammes de produits de référence publiés par le JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) permet d'identifier clairement l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), le phosphate tricalcique ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et les chlorures de sodium (NaCl) et potassium (KCl). Un simple lavage à l'eau permet d'éliminer facilement ces deux derniers composés (figure 1b). Des analyses thermogravimétriques à des températures plus élevées (jusqu'à 1000 °C) couplées à des analyses DRX ont montré que la composition des cendres reste sensiblement inchangée^[3].

Les cendres apparaissent donc comme une source de phosphate (environ 56 %) et de calcium (environ 31 %), principalement sous forme d'hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, et de phosphate tricalcique, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ces résultats nous ont conduit à envisager deux voies de valorisation : immobilisation de métaux lourds (plomb par exemple) et source de phosphates pour l'industrie (acide phosphorique, engrais...).

IMMOBILISATION DES IONS Pb^{2+}

Les phosphates de calcium de structure apatitique que l'on rencontre dans les os, les minerais phosphatés... sont connus depuis de nombreuses années pour leur capacité à immobiliser les métaux lourds, en particulier Pb^{2+} par substitution du calcium^[4,5,6,7,8,9,10]. Des travaux^[11,12] ont démontré la faible solubilité dans l'eau et la grande stabilité des apatites de plomb, hydroxypyromorphite, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, soulignant l'intérêt des apatites en terme de dépollution d'effluents aqueux mais également de sols contaminés^[13,14]. Une étude de faisabilité de l'immobilisation du plomb par les cendres de combustion des farines animales dans des milieux aqueux a donc été réalisée.

Manipulation

Des cinétiques d'immobilisation du plomb sont effectuées dans un réacteur thermostaté de 1 litre à 20 °C en additionnant 500 mg

de cendres à 200 mL d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99 % minimum, Labosi) à des concentrations de 500 ppm et 1500 ppm en Pb^{2+} . Les solutions sont préparées avec de l'eau ultrapure (Millipore Milli-Q). Un agitateur mécanique (Urostar digital IKA) à 400 t/min permet d'homogénéiser le milieu et de mettre en suspension les cendres. Un suivi du pH est réalisé. Des prélèvements de 2 mL du milieu sont effectués au cours du temps et filtrés à 0,45 μm . Les concentrations en plomb du milieu sont déterminées par absorption atomique (Perkin – SIMAA6000).

Résultats et discussion

Les courbes cinétiques (figure 2) révèlent une forte capacité des cendres à immobiliser Pb^{2+} . L'expérience à une concentration initiale de 1 500 ppm conduit, à l'équilibre, à un abaissement de 45 % de la teneur en Pb^{2+} . Ce résultat permet d'évaluer la capacité d'immobilisation des cendres dans les conditions décrites à près de 275 mg de Pb^{2+} /g de cendres.

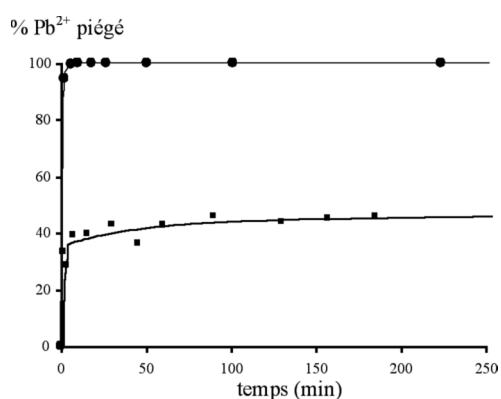
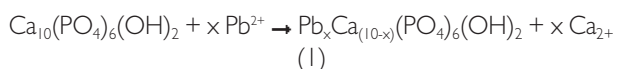


Figure 2 : Pourcentage de Pb^{2+} immobilisé par les cendres en fonction du temps, selon la concentration initiale (● : 500 ppm, ■ : 1500 ppm)

Avec une concentration inférieure (500 ppm), la quantité de plomb piégé atteint 100 % de la teneur initiale. Dans ce dernier cas, la concentration en Pb^{2+} dans la solution à l'équilibre est en deçà de la limite de détection, soit une concentration ne dépassant pas 1 ppb, valeur largement inférieure aux normes en vigueur ; la directive européenne 98/83/CE relative aux eaux destinées à la consommation humaine impose un taux maximal de 25 ppb depuis 2003.

