



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

CONCEPTION ET ÉVALUATION DE DEUX SYSTÈMES DE RETRAIT DE LA
CHARGE AZOTÉE PROVENANT DE L'EFFLUENT D'UN SYSTÈME DE DIGESTION
ANAÉROBIE

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

Maxime LEMONDE

Jury : Pr. Joël SIROIS (directeur)
Pr. Denis Groleau
Pr. Thierry Ribeiro

Résumé

Les systèmes de digestion anaérobie (DA) sont des systèmes biomécaniques complexes qui demandent une conception et une fabrication particulières pour chaque cas. Ces systèmes, à la base, utilisés sur les fermes pour transformer le fumier en biogaz et en engrais, sont maintenant utilisés pour transformer tout type de matières organiques allant des déchets de table aux rejets industriels. Ce mémoire porte sur deux post-traitements possibles de l'effluent de tels systèmes dans le but d'améliorer le bilan environnemental, de réduire l'impact sur les stations de traitement des eaux usées (STEU) et de poser les bases pour de futures recherches sur le recyclage de la portion liquide de cet effluent vers les systèmes de digestion anaérobie.

Le post-traitement permet d'améliorer le bilan environnemental en évitant de relâcher certains contaminants dans la nature ou vers les STEU, ce qui pourrait gravement affecter leur efficacité de traitement. Les traitements retenus sont un traitement biologique (figure 2) par nitrification et dénitrification de l'effluent ainsi qu'un traitement chimique par stripage à l'air. Le traitement biologique a permis de retirer 50% de la charge azotée pour des conditions d'opération données comparativement à plus de 90% pour le traitement chimique.

Le système qui s'avère le plus efficace en terme de temps de traitement (moins de 12 heures versus 5 jours), de flexibilité par rapport aux charges (jusqu'à 6000 ppm d'azote ammoniacal versus moins de 2000 ppm) et d'efficacité du retrait en général est le traitement par stripage à l'air. Comparativement au traitement biologique, ce traitement ne demande pas de temps de démarrage, ce qui permet aux usines de biométhanisation d'être conformes à leurs objectifs de rejet dès le premier jour.

Mots-clés : Digestion anaérobie, Stripage à l'air, Azote ammoniacal, Anammox, digestat

Remerciements

Dans un premier temps, j'aimerais remercier mon directeur de maîtrise, le professeur Joël Sirois, pour sa patience et son soutien dans mes démarches d'étudiant et de jeune professionnel. Un merci spécial au docteur Jean-François Lemay et à toute l'équipe du Centre National en Électrochimie et en Technologies Environnementales (CNETE) qui m'ont accueilli et aidé tout au long de ma maîtrise.

Au final, la présente recherche a été possible grâce au soutien financier du programme MITACS Accélération avec la participation et le support de l'entreprise Électrigaz Technologies Inc, et particulièrement de son président M. Éric Camirand.

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	iv
Liste des symboles et acronymes.....	ix
1.0 Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte/problématique.....	2
1.2 Définition du projet de recherche	3
1.3 Objectifs et hypothèses.....	3
1.4 Contribution.....	4
1.5 Plan du mémoire.....	5
1.6 État de l'art	5
1.6.1 La digestion anaérobie.....	5
1.6.2 Normes et lois au Québec.....	7
1.6.3 Les post-traitements.....	9
1.7 Concept théorique et produits commerciaux	12
1.7.1 Stripage à l'air (théorie).....	12
1.7.2 Stripage à l'air (procédés commerciaux).....	13
1.7.3 Nitrification et dénitrification (théorie).....	16
1.7.4 Nitrification et dénitrification (procédés commerciaux).....	17
2.0 Méthodologie.....	19
2.1 Phase 1	19
2.2 Phase 2.....	20
2.3 Phase 3	23
3.0 Protocoles et méthodes analytiques	24
3.1 Traitements chimiques et biologiques	24
3.2 Analyses et appareil utilisés	24
3.3 Digestat utilisé	26
4.0 Résultats et discussion.....	27
4.1 Résultats : traitements chimiques	27

4.1.1 Conception des unités de traitement.....	27
4.1.2 Effet du pH, du débit d'air et de la température	28
4.1.3 Essais d'optimisation.....	32
4.1.4 Discussion.....	35
4.2 Résultats : traitements biologiques	37
4.2.1 Conception des unités de traitement.....	37
4.2.2 Essais en lot et conditionnement du digestat.....	38
4.2.3 Essais en continu	41
4.2.4 Discussion.....	45
4.3 Discussion sur le traitement biologique versus chimique	46
5.0 Conclusion et recommandations.....	48
5.1 Sommaire.....	48
5.1.1 Justification du choix de la technologie	49
5.2 Recommandations	50
6.0 Annexes.....	51
6.1 Protocoles pour la détermination de l'azote ammoniacal et total.....	51
6.2 Protocole pour la détermination des solides totaux et volatils	54
6.3 Protocole pour l'alimentation des bioréacteurs	57
6.4 Protocole d'ensemencement des bioréacteurs	58
6.5 Protocole pour la détermination de la DBO	59
6.6 Protocole pour la détermination de la DCO	62
6.7 Essais des réacteurs biologiques sur de l'eau usée	67
6.8 Données brutes chimiques	71
6.8.1 Données sur l'effet du pH, de la température et du débit lors d'essais de stripage..	71
6.8.2 Données sur la phase d'optimisation.....	72
6.9 Données brutes biologiques.....	74
6.9.1 Essais en lot	74
6.9.2 Essai en continu.....	76
6.10 Données du bilan économique.....	79
7.0 Bibliographie.....	80

Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'un système de biométhanisation	1
Figure 2 : Post-traitements possibles du digestat	8
Figure 3 : Schéma du traitement biologique sans deu	10
Figure 4 : Schéma du traitement biologique avec consortium	10
Figure 5 : Schéma d'un système de stripage	11
Figure 6 : Complexe ammonium/ammoniaque en fonction du pH et de T°C	12
Figure 7 : Système RECOV'AMMONIA d'Europe Environnement	14
Figure 8 : Procédé AMFER® de Colsen	15
Figure 9 : SBR de la compagnie Fluiydne	17
Figure 10 : ANITA™MOX de Veolia	18
Figure 11 : Système de digestion anaérobie du CNETE	19
Figure 12 : Schéma de réacteur pour stripage	21
Figure 13 : Schéma de bioréacteur pour la nitrification/dénitrification	21
Figure 14 : Montage expérimental du stripage	21
Figure 15 : Bioréacteur pour traitement de l'azote	22
Figure 16 : Exemple d'un schéma en boucle fermée	23
Figure 17 : Montage expérimental de l'unité de stripage (vue de face)	27
Figure 18 : Montage expérimental de l'unité de stripage (vue de côté)	27
Figure 19 : Résultats des essais de stripage	29
Figure 20 : Effet de la concentration en azote ammoniacal sur le stripage	31
Figure 21 : Bilan de masse de l'azote ammoniacal	31
Figure 22 : Résultats des essais de stripage optimisé	34
Figure 23 : 4 x bioréacteurs de type SBR	37
Figure 24 : Bioréacteurs en démarrage	37
Figure 25 : Coagulation/floculation du digestat	39
Figure 26 : Séparation solide/liquide du digestat	40
Figure 27 : Besoins en digestat pour les essais biologiques	40
Figure 28 : Résultats essai 1, traitement biologique en continu	42
Figure 29 : Résultats essai 2, traitement biologique en continu	43
Figure 30 : Résultats essai 3, traitement biologique en continu	44

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractérisation type du digestat.....	26
Tableau 2 : Identification des paramètres d'opération du stripage	28
Tableau 3 : Paramètres d'opération pour l'unité de stripage	33
Tableau 4 : Analyse physico-chimique du digestat avant et après stripage	33
Tableau 5 : Évaporation de l'eau lors d'essais de stripage	33
Tableau 6 : Efficacité du traitement de stripage optimisé	34
Tableau 7 : Paramètres opérationnels des essais biologiques.....	41
Tableau 8 : Bilan économique	47

Liste des symboles et acronymes

AGV	Acide gras volatil
Biogaz	Un gaz, 40-60% CH ₄ + 30-40% CO ₂
CH ₄	Méthane
CSTR	Continuous stirred-tank reactor
DA	Digestion anaérobie
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
Digestat	Matériel digéré anaérobiquement
GES	Gaz à effet de serre
ICI	Institutions, commerces et industries
LQE	Loi sur la qualité de l'environnement
NH ₄	Ammonium
NH ₃	Ammoniaque
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MRF	Matières résiduelles fertilisantes
PTMOBC	Programme de traitement des matières organiques par biométhanisation et compostage
ROTS	Résidus organiques triés à la source
SBR	Sequence batch reactor
STEU	Station de traitements des eaux usées
Stripage	Procédé d'extraction des composés volatils par entraînement à l'aide d'un gaz.
Struvite	Minéral composé d'une mole de phosphore, de magnésium et d'azote (aussi appelé MAP)
%ST	Pourcentage de solides totaux
%SV	Pourcentage de solides volatils
°C	Degré Celsius

1.0 Introduction

La biométhanisation est un secteur d'activité en pleine expansion au Québec et ailleurs dans le monde. Dans une optique de développement durable et d'éco-efficience, l'optimisation des procédés de traitement des matières organiques par biométhanisation est nécessaire tout comme l'amélioration de la gestion de l'eau *in situ*.

La biométhanisation est un traitement biologique, en condition anaérobie, qui permet de transformer la matière organique en biogaz et en digestat. Le biogaz est valorisable sous forme de chaleur, d'électricité, de gaz naturel ou de biocarburant tandis que le digestat est valorisable lors d'un épandage sur les champs sous forme d'amendement organique. Au Québec, la matière organique qui sera envoyée dans les divers systèmes de DA proviendra de la collecte de 3^e voie (bac brun), des boues de stations d'épuration, de la collecte des résidus verts (feuilles et gazon) ainsi que de divers institutions, commerces et industries (ICI). La figure 1 est un schéma d'un système DA classique comprenant un prétraitement, des digesteurs et un post-traitement (sujet de la maîtrise). Par prétraitement, on entend un procédé qui améliore la biodégradabilité de la matière organique (ex : l'ajout d'enzymes permettant la lyse cellulaire est considéré comme un prétraitement biologique).