L'allure des courbes met également en évidence l'existence d'un mécanisme en deux étapes. Une étape d'immobilisation rapide du plomb pendant les 15 premières minutes (complexation de Pb^{2+} en surface), suivie d'une étape beaucoup plus lente (dissolution/précipitation) jusqu'à obtention d'un équilibre entre les phases liquide et solide^[15]. L'analyse par diffraction des rayons X de la phase solide^[15] révèle l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, résultat d'un mécanisme global de substitution du calcium par le plomb (équation 1) :



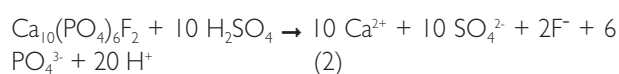
Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs de Mavropoulos et al.^[16] portant sur l'immobilisation de Pb^{2+} par l'hydroxyapatite et soulignent la forte capacité des cendres à immobiliser Pb^{2+} .

UTILISATION DES CENDRES COMME SOURCE DE PHOSPHATES POUR L'INDUSTRIE

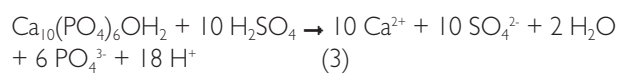
Les minerais de phosphates naturels, principalement constitués de fluoroapatite, sont la matière première essentielle de nombreuses filières industrielles : chimie, alimentation animale, lessives, industrie des engrais... La structure et la composition des cendres, similaires à celles des minerais de phosphates, nous ont conduit à évaluer l'utilisation de ce matériau comme source de phosphate pour l'industrie. Elles présentent également un intérêt supplémentaire dans la mesure où elles sont dépourvues de métaux lourds (uranium, cadmium, plomb...), contrairement aux minerais naturels^[3], offrant ainsi la possibilité de produire des phosphates de plus grande pureté.

Production d'acide phosphorique

La majorité des phosphates de calcium naturels sont utilisés pour fabriquer l'acide phosphorique. Ce dernier est surtout utilisé dans l'industrie des engrais qui représente à elle seul 90 % des débouchés des gisements de phosphates^[17]. Il est principalement obtenu par une attaque acide des phosphates naturels en milieu aqueux (équation 2).



La très faible solubilité du sulfate de calcium permet son élimination par filtration : le filtrat est une solution d'acide phosphorique. Nous avons adapté le procédé de synthèse de H_3PO_4 à l'attaque acide des cendres. Bien que celles-ci soient principalement constituées d'hydroxyapatite, elles contiennent également du phosphate tricalcique β en proportions non déterminées. Les quantités d'acide sulfurique utilisées ont donc été calculées en supposant que l'intégralité du calcium est sous forme d'hydroxyapatite.



Manipulation

L'acide sulfurique dilué (dans les proportions stœchiométriques ou avec un excès de 100 % selon l'équation 3) est porté à environ 70 °C et 2 g de cendres (lavées ou non) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité et maintenu à une température de 80 °C pendant de 30 à 120 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi lentement (successivement à température ambiante, dans un bain d'eau froide et enfin dans un bain de glace). Cette étape de refroidissement est essentielle à la cristallisation du sulfate de calcium formé. Le solide est éliminé par filtration puis séché à l'étuve à 50 °C pendant 24 heures

et analysé par DRX. Les teneurs en phosphates et sulfates du filtrat sont déterminées par chromatographie ionique.

Résultats et discussion.