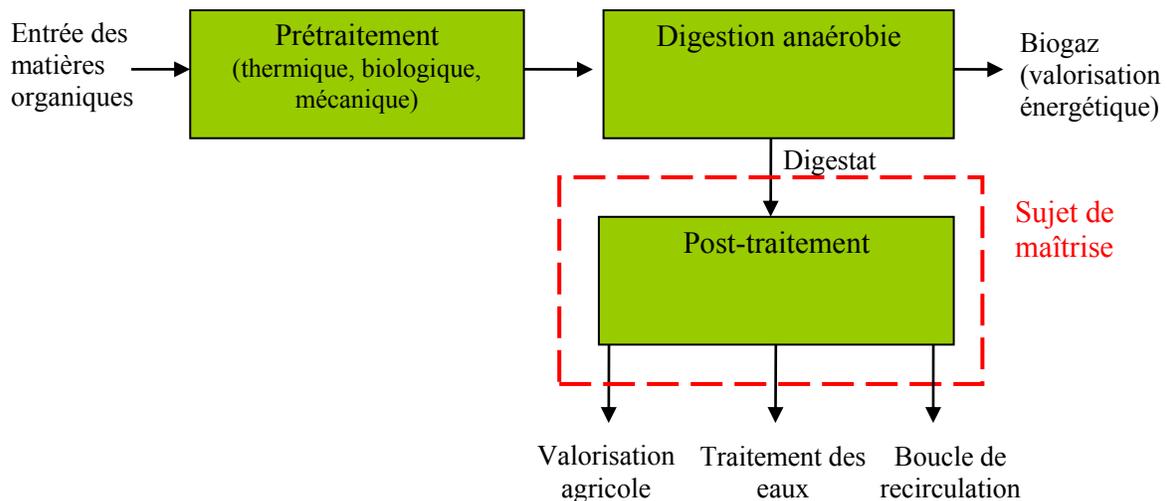


Figure 1 : Schéma d'un système de biométhanisation

Le projet a été échelonné sur trois étapes jalons. La première étape fut le démarrage de deux systèmes de digestion anaérobie de même que la conception d'un traitement biologique et chimique capable de réduire la charge azotée. La deuxième étape consistait, d'une part, à caractériser les effluents des digesteurs (biogaz et digestat) et, d'autre part, d'évaluer le rendement des systèmes de traitement. La dernière étape fut l'optimisation des réacteurs et la rédaction du mémoire. Il est anticipé que cette recherche permettra de faire un choix éclairé sur la technologie la plus applicable et économiquement viable pour le traitement de la charge azotée de la fraction liquide provenant d'un système de DA au Québec et ailleurs.

1.1 Mise en contexte/problématique

L'expansion récente des projets de biométhanisation au Québec est due entre autres au programme du gouvernement provincial appelé Programme de traitement des matières organiques par biométhanisation et compostage (PTMOBC) [MDDELCC, 2012b]. Celui-ci permet le financement jusqu'à 66% d'une usine de biométhanisation provenant d'un projet municipal. Malgré l'engouement pour ces projets, on se doit d'aller chercher l'expertise nécessaire pour fournir un projet économique, fiable et efficace. Pour ce faire, il faut coupler le savoir des ingénieurs civil, mécanique, chimique et biotechnologique avec celui des chercheurs émérites dans ce domaine.

Spécifiquement, les problématiques visées par la recherche sont, d'une part, le besoin croissant d'améliorer le bilan environnemental (émissions de GES et accumulation de contaminants dans les sols) par l'ajout de post-traitements après la DA. La charge en azote de l'effluent est également assez grande pour que l'envoi direct vers un traitement des eaux usées conventionnel sans post-traitement suffise pour affecter de légèrement à sévèrement celui-ci. Une autre problématique provient du fait qu'il faut utiliser l'eau potable pour diminuer la siccité (teneur en solides) de certains intrants. La gestion de l'eau usée, souvent *ex-situ*, représente donc une grande partie des coûts d'opération. L'objectif principal de ce projet est donc d'évaluer la faisabilité technique d'un traitement de la charge azotée de la fraction liquide d'un système de digestion anaérobie dans le but de pallier aux problématiques actuelles.

1.2 Définition du projet de recherche

Il existe déjà des unités biologiques et chimiques pour traiter le digestat vendu par des compagnies comme Veolia, Degrémont et Europe Environnement. Les technologies sont toutefois récentes et il y a place à l'amélioration. Au niveau biologique, l'innovation dans l'approche choisie provient du conditionnement de la matière et de la possible amélioration du traitement par l'ajout de consortiums bactériens. Au niveau chimique, le stripage à l'air se fait normalement en continu et en colonne garnie. L'innovation de cette recherche sera de pallier au problème de garnissage par l'utilisation de réacteurs simplifiés et en mode lot. Elle permettra aussi de pallier au problème de pH que rencontrent les systèmes en continu qui doivent ajuster le pH en permanence, ce qui engendre des coûts importants.

1.3 Objectifs et hypothèses

Question de recherche

Dans le contexte actuel de la digestion anaérobie au Québec et ailleurs dans le monde, on se doit de penser à la technologie la plus facilement applicable à l'industrie et qui sera économiquement viable dans des conditions économiques non favorables. La question de recherche est donc la suivante :

- Quel traitement techniquement applicable et économiquement viable permettrait le retrait de la charge azotée d'un effluent de biométhanisation dans le but d'améliorer le bilan environnemental et de réduire les coûts de disposition des effluents?

Hypothèses et justifications

- Au Québec, la digestion anaérobie sera possiblement en phase liquide dans un CSTR puisque la technologie est mieux connue et qu'elle permet une meilleure homogénéisation des matières organiques.
- L'azote est le seul contaminant du digestat qu'il est nécessaire d'enlever pour soulager le bilan environnemental et les traitements des eaux conventionnels.
- Les traitements biologiques et le stripage sont les seules technologies envisagées puisque, selon la littérature, ces technologies ont les meilleurs bilans économiques.

Objectifs

Global : Évaluer la faisabilité technique et économique d'un traitement de la fraction liquide du digestat provenant d'un système de digestion anaérobie.

Spécifiques :

- 1- Concevoir un traitement biologique (retrait sous forme d'azote gazeux par les voies de la nitrification et la dénitrification) et un traitement chimique (stripage à l'air et lavage à l'eau) capables d'abattre la charge azotée de l'effluent.
- 2- Analyser les concepts en boucle ouverte au niveau du retrait de la charge azotée.
- 3- Analyser le meilleur concept au niveau du bilan de masse et d'énergie pour en faire un bilan économique primaire.

1.4 Contribution

Cette recherche a pour mérite de mettre à jour des solutions et technologies applicables dans le domaine de la digestion anaérobie qui n'avaient pas été analysées sérieusement jusqu'ici. En plus de sélectionner des technologies pertinentes pour le retrait de la charge azotée d'un effluent de digestion, la recherche a permis d'optimiser un procédé en particulier, celui du stripage à l'air, et de jeter les bases pour l'obtention d'un procédé optimal pour les futurs projets au Québec et ailleurs. L'expertise acquise lors de ce mémoire permettra au partenaire industriel Électrigaz Technologies Inc. d'avoir un soutien scientifique lors de la réalisation de ses mandats concernant la conception et la validation de post-traitements de digestat, une expertise qui était presque qu'inexistante au Québec. Au moment de la rédaction, il était trop tôt pour dire si cela mènera vers un brevet, mais l'apport scientifique est suffisant pour publier les résultats puisque les premiers résultats ont été acceptés pour une présentation lors d'un congrès international en Allemagne en septembre 2014.

Au final, les résultats pourront être repris pour tenter l'optimisation à une échelle plus grande que celle du laboratoire et ainsi valider le concept et les paramètres d'opération déterminés dans cette étude.

1.5 Plan du mémoire

Le mémoire est divisé en quatre grandes parties, soit l'état de l'art, la méthodologie, les protocoles, et les résultats. L'état de l'art résume les différentes technologies possibles pour le retrait de l'azote des effluents très chargés comme les digestats provenant de la digestion anaérobie. La méthodologie résume les étapes de ma recherche allant de la recherche littéraire à la fabrication de bioréacteurs. La section Protocoles reprend les protocoles expérimentaux provenant du CNETE ainsi que les protocoles conçus spécialement pour ce projet. Finalement, la section Résultats est séparée en fonction du procédé utilisé, chimique ou biologique, et comprend les étapes de conception jusqu'à l'optimisation.

1.6 État de l'art

1.6.1 La digestion anaérobie

Le sujet de ma maîtrise touche le domaine de la digestion anaérobie. Cette technique est connue et utilisée depuis plusieurs décennies [Al Seadi *et al.*, 2008; APESA, 2007], mais il reste encore beaucoup de travail pour optimiser le rendement et l'efficacité des systèmes.

La digestion anaérobie se produit dans un réacteur, appelé digesteur, et se divise en quatre étapes biochimiques. Les deux premières étapes sont **l'hydrolyse et l'acidogenèse**, pendant lesquelles la matière organique (polymères) est décomposée en plus petites molécules (mono ou oligomères). Les microorganismes présents sécrètent différentes exoenzymes permettant cette décomposition. Avec la lipase, par exemple, les lipides se transforment en acide gras et en glycérol. **L'acétogenèse** est la troisième étape et transforme les produits des deux premières étapes en acétate, en dioxyde de carbone et en hydrogène. Les bactéries acidogènes alors présentes font descendre le pH par la production des AGV. La quatrième étape se déroule en parallèle avec la troisième et est appelée la phase méthanogène. Les bactéries méthanogènes produisent du méthane et du dioxyde de carbone. Cette dernière étape possède la réaction biochimique la plus lente et est très influencée par les conditions d'opérations comme le pH, la température et les substrats.