Le suivi des concentrations en sulfates indique des conversions de l'acide sulfurique proches de 50 %, excepté pour l'expérience dans les proportions stœchiométriques pour laquelle ce taux de conversion atteint 95 %. Parallèlement, l'analyse du filtrat montre que le rendement en acide phosphorique atteint près de 70 % dès 30 minutes de réaction, aussi bien pour les cendres lavées que non lavées. Ce rendement augmente lentement pour atteindre 80 % en deux heures. Ces résultats sont en accord avec ce qui est observé dans les procédés utilisant des phosphates naturels. En effet, bien que la réaction nécessite un excès d'H⁺, des quantités trop importantes d'acide sulfurique peuvent conduire à un enrobage « coating » des particules par du sulfate de calcium limitant ainsi l'attaque acide et donc les rendements en acide phosphorique (Becker, 1989).

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 3) du solide obtenu (trait continu) ne laisse apparaître qu'une seule phase cristalline, CaSO₄ anhydre. L'absence d'ondulation de la ligne de base et la correspondance des intensités entre les données expérimentales et la référence soulignent la pureté du solide obtenu et l'absence de phase amorphe. Il est intéressant de noter que le solide obtenu, lors de l'expérience effectuée dans les proportions stœchiométriques (figure 4), est un mélange de deux phases cristallines : CaSO₄·2H₂O et CaSO₄·1/2H₂O. Ces résultats sont difficiles à interpréter dans la mesure où l'hydratation du sulfate de calcium obtenu ne dépend pas uniquement des proportions d'acide sulfurique mais également des conditions opératoires : dilution du milieu réactionnel, température, agitation, porosité du phosphate de calcium, taille des particules, introduction de l'acide sulfurique... Par exemple, une dispersion insuffisante de l'acide sulfurique conduit à la formation de sulfate de calcium anhydre^[17].

Une étude plus approfondie serait nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes d'attaque des cendres par l'acide sulfurique. Toutefois, ces résultats démontrent que la production d'acide phosphorique (réactif majeur des fabricants d'engrais) est une voie de valorisation des cendres de combustion de farines animales qui peut être envisagée.

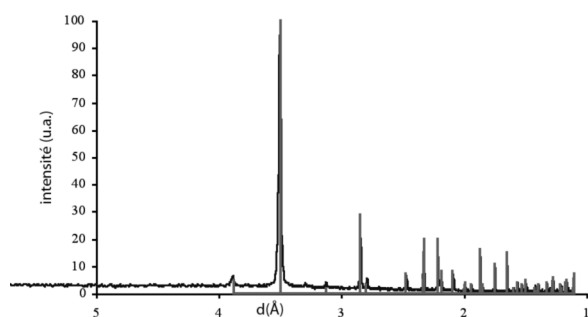


Figure 3 : Spectres de diffraction des rayons X du solide obtenu lors de l'addition d'H₂SO₄ (excès de 100 %).

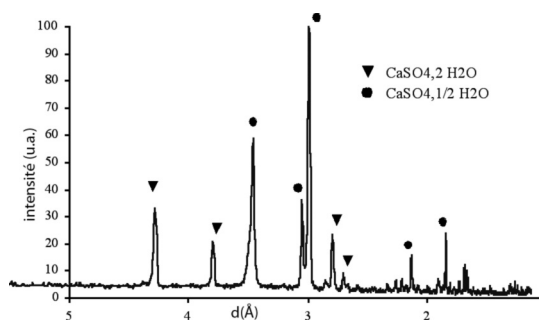
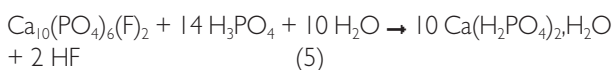
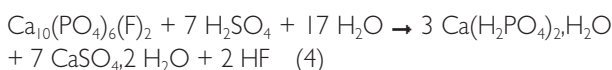


Figure 4 : Spectres de diffraction des rayons X du solide obtenu lors de l'addition d'H₂SO₄ (proportions stœchiométriques).