La digestion peut être de type solide, avec plus de 20%ST (solides totaux), ou liquide, avec moins de 20%ST. La température de digestion peut être adaptée aux bactéries psychrophiles (< 20°C), mésophiles (35°C) ou thermophiles (55°C). Les paramètres les plus importants restent le substrat et le choix de la technologie. Les paramètres d'opération doivent tenir compte des substrats [Al Seadi *et al.*, 2008].

Au niveau industriel, le manque d'encadrement des projets, le faible retour sur l'investissement, l'entretien des systèmes et l'impossibilité d'assurer des intrants constants sont quelques-uns des problèmes reliés à la digestion anaérobie [Willis *et al.*, 2012]. Au Québec, la prochaine génération de digesteurs aura pour intrant la collecte de troisième voie (résidus triés à la source, ROTS). Cela implique des intrants avec une siccité élevée et, donc, nécessite un apport important d'eau potable à l'entrée du système pour atteindre les paramètres de digestion désirés [Monnet, 2003]. Cette eau doit ensuite être traitée à la fin du procédé, ce qui engendre des coûts importants pour les opérateurs d'usines de biométhanisation. Le post-traitement permet donc de diminuer les coûts de traitement des eaux, par la diminution de la charge organique et le retrait de certains contaminants, en plus d'améliorer le bilan environnemental. Alors, l'idée de recycler le digestat liquide (effluent liquide du procédé de digestion anaérobie) semble une avenue intéressante pour diminuer l'apport en eau potable et les coûts de disposition de l'eau usée [Nordberg *et al.*, 2007; Young *et al.*, 2013]. D'un autre côté, dans la littérature, on remarque que cette recirculation du digestat liquide permet dans certains cas une augmentation des performances et, dans d'autres, une certaine inhibition des méthanogènes en fonction du taux de recyclage et des contaminants présents, comme l'azote sous forme d'ion ammonium [Chen *et al.*, 2008]. La recherche sera donc basée sur le retrait de la charge azotée à l'aide de différents traitements biologiques, chimiques ou physiques dans le but premier d'améliorer le bilan environnemental et de poser les bases pour de futures recherches par la suite [Bakx *et al.*, 2009; Parsons Corporation, 2008]. Les différentes technologies de traitement sont présentées à la figure 2.

Il faut prendre en compte que la plupart des études sont publiées à l'échelle laboratoire et qu'un des buts de ma recherche est de déterminer si les technologies sont applicables au niveau industriel. Dans ce sens, il faut trouver de la documentation sur les traitements existants

et sur des usines en fonction. Il y a très peu d'usines de biométhanisation dans le monde qui traitent les ROTS, ce qui rend la recherche de littérature plus difficile. Par contre, l'Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement (ASTEE) en France a publié en 2012 un état de l'art de ses installations qui traitent les ROTS [Adler, 2012]. Cet ouvrage permet de voir les problèmes reliés à la gestion des effluents sur les sites de traitement des ROTS, ce qui me permettra d'intégrer les solutions dans mon projet.

1.6.2 Normes et lois au Québec

Dans le cas d'un projet au Québec, plusieurs codes, normes et réglementations doivent être pris en considération. Pour qu'un projet soit subventionné, il faut être admissible au « Programme de traitement des matières organiques par biométhanisation et compostage » [MDDELCC, 2012b] et que le projet se conforme aux « Lignes directrices pour l'encadrement des activités de biométhanisation » ainsi qu'au guide des MRF 2012 provenant du MDDELCC [MDDELCC, 2011; MDDELCC, 2012a]. Ensuite, la principale loi qui encadre la biométhanisation est la Loi sur la qualité de l'environnement (LQE). Finalement, les principaux codes de conception sont le CSA (Canadian Standard Association), l'ANSI (American National Standards Institute), l'ACNOR (Association canadienne de normalisation), et le BNQ (Bureau de normalisation du Québec). La digestion anaérobie est relativement nouvelle au Québec et on doit aller chercher les réglementations parfois dans des codes non adaptés ou désuets, ce qui complique le travail. Au niveau du post-traitement, on doit se plier aux règles conventionnelles en traitement des eaux en respectant les normes de rejet dans la LQE.

Les post-traitements possibles

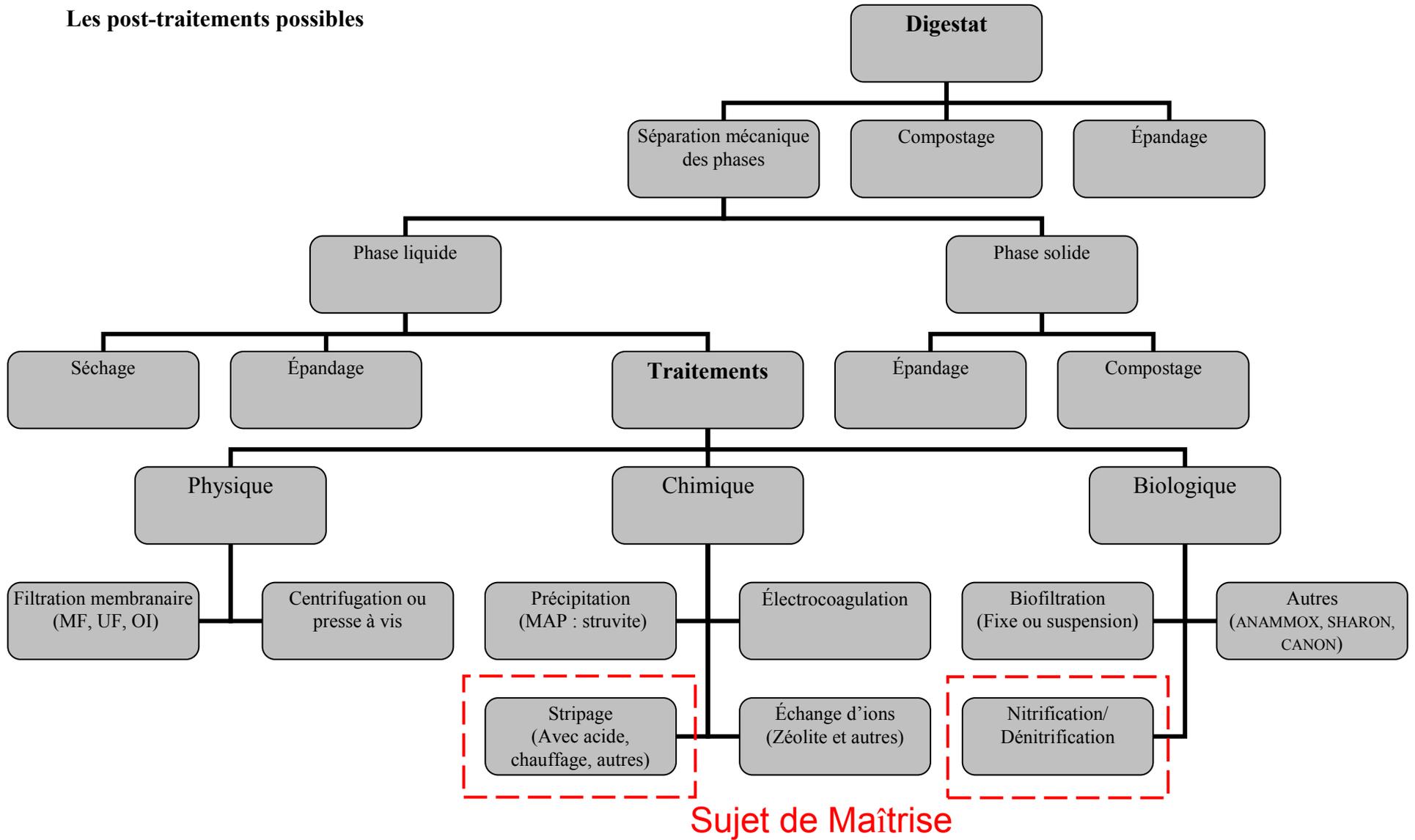


Figure 2 : Post-traitements possibles du digestat

1.6.3 Les post-traitements

1.6.3.1 Les traitements biologiques

Au niveau des traitements biologiques, les voies de nitrification et de dénitrification semblent les plus indiquées [Obaja *et al.*, 2003; Ruiz *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2008; Yamagiwa *et al.*, 1998]. Le contexte actuel ne permet pas toujours d'avoir des étangs aérés et des temps de traitement de plusieurs semaines. Le projet vise donc l'optimisation du traitement biologique par l'ajout de consortiums bactériens plus efficaces ou l'amélioration des unités de traitement. Il existe une multitude de variantes de ces voies métaboliques, comme la nitrification et/ou la dénitrification partielle ainsi que la voie anammox. Aussi, la conformation des bioréacteurs utilisés dans la littérature diffère parfois en séquence, en continu ou en lot et peut venir avec ou sans chicanes [WANG *et al.*, 2008; Barber et Stuckey, 2000a; Barber et Stuckey, 2000b; Ciudad *et al.*, 2005; Moya *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2007]. Cette recherche portera donc sur l'optimisation des consortiums bactériens, mais aussi sur la conception d'un bioréacteur plus efficace et compact. Il est aussi possible d'utiliser des réacteurs membranaires biologiques pour un résultat semblable [Terada *et al.*, 2003; Baquerizo *et al.*, 2005]. Le traitement biologique reste capricieux aux changements, mais un système bien conçu sera moins cher en opération que les autres traitements [Nelson *et al.*, 2012]. En théorie, la résultante est un digestat liquide avec près de 99 % en retrait d'azote sous forme gazeuse (N₂). L'ajout de consortiums bactériens demande un prétraitement préalable du digestat liquide puisque celui-ci est trop chargé en DCO (30 000 à 50 000 ppm), ce qui est toxique pour les consortiums nitrifiants. Ce prétraitement sera donc aussi inclus dans les travaux de recherche et portera sur la coagulation/floculation du digestat.