Production d'engrais

La production industrielle d'engrais peut être réalisée par différentes voies. La neutralisation de l'acide phosphorique par des bases telles que la potasse (KOH) ou l'ammoniaque (NH₃) est une voie permettant de contrôler aisément les balances NPK (azote, phosphore et potassium) des sels précipités. L'attaque acide contrôlée des phosphates naturels est une autre voie conduisant à des engrais dits traditionnels, comme le superphosphate normal (équation 4) ou le superphosphate triple (équation 5) :



Cette seconde voie ouvre de nouvelles perspectives et nous a conduit à envisager l'utilisation directe (sans passage par la production d'acide phosphorique) des cendres pour la production d'engrais. En effet, la dissolution « partielle » des hydroxyapatites en milieu acide conduit après neutralisation basique (ammoniaque ou potasse) à un mélange de phosphates : HAP (phosphates peu solubles) et phosphates d'ammonium ou de potassium (phosphates très solubles). Le contrôle de la balance entre ces deux types de phosphates conditionne donc la cinétique de dissolution des phosphates et permet une libération contrôlée. Nous nous sommes intéressés ici au comportement des cendres en milieu acide et notamment à la dissolution des HAP.

Manipulation

200 mg de cendres sont ajoutés dans des béchers contenant 600 mL d'une solution d'acide nitrique dans de l'eau ultrapure, sous agitation à 20 °C. Des prélèvements de 1 mL effectués sur 105 min sont analysés par chromatographie ionique (Methrom 761 Compact IC). Les phosphates sont élués avec un mélange de NaHCO₃ (2,4 mmol/L), Na₂CO₃ (2,5 mmol/L) et acétone (2 % en masse) sur une colonne Metrosep Anion Dual I.

Résultats et discussion

La figure 5 représente l'évolution du pourcentage relatif de

phosphates présents en solution en fonction du temps. Nous pouvons observer que la quantité de phosphates dissous lors de l'attaque acide est directement liée au pH de la solution. Il est donc possible d'adapter les quantités d'acide ajoutées sur les cendres pour contrôler la quantité de phosphates dissous et par conséquent piloter la nature et les proportions des sels formés lors de la neutralisation par une base. De plus, les conditions d'expérience choisies (rapport masse de cendres sur volume de solution très faible) soulignent la faible solubilité des phosphates contenus dans les cendres, même pour des pH légèrement acides (pH = 5,5). L'analyse par diffraction X des cendres non dissoutes (figure 6) lors de l'addition d'un défaut d'acide nitrique correspond à de l'hydroxyapatite (comparaison aux fiches JCPDS).

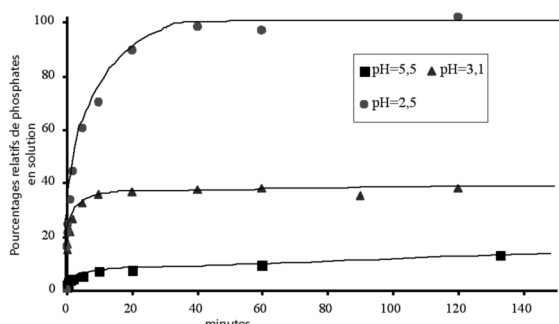


Figure 5: Evolution du pourcentage relatif de phosphates en solution en fonction du temps.

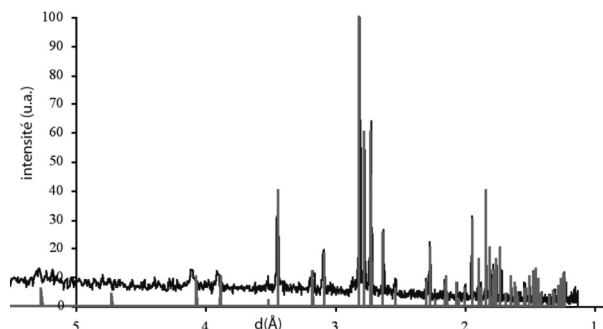


Figure 6 : Spectres de diffraction des rayons X des cendres après attaque à l'acide nitrique dans des proportions inférieures aux quantités stœchiométriques.

Des résultats similaires sont observés lors de l'addition de quantités d'acide sulfurique inférieures à la stœchiométrie : diminution des pics de l'HAP et croissance de ceux des sulfates de calcium. Ces résultats sont intéressants à plus d'un titre car ils confirment que les cendres de farines animales peuvent être considérées comme une matière première dans la fabrication d'engrais phosphatés, mais également qu'il est possible de moduler la solubilité des phosphates formés : production d'engrais à dissolution rapide (phosphates d'ammonium par exemple) ou à effet retard (hydroxyapatite) en contrôlant les proportions d'acide ajouté.