La figure 3 présente un schéma possible pour un traitement biologique sans ajout de consortium bactérien et la figure 4 montre un schéma possible avec ajout de consortium.

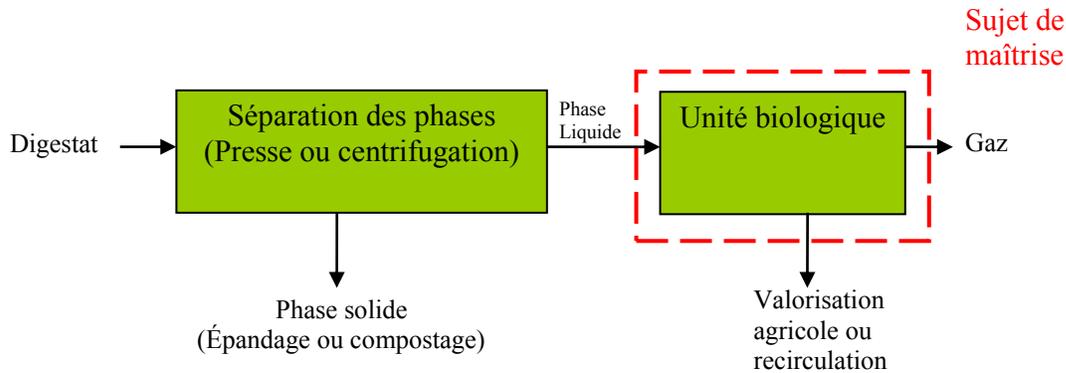


Figure 3 : Schéma du traitement biologique sans consortium

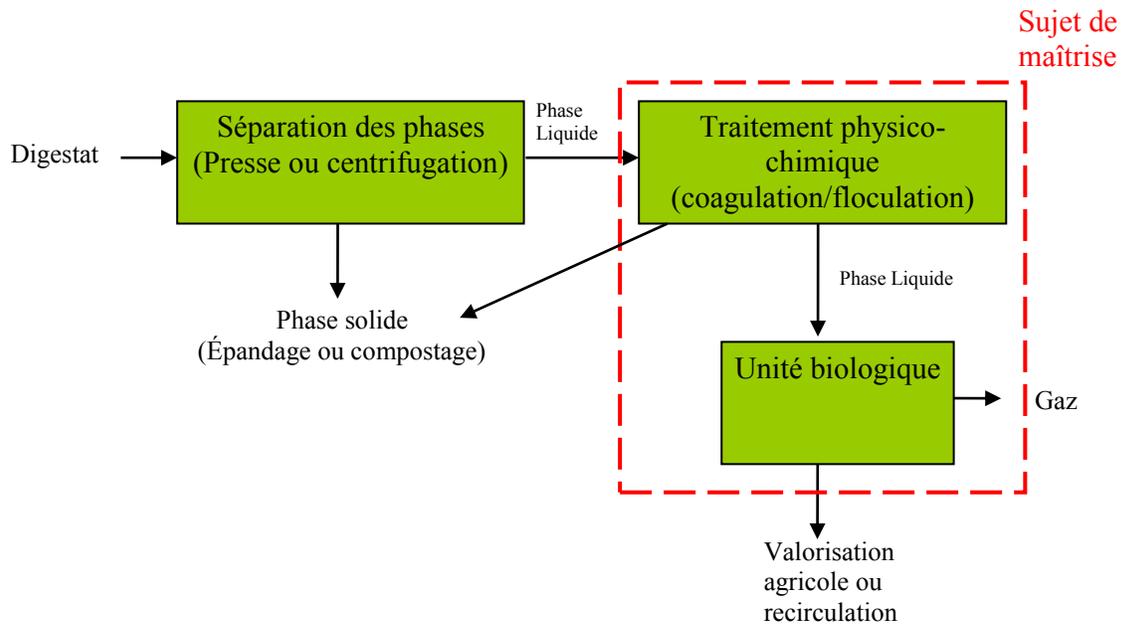


Figure 4 : Schéma du traitement biologique avec consortium

Une partie du projet vise donc à sélectionner la meilleure de toutes les technologies biologiques (consortium modifié, conformation de bioréacteur, paramètres d'opération) pour obtenir un procédé hybride capable de traiter l'effluent le plus rapidement possible et avec une empreinte au sol réduite.

1.6.3.2 Les traitements chimiques

Il y a deux principaux traitements chimiques : le stripage de l'ammoniaque avec un gaz comme l'air ou le biogaz et la précipitation sous forme de struvite [Guštin et Marinšek-Logar, 2011; Lei *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2011; Walker *et al.*, 2011]. Le procédé de stripping s'effectue à un pH supérieur à 9; les ions ammonium sont alors transformés en ammoniaque. L'ammoniaque en solution est alors strippée sous forme d'ammoniac gazeux par un gaz porteur préchauffé à une température entre 50°C et 80°C. Cet ammoniac est alors condensé ou absorbé dans un compartiment avec de l'eau ou de l'acide. L'azote se retrouve en solution ou est précipité et il est alors possible de le valoriser. Les installations sont plus complexes que celles d'un traitement biologique et l'ajout de produits chimiques est nécessaire. Dans le cas de la précipitation sous forme de struvite, l'ajout d'un produit chimique est aussi nécessaire et la résultante est un produit blanchâtre (phosphate d'ammonium-magnésium) avec une faible valeur agronomique [Bakx et al, 2009]. Il n'existe pas de système commercial et fiable de précipitation sous forme de struvite comparativement au stripage conçu spécifiquement pour le digestat. Cependant, la compagnie Ostara a développé un procédé de récupération de l'azote et du phosphore dans les eaux usées qui pourrait être adapté aux effluents de digestion anaérobie. Les autres traitements chimiques comme l'électrocoagulation ou les échangeuses d'ions en sont encore au stade laboratoire et ne seront donc pas abordées dans ce mémoire. Au niveau du stripage, l'ajout d'air comparativement au biogaz est possible et encouragé puisqu'on ne contaminera pas le biogaz avec de l'ammoniac. L'étude portera donc sur l'optimisation des paramètres de stripage, soit le débit d'air, l'ajustement ou non du pH et la température de la réaction. La figure 5 représente un schéma de stripage conventionnel.

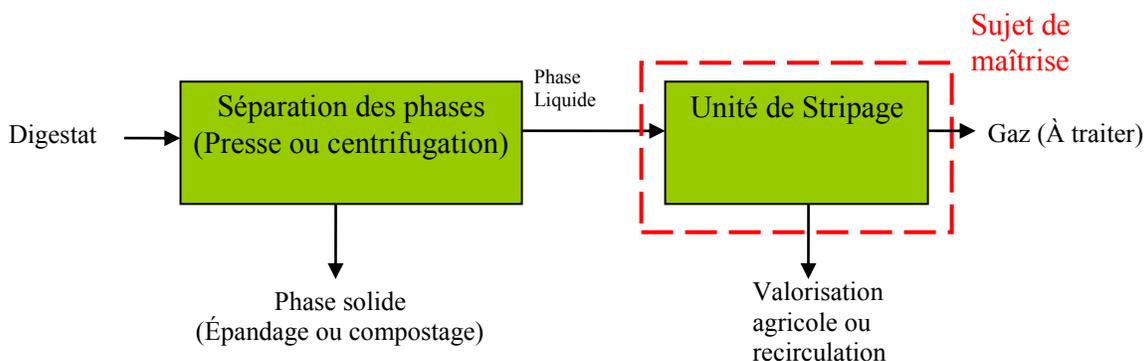


Figure 5 : Schéma d'un système de stripage

1.6.3.3 Les traitements physiques

Les traitements physiques se résument à quelques méthodes de filtration comme la microfiltration et l'osmose inverse [Waeger *et al.*, 2010; Chiumenti *et al.*, 2010]. Les problèmes avec ces méthodes sont les coûts d'opération et le fait que l'effluent traité représente 50% du volume initial après une séquence membranaire allant de la simple filtration à l'osmose inverse. L'autre 50% doit être traité par un autre procédé ou hors site. Après un bilan économique sommaire, il est possible de voir que les coûts liés à ce type de traitement ne sont pas rentables, puisque des traitements ultérieurs sont nécessaires. Par contre, l'ajout d'une séparation mécanique comme la centrifugation ou le pressage (presse à vis) est nécessaire à certains niveaux du post-traitement pour conditionner l'effluent. Cette nécessité provient de la sensibilité de certains traitements chimiques et biologiques avec les matières solides présentes dans l'effluent qui affectent le rendement de ces traitements.

1.7 Concept théorique et procédés commerciaux

1.7.1 Stripage à l'air (théorie)

Le stripage à l'air de l'azote ammoniacal est un procédé physico-chimique. L'azote non protéique se présente sous la forme ammoniacale dans le digestat (NH_4^+) et l'ajustement du pH permet de faire passer la forme ionique à la forme gazeuse (NH_3). La figure explique la relation entre l'ion ammonium et l'ammoniaque en fonction du pH et de la température.

[Halling-Sorensen, 1993; Hellin, 2015]

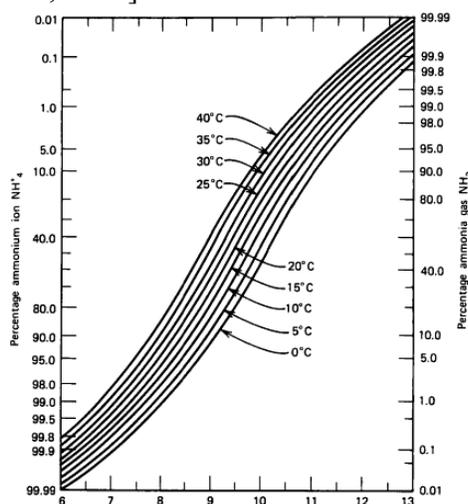


Figure 6 : Complexe ammonium/ammoniac en fonction du pH et de T°C

On remarque que ce graphique ne représente pas les conditions réelles de température lors d'un stripage à l'air pour le digestat (50 à 80°C), mais il nous indique tout de même la tendance. Les deux autres paramètres qui ont été considérés lors de cette étude sont le débit de gaz injecté et la conformation du réacteur.