CONCLUSION

Ces travaux montrent que les cendres de combustion de farines animales présentent des teneurs élevées en calcium (environ 31 %) et phosphates (environ 56 %), essentiellement

sous forme de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et $\text{b-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Elles sont comparables à celles de minerais naturels de phosphates mais sont dépourvues de métaux lourds. Les essais réalisés à l'échelle du laboratoire démontrent qu'elles peuvent être considérées comme une source de phosphates pour l'industrie : il est possible de synthétiser de l'acide phosphorique ou des engrais suivant des procédés utilisés avec des minerais naturels de phosphates. Nous avons également démontré que les cendres de farines animales présentaient une forte capacité à immobiliser le plomb (Pb^{2+}) en solution aqueuse (environ 275 mg/g de cendres). Des études sont actuellement en cours afin de mesurer l'efficacité des cendres sur l'immobilisation de métaux lourds dans des sols pollués et d'évaluer l'innocuité des cendres sur les espèces animales et végétales. Ces travaux préliminaires soulignent, dans l'hypothèse d'une incinération systématique, le formidable potentiel de valorisation des cendres. Il serait même dommageable pour l'environnement et contraire à notre souci de développement durable de traiter ces cendres comme un déchet. Enfin, ces travaux militent également pour une incinération spécifique sans laquelle la valorisation des cendres serait rendue difficile voire impossible.

Références

[1] McDonnell K.C., Desmond J., Leahy J.J., Howard-Hillidge R., Ward S. (2001). Behaviour of meat and bonemeal/peat pellets in a bench scale fluidised bed combustor, *Energy*, 26, 81-90.

[2] Conesa J.A., Fullana A., Font R. (2003). Thermal decomposition of meat and bone meal, *J. Anal. Pyrolysis*, 70, 619-630.

[3] Deydier E., Guilet R., Sarda S., Scharrock P. (2005). Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue : "waste or raw material ?", *Journal of Hazardous Materials*, B121, 141-148.

[4] Takeuchi Y., Arai H. (1990). Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23, 75-80.

[5] Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. (1993). In situ lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1803-1810.

[6] Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. (1994). Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1219-1228.

[7] Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J. (1995). Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1118-1126.

[8] Admassu W., T. Breese T. (1999). Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals, *J. Hazardous Materials*, B69, 187-196.

[9] Hodson M.E., Valsami-Jones E., Cotter-Howells J.D. (2000). Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3501-3507.

[10] Hodson M.E., Valsami-Jones E., Cotter-Howells J.D., Dubbin W.E., Kemp A.J., Thornton I., Warren A. (2001). Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils – a leaching column study, *Env. Pollution*, 112, 233-243.

[11] Nriagu J.O. (1974). Lead orthophosphates IV : Formation and stability in the environment, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 38, 887-898.

[12] Ruby M.V., Davis A., Nicholson A. (1994). In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 646-654.

[13] Chen M., Ma L.Q., Singh S.P., Cao R.X., Melamed R. (2003). Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments, *Advances in Environmental Research*, 8, 93-102.

[14] Raicevic S., Kaludjerovic-Radoicic T., Zouboulis A.I. (2005). In situ stabilization of toxic metals using phosphates : theoretical prediction and experimental verification, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 41-53.

[15] Deydier E., Guilet R., Scharrock P. (2003). Beneficial use of meat and bone meal combustion residue : « an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent », *Journal of Hazardous Materials*, B101, 55-64.

[16] Mavropoulos E., Rossi A.M., Costa A.M., Perez C.A.C., Moriera J.C., Saldanha M. (2002). Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.* 36, 1625-1629.

[17] Becker P. (1989). Phosphates and phosphoric acid : raw materials, technology, and economics of the wet process, Second Edition, Revised and expanded, ed. Marcel Dekker, INC., New York and Basel.