Une fois l'azote passé sous forme gazeuse, il suffit d'injecter un gaz (air, biogaz, CO₂, autres) dans le bas du réacteur pour emporter l'ammoniac dans le gaz porteur. Le réacteur peut être de type colonne garnie, lors de traitements en continu, ou simplement un réservoir de traitement agité, lors de traitements en lot. Une fois dans le gaz, l'ammoniac peut être absorbé dans une phase liquide comme l'eau ou un acide. Dans le cas de l'acide, par exemple l'acide sulfurique, une réaction chimique permettra de former du sulfate d'ammonium. Ce dernier peut alors servir d'engrais pour des terres agricoles.

Une série de lois comme celle de Henry, pour la solubilité du gaz, ainsi que celle Lewis et Whitman, pour le transfert de masse, peuvent être utilisées pour déterminer théoriquement les rendements d'extraction. L'approche de cette étude est plus appliquée et c'est le rendement qui résulte de plusieurs facteurs qui dictera la conception finale des réacteurs.

1.7.2 Stripage à l'air (procédés commerciaux)

1.7.2.1 Procédé en continu

Il existe peu de procédés commerciaux, mais le plus connu est sans doute la technologie de la compagnie **Europe Environnement**. Il s'agit d'une colonne garnie qui permet de traiter différents effluents provenant de la biométhanisation, de traitements de surfaces, de traitements d'eaux conventionnels ainsi que d'effluents industriels. Le stripage permet le traitement de plusieurs contaminants comme le sulfure d'hydrogène, l'ammoniaque, le dioxyde de carbone et les COV. Le procédé adapté pour la biométhanisation permet un rendement supérieur à 90% au niveau du retrait de l'ammoniaque et est peu sensible aux fluctuations de l'effluent.

Le procédé d'Europe Environnement qu'on peut voir à la figure 7 consiste en deux colonnes. La première colonne est une colonne garnie où l'effluent arrive par le dessus et passe à travers le garnissage et où de l'air chaud est injecté en continu par le bas. La deuxième colonne est un réservoir d'acide sulfurique où l'air chargé en ammoniac arrive de la première colonne et passe de bas en haut pour former en continu un engrais appelé sulfate d'ammonium. Le plus grand désavantage de ce procédé est le fait qu'on doit ajuster le pH de l'effluent à un pH basique pour permettre le traitement, ce qui engendre les principaux coûts opérationnels. Par contre, la température peut être entre 5°C et 50°C, ce qui est un avantage comparativement au traitement en lot, qui nécessite des températures supérieures à 50°C. Pour le reste, le procédé est maintenant bien établi et fournit les rendements escomptés [Europe Environnement, 2014].



Figure 7 : Système RECOV'AMMONIA d'Europe Environnement

1.7.2.2 Procédé en lot

Le procédé de stripage en lot est pratiquement inexistant au niveau commercial. La seule compagnie qui propose ce procédé est **Colsen**. Son procédé s'appelle AMFER® et il propose aussi la production de sulfate d'ammonium. La température d'opération est de 60°C et le rendement est de l'ordre de 80% pour le retrait de l'ammoniaque. Le plus grand avantage est le fait que l'ajustement du pH n'est pas nécessaire. Sa technologie ne possède qu'un pilote industriel et n'est pas encore totalement éprouvée car très peu de données sont disponibles [Colsen, 2014].

La figure 8 représente le schéma de procédé de la technologie proposée par Colsen.

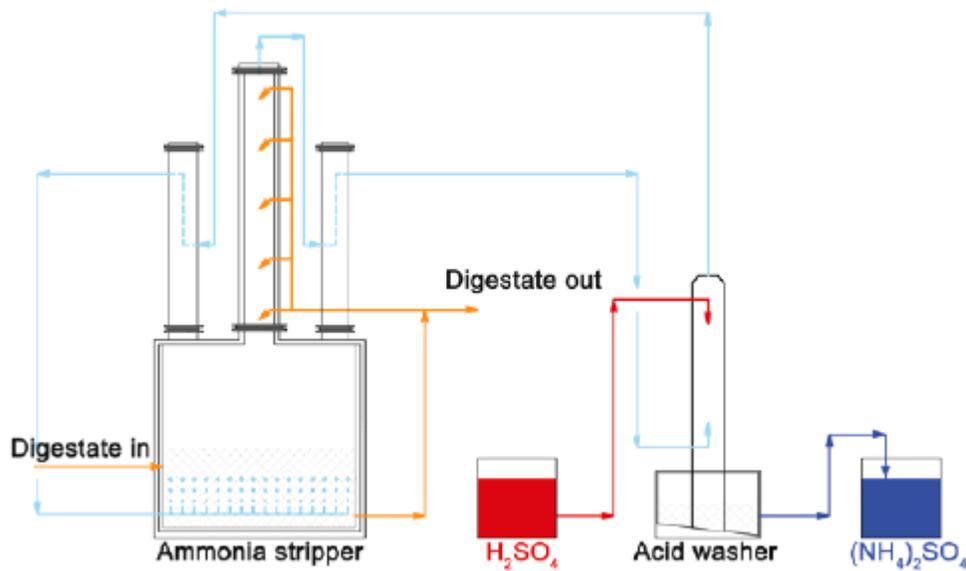


Figure 8 : Procédé AMFER® de Colsen.

1.7.3 Nitrification et dénitrification (théorie)

La nitrification/dénitrification de la fraction liquide d'un digestat n'est pas aussi simple qu'avec de l'eau usée conventionnelle. En effet, la concentration en azote est parfois supérieure à 2000 ppm avec une DCO élevée, ce qui favorise les micro-organismes hétérotrophes au détriment des micro-organismes autotrophes, comme les bactéries nitrifiantes. La conformation des bioréacteurs standards serait de type « Sequence Batch Reactor » (SBR). C'est d'ailleurs ce type d'installations que l'on retrouve dans les usines de biométhanisation de Toronto et de Rivière-du-Loup. Leur efficacité théorique a été démontrée dans des conditions optimales, mais des essais à long terme dans les conditions climatiques du Québec restent toujours à être conduits. [Scaglione *et al.* 2013; Smet *et al.*, 2003]

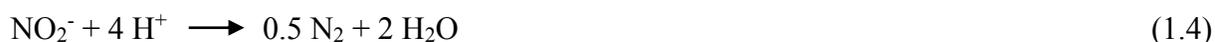
Le principe de base reste le même; le premier réacteur est aéré et permet aux bactéries nitrifiantes de transformer par oxydation l'azote ammoniacal (NH_4^+) en nitrites (NO_2^-), puis en nitrates (NO_3^-). Dans un second réacteur anoxique, les bactéries dénitrifiantes transforment le nitrate en diazote (N_2), qui s'échappe ensuite dans l'air. Les équations 1.1 à 1.4 décrivent les réactions de nitrification et de dénitrification

Procédé par nitrification/dénitrification

- Nitrification



- Dénitrification

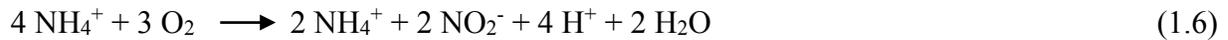


Ce principe biologique est parfois capricieux et instable pour de fortes charges en azote ammoniacal. C'est pourquoi, ces dernières années, la recherche s'est penchée aussi sur le procédé anammox. Ce procédé a lieu dans les mêmes réacteurs que le traitement par nitrification et dénitrification et les bactéries anammox peuvent cohabiter ou dominer dans les bioréacteurs en fonction des conditions. Le principe est que l'azote ammoniacal est

partiellement oxydé en nitrite par des bactéries nitrifiantes. Ensuite, les bactéries anammox convertissent directement les nitrites en diazote (voir équation 1.6 et 1.7) [Metcalf *et al.*, 2002; Verstraete *et al.*, 1998].

Procédé par nitrification partielle et anammox

- Nitrification partielle



- Anammox



1.7.4 Nitrification et dénitrification (procédés commerciaux)

1.7.4.1 Procédé avec SBR conventionnel

Le procédé avec SBR est proposé par plusieurs fournisseurs et est adopté par de nombreuses usines de biométhanisation dans le monde, comme à Toronto et à Rivière-Du-Loup. Au Canada, c'est la compagnie H2FLOW qui installe les SBR de la compagnie **Fluidyne**. Cette technologie n'a pas été conçue initialement pour les effluents fortement chargés en azote mais, toutefois, il semble que la flore microbienne peut s'adapter et traiter l'effluent jusqu'à des rendements supérieurs à 80%. Le temps de rétention hydraulique doit être adapté à l'effluent. La figure 9 montre les différents réservoirs que comprend le SBR [Fluidyne Corporation, 2014].

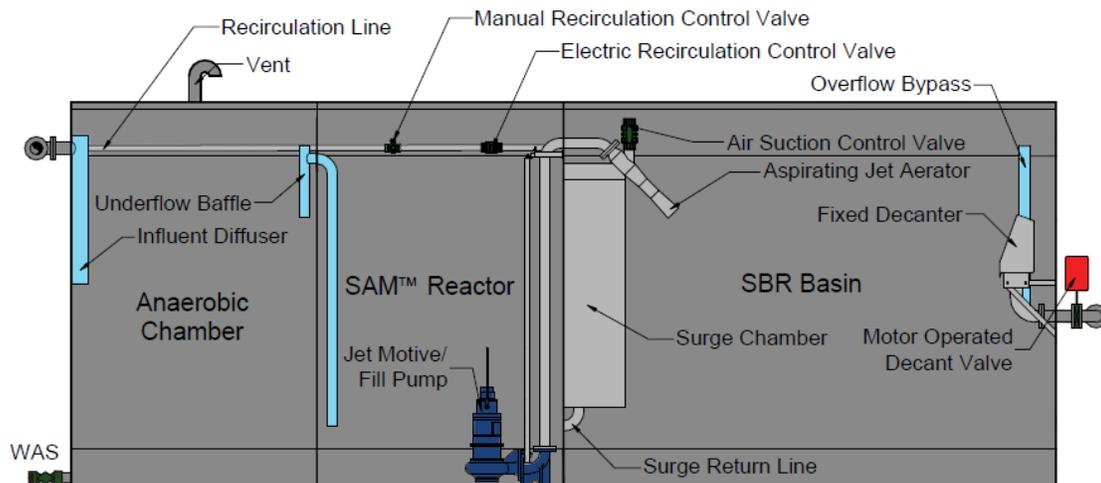


Figure 9 : SBR de la compagnie Fluidyne.

1.7.4.2 Procédés avec anammox

Les procédés qui utilisent les bactéries anammox sont conçus pour de plus hautes charges en azote et sont donc plus adaptés aux effluents de digestion anaérobie. Cependant, ces procédés sont plus récents et moins éprouvés que les SBR traditionnels. Dans les dernières années, Veolia a développé le procédé ANITA™Mox, qui est en fait un bioréacteur à lit fluidisé utilisant les bactéries anammox. Le rendement du procédé serait de 90% au niveau de l'ammoniaque, selon le fournisseur, et le procédé serait plus compact et plus robuste que les traitements conventionnels. De plus, le procédé n'utilise pas de source de carbone supplémentaire et demande 60% moins d'oxygène que les traitements conventionnels. Les bactéries anammox forment un biofilm sur des supports en plastique dans le procédé (voir figure 10). L'ammonium passe de la forme NH_4^+ à NO_2^- puis directement sous forme d'azote gazeux [Veolia Water, 2014].

Il existe une centaine d'usines utilisant des anammox, mais plusieurs problèmes persistent encore comme l'apparition occasionnelle de mousse dans 30% des cas, des problèmes de gestion des boues dans 45% des cas et des problèmes d'accumulation de l'ammonium dans 30% des cas [Lackner *et al.*, 2014].

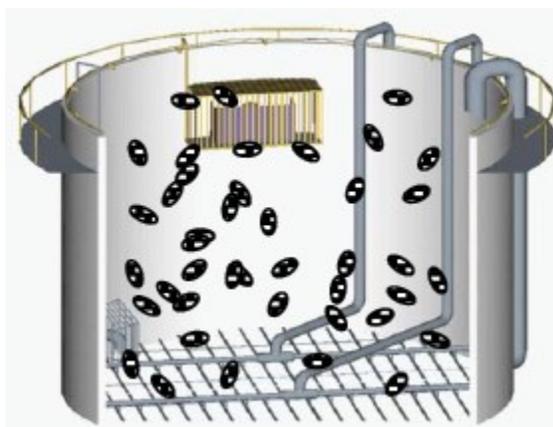


Figure 10 : ANITA™MOX de Veolia.

2.0 Méthodologie

2.1 Phase 1

Le projet a commencé avec le démarrage d'un système de biométhanisation. La partie de la biométhanisation n'est pas le sujet de ce mémoire et, donc, ne sera pas détaillée. L'expertise de l'équipe d'Électrigaz et du CNETE a permis de réduire les sources d'erreurs provenant d'un tel système. Il faut attendre normalement au moins trois mois de production de biogaz et de digestat pour qualifier un système de constant. Le système fournissant le digestat utilisé est représenté à la figure 11. Ce système était déjà en fonction et stable depuis 2012. Les paramètres de suivi comme le pH, la capacité tampon et la concentration en AGV et en azote sont surveillés hebdomadairement en plus du suivi de la quantité et de la qualité du biogaz. Ce faisant, je pouvais m'assurer que la provenance du digestat n'était pas un facteur influençant mes essais.



Figure 11 : Système de digestion anaérobie du CNETE.

Durant les trois premiers mois, une revue de la littérature a été faite pour connaître les produits qui sont présents dans le digestat, pour comprendre comment le digestat peut être traité et pour déterminer quelles technologies seraient les plus adaptées pour les conditions du Québec. Une fois les technologies choisies, j'ai conçu de façon théorique les unités de traitement chimique ou biologique. Une série d'essais en mode « lot » a été effectuée pour valider certains points

dans la littérature comme le temps de rétention hydraulique, l'effet de la température, l'effet de l'ajout de consortiums bactériens et l'effet de l'aération. Une fois la conception revue et approuvée par des scientifiques du CNETE et des ingénieurs d'Électrigaz, j'ai fabriqué les bioréacteurs et mis en place la colonne de stripage.

2.2 Phase 2

La deuxième phase a débuté avec l'essai des deux unités de traitement ainsi que la caractérisation du biogaz et du digestat provenant des deux digesteurs. Les expériences en laboratoire ont permis de déterminer les paramètres d'opération des différentes unités qui seront conçues ultérieurement pour le traitement de l'azote. Au niveau des traitements biologiques, on a dû passer par des essais d'abattement de la DCO et de la DBO ainsi qu'un suivi du pH, de la teneur en solides et des concentrations en azote ammoniacal et en azote total. Le réacteur chimique de stripage a été également analysé sous diverses conditions d'opération pour connaître les conditions idéales lors du traitement.

La figure 12 est le premier concept sorti de la revue de littérature pour le stripage et représente un montage possible en industrie pour le traitement par stripage. Dans ce cas, on utilise un pasteuriseur comme réacteur en mode lot, comme pour la compagnie Colsen, puis on permet la condensation dans une colonne vide, puis l'absorption dans une colonne d'eau avant de passer à une colonne d'acide sulfurique. Ce concept est théorique mais permettrait de réutiliser un équipement, comme un pasteuriseur, et de limiter l'utilisation de produits chimiques. Ce mémoire ne porte pas sur la récupération de l'ammoniaque ni par de l'eau ni par un acide.

La figure 13 est aussi le premier concept sorti de la revue de littérature pour la nitrification/dénitrification et représente une conformation de bioréacteur possible dans l'industrie pour le traitement de l'azote. Cette conformation s'inspire de plusieurs travaux dans le domaine, mais son opération sera unique au traitement. Il s'agit d'un bioréacteur avec une partie aérée et une partie non aérée, chacune comprenant un système de fixation différent.

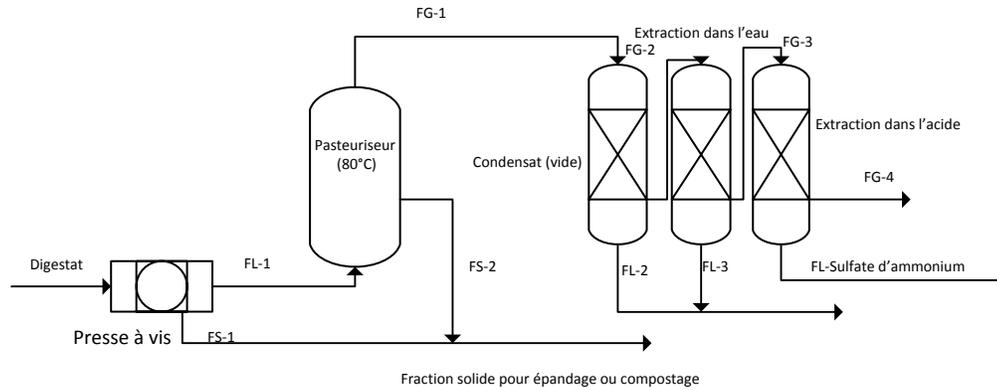


Figure 12 : Schéma de réacteur pour stripage

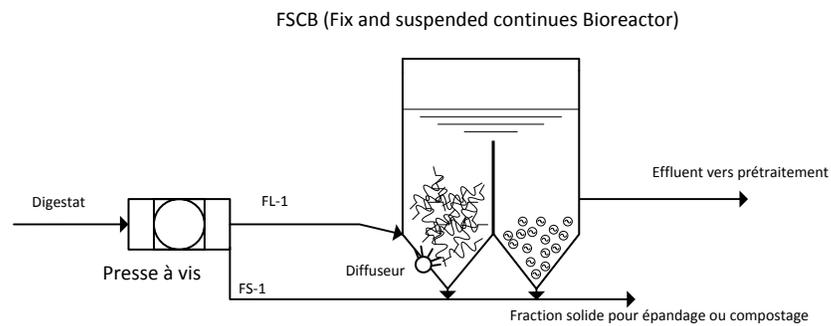


Figure 13 : Schéma de bioréacteur pour la nitrification/dénitrification

La figure 14 représente le montage expérimental de stripage utilisé pour les recherches. Selon la littérature, c'est donc uniquement le pH, l'injection d'air et la température qui sont contrôlés pour permettre le stripage de l'azote. Le montage permet de condenser l'air chargé en ammoniacque avant d'être absorbé dans une colonne d'eau.

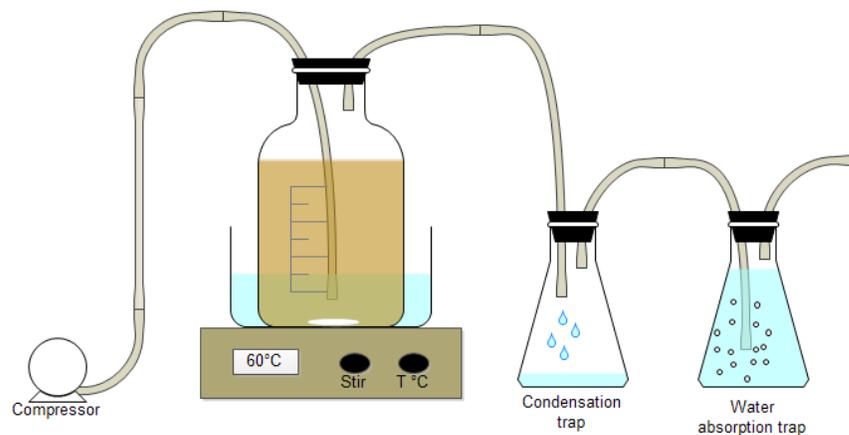


Figure 14 : Montage expérimental du stripage

La figure 15 représente le bioréacteur en laboratoire utilisé pour les traitements biologiques. Les dimensions et les entrées/sorties sont en fonction du temps de rétention hydraulique (HRT) désiré dans chaque phase. Dans la version laboratoire, aucun support de fixation n'a été ajouté dans le but d'imiter le plus possible les réacteurs actuels de type SBR.

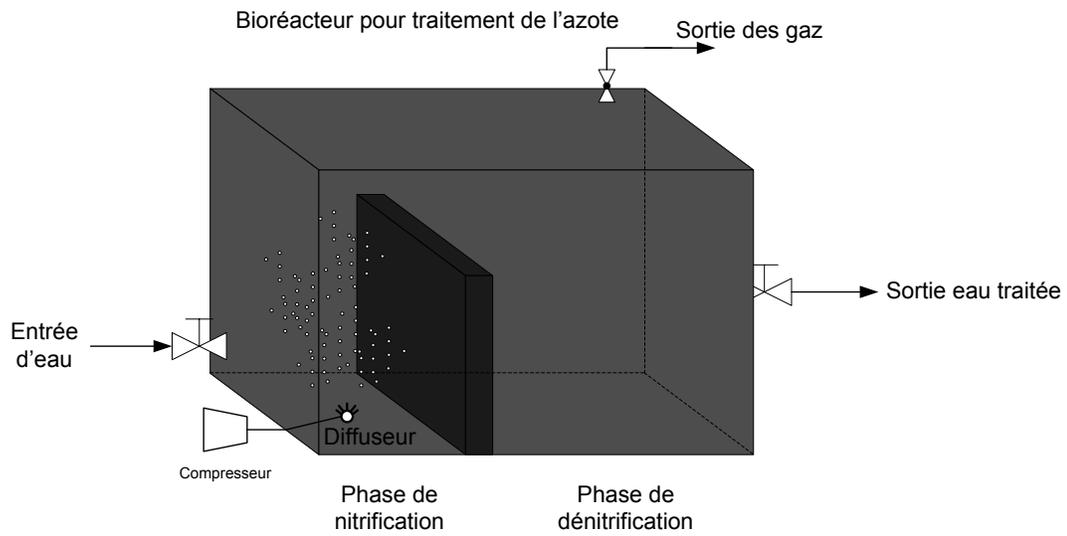


Figure 15 : Bioréacteur pour traitement de l'azote

2.3 Phase 3

La phase trois consistait à faire le bilan de masse et d'énergie des systèmes dans le but de déterminer celui le plus applicable à l'industrie. Les bilans ont permis d'estimer les coûts d'opération (coûts de traitement par kilogramme d'azote retiré) et d'achat d'une installation à pleine échelle afin de faire le choix le plus rentable. Les bilans ont aussi servi à déterminer l'efficacité de traitement de chaque procédé. La phase 3 représente aussi la compilation des données et la rédaction du mémoire.

À titre d'exemple, la figure 16 représente un schéma possible pour un système de traitement de l'azote en boucle fermée qui pourra être utilisé dans des recherches futures. Dans les faits, un système de biométhanisation couplé à une unité de déshydratation et à un traitement de l'azote permettrait de boucler l'eau de procédé et, ainsi, d'éviter l'utilisation répétée d'eau potable.

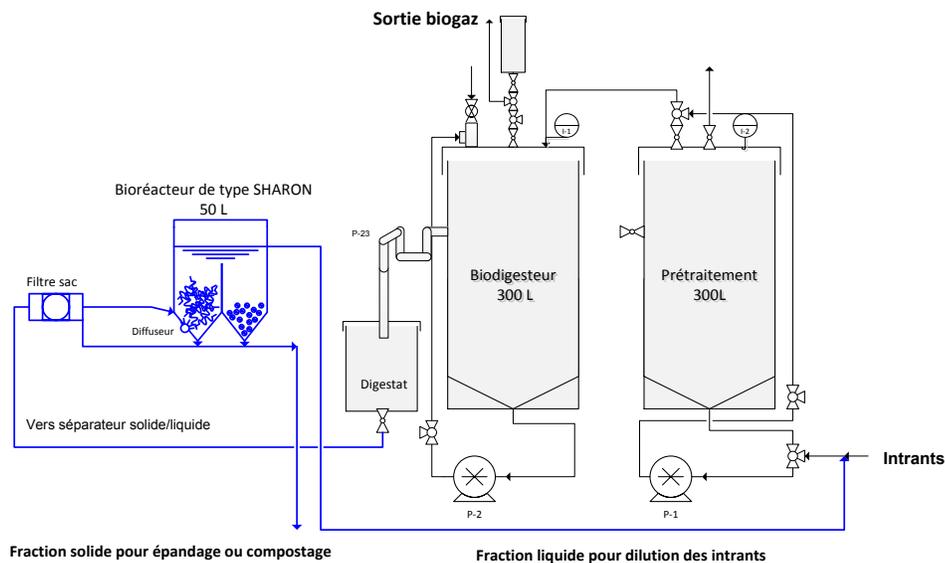


Figure 16 : Exemple d'un schéma en boucle fermée

3.0 Protocoles et méthodes analytiques

3.1 Traitements chimiques et biologiques

Au niveau des traitements, il n'existait pas de protocole standard pour l'opération et l'entretien des réacteurs tant biologiques que chimiques. Au niveau biologique, les données d'opération comme les temps de rétention hydraulique dans la phase aérobie ou anaérobie ainsi que le débit d'air ont été tirées de la littérature (voir références dans État de l'art). Au niveau chimique, les données d'opération devaient être déterminées par les essais en laboratoire ainsi que sur la littérature.

L'alimentation des bioréacteurs était de type « cuvée alimentée » et s'est effectuée toutes les semaines par un membre du personnel du CNETE ou par moi, selon le protocole 6.3 (Annexe 6.3). L'alimentation du réacteur chimique s'est fait uniquement au début du traitement après filtration du digestat sur des filtres 50 micron (Filtrex, modèle : P050 P1 SH).

Pour les traitements biologiques, les échantillons pour analyse ont été pris une fois par semaine sur un minimum de 8 semaines et, pour le traitement chimique, les échantillons ont été pris toutes les heures pendant la durée du traitement.

3.2 Analyses et appareils utilisés

Les analyses effectuées lors des essais de traitement de l'azote ammoniacal porteront sur le pH, la température, la conductivité, la DBO, la DCO, l'azote total, l'azote ammoniacal, la teneur en solides totaux et la teneur en solides volatils.

Le pH a été mesuré par un pH-mètre de la compagnie Accumet (modèle : AB 250). Lorsque les échantillons sortaient d'un réacteur, une lecture de température et de pH était faite par cet appareil. Le pH est un bon indicateur de la santé du milieu pour le réacteur biologique et un repère essentiel pour le stripage de l'azote, lequel est influencé en partie par la valeur du pH. La température a aussi été prise lors des essais de stripage à même un bain-marie à l'aide d'un thermomètre au mercure de la compagnie VWR (# catalogue : 61016-208) ou un équivalent.

La conductivité est un marqueur pour la charge dans les milieux de traitement tant biologique que chimique. La modification de la conductivité est plus marquée dans le traitement biologique et permet de dire si l'eau usée est fraîche ou partiellement traitée, puisqu'une eau usée qui subit un traitement biologique passera d'environ 20 000 uS/cm à moins de 1 000 uS/cm après 5 jours dans les bioréacteurs. La conductivité a été déterminée par un conductimètre de la compagnie Thermo Scientific (modèle : Orion 3 star) avec une cellule de conductivité Orion (# catalogue : 013005MD).

La DBO et la DCO ont été évaluées à l'aide de méthodes colorimétriques de la compagnie HACH, mais dont les protocoles ont été refaits pour les adapter aux conditions du centre de recherche. Les protocoles se retrouvent dans les annexes 6.4 et 6.5. L'appareil de lecture de la colorimétrie était un HACH (modèle : DRB 200).

Le suivi de l'azote était un élément majeur de cette recherche et de simples tests colorimétriques n'ont pas été assez précis pour déterminer la valeur exacte de l'azote sous sa forme ammoniacale ou totale. La méthode Kjeldahl a donc été utilisée en utilisant le protocole en annexe 6.1 ainsi que l'appareil de FOSS (modèle : Kjeltec 8200).

Pour les analyses des solides totaux ou des solides volatils, un four à 105°C de Fisher Scientific et un four à 550°C de Thermolyne Corporation (modèle : FA1730) ont été utilisés en respectant les protocoles environnementaux classiques provenant du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ).

Des analyses ponctuelles ont aussi nécessité d'autres équipements comme un GC-TCD de Varian pour l'analyse des gaz (modèle : CP-3800) et un ICP-EOS de PerkinElmer inc. (modèle : Optima 4300 DV) pour les analyses de métaux. Un titrateur automatique de Metrohm (modèle : 848 titrino plus) a aussi été requis pour des analyses ponctuelles.

Au final, les mesures de masse ont été prises par deux balances dont une Mettler Toledo (modèle : MS204S) et une OHAUS (modèle : ARC120).

3.3 Digestat utilisé

La qualité du digestat est directement reliée à l'alimentation des digesteurs. Dans le cadre de ce mémoire, l'alimentation était un mélange type de ce qu'un digesteur québécois pourrait recevoir, soit des résidus alimentaires, des résidus verts et un inoculum à base de fumier. L'alimentation a été constante sur plus d'un an respectant le temps de rétention hydraulique, la charge organique ainsi que la teneur en solides. Toutefois, étant donné la nature des résidus de table, la caractérisation a changé légèrement sans toutefois modifier le rendement et la qualité du biogaz qui ont été stables durant tous les essais. La variabilité remarquée dans la caractérisation ne faisait que mieux représenter la réalité à laquelle les systèmes de traitement doivent faire face. Le tableau ici-bas représente une caractérisation type du digestat provenant des réacteurs du CNETE.

Tableau 1 : Caractérisation type du digestat

pH	7,553	---
Matière sèche , Solides totaux (MS)	4,819	%
Matière sèche , Solides totaux (MS)	48,19	g / Kg
Matière sèche volatile , cendres (MSV)	1,635	%
Matière sèche volatile , cendres (MSV)	16,35	g / Kg
Matière Organique (MO)	3,185	%
Matière Organique (MO)	31,85	g / Kg
Azote total par Kjeldahl	0,101	%
Azote total par Kjeldahl	1,010	g / Kg
Protéines totales par Kjeldahl	0,632	%
Protéines totales par Kjeldahl	6,320	g / Kg
Ratio C/N	17,04	---
DCO par Test kit Hach	53850	mg O₂ / Kg
DCO par Test kit Hach	53,85	g O₂ / Kg
Ammoniaque (NH ₄ /NH ₃) par Kjeldahl	1250	ppm (mg/L)
Ammoniaque (NH ₄ /NH ₃) par Test kit Hagen	1320	ppm (mg/L)
Nitrites (NO ₂) par Test Kit Hagen	0	ppm (mg/L)
Nitrates (NO ₃) par Test Kit Hagen	0	ppm (mg/L)
Phosphate (PO ₄) par Test Kit Hach	93	ppm (mg/L)

4.0 Résultats et discussion

4.1 Résultats : traitements chimiques

4.1.1 Conception des unités de traitement

La conception de l'unité de stripage fut relativement simple. La conception utilisée dans la littérature consiste en un réservoir où l'on peut entrer et sortir de l'air pour permettre la réaction de stripage. Le concept théorique a résulté en un prototype illustré ci-dessous.



Figure 17 : Montage expérimental de l'unité de stripage (vue de face)



Figure 18 : Montage expérimental de l'unité de stripage (vue de côté)

On peut voir que l'air est injecté par un compresseur à air (HIBLOW, modèle : HP-100) et est régulé par un manomètre manuel (DWYER, modèle : VFA-24). L'air est diffusé grâce à une

pierre poreuse (normalement utilisée pour l'aération des aquariums). L'air chargé en ammoniacque est alors condensé dans le premier Erlenmeyer lors d'expériences à haute température ou lors de la présence de mousse dans le réacteur. Ensuite, une partie de l'ammoniacque est absorbée dans l'eau. Le débit d'air est aussi revalidé avec une colonne à déplacement d'eau à la sortie de l'Erlenmeyer pour s'assurer que le débit est égal dans les différents montages.

L'injection d'air débutait lorsque la température d'opération était atteinte et que le pH était stable.

Il y avait toujours deux montages à température contrôlée et deux montages à température pièce, ce qui permettait de tester deux conditions en duplicata.

4.1.2 Effet du pH, du débit d'air et de la température

L'effet du pH est bien documenté dans la littérature, mais l'effet combiné de l'air et de la température l'est beaucoup moins. Les conditions de pH choisies sont d'une part un pH non contrôlé, représenté par **pH1** dans le graphique plus bas (figure 19) et représentant un digestat fraîchement recueilli d'un digesteur et, d'autre part, un pH ajusté à 9,5, représenté par **pH2**. La valeur de 9,5 a été fixée puisqu'un pH supérieur à 10 n'a pas démontré un effet nettement supérieur dans les diverses études citées dans l'État de l'art. De plus, l'ajustement du pH demande de grandes quantités de produits chimiques, ce qui n'aide pas la rentabilité du projet. Cette dernière conclusion a été tirée de faits vécus par l'entreprise Électrigaz. Le tableau 2 représente les autres conditions d'opération des expériences.

Tableau 2 : Identification des paramètres d'opération du stripage

Autres paramètres d'opération	Identification
Température pièce : 25°C	T1
Température optimale : 60°C	T2
Débit d'air : 0.06 L d'air/ L de réacteur*min	D1
Débit d'air : 0.12 L d'air/ L de réacteur*min	D2

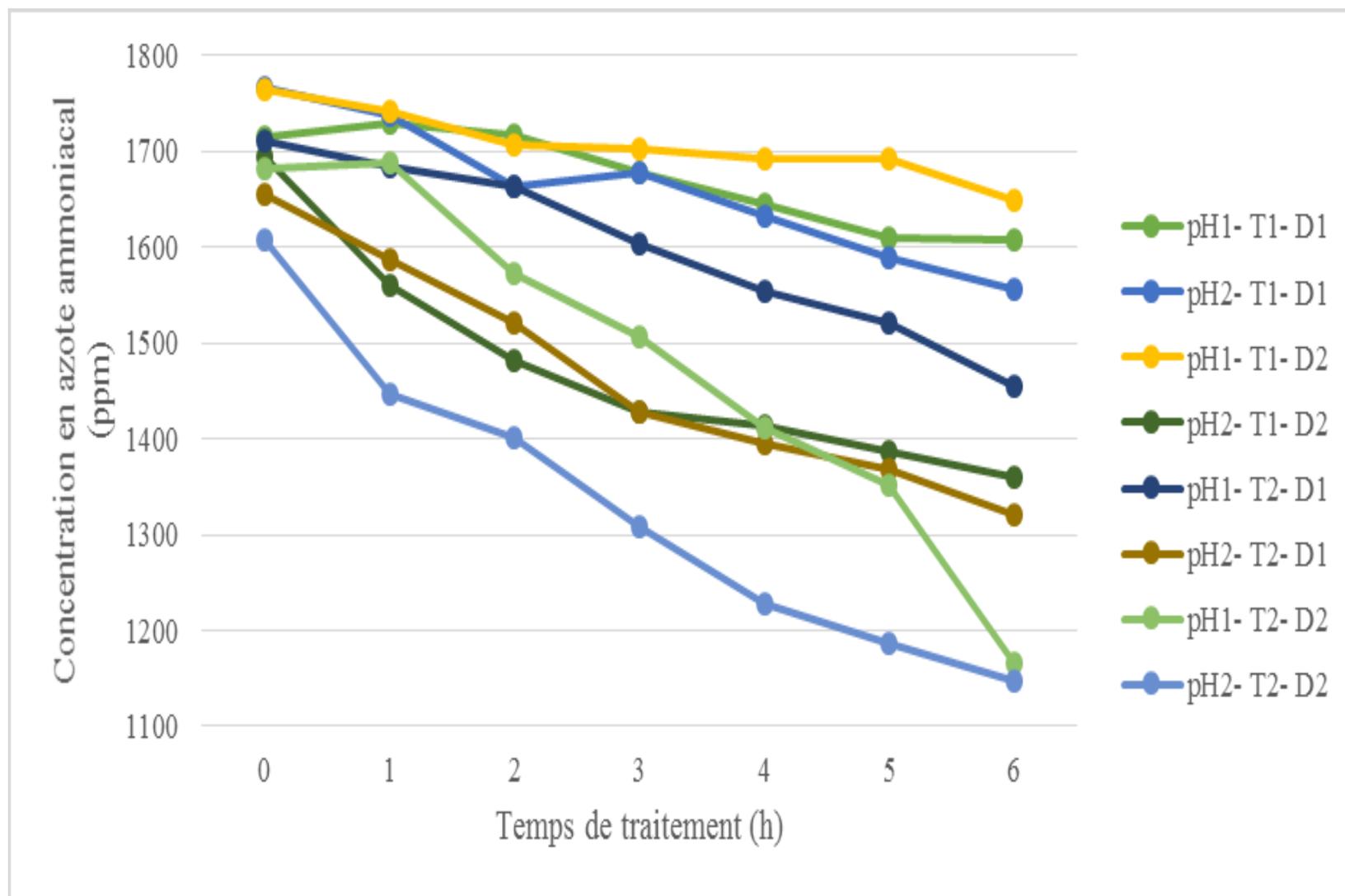


Figure 19 : Résultats des essais de stripage

Ces résultats démontrent plusieurs interactions intéressantes en fonction des paramètres d'opération. L'ajustement du pH (pH2) multiplie par 5 l'efficacité du traitement dans le cas d'un débit d'air faible (D1) et à température pièce (T1), mais cette efficacité n'est multipliée que par 2 si le débit d'air est plus fort (D2). L'inverse est aussi vrai, c'est-à-dire qu'avec un débit faible (D1), mais à température élevée (T2), nous avons une efficacité accrue d'un peu moins de deux fois. Dans ce sens, on remarque que l'impact du pH est réduit en augmentant soit le débit d'air ou la température. Encore plus important, lorsque le débit d'air et la température sont élevés, l'ajustement du pH n'a pas d'influence. L'efficacité est calculée par la différence de concentration avant et après le traitement.

Après cette série d'essais avec d'aussi faibles rendements d'extraction de l'ordre de 30%, il fallait ajuster les paramètres pour augmenter davantage l'extraction. Les avenues étudiées furent d'augmenter la durée de traitement et/ou de l'échange gaz/liquide. Un essai a été effectué avec les paramètres pH2-T2-D2 et avec l'ajout d'une agitation mécanique. Cet essai a démontré une extraction de l'ordre de 50%. Dès lors, les essais subséquents ont inclus une agitation mécanique.

On remarque que le digestat n'avait pas toujours une concentration fixe en azote ammoniacal étant donné sa nature variable selon les intrants. Cet effet est sans contredit un problème dans les principaux systèmes biologiques, puisque la biomasse peut s'adapter à un affluent chargé puis recevoir un affluent 2 fois plus concentré, ce qui endommage le système de traitement. Pour des fins de validation, des essais avec de très fortes charges en azote ammoniacal ont été effectués. L'ajustement de la concentration a été fait avec du chlorure d'ammonium pour atteindre une concentration d'environ 4000 ppm ou 6000 ppm d'azote ammoniacal.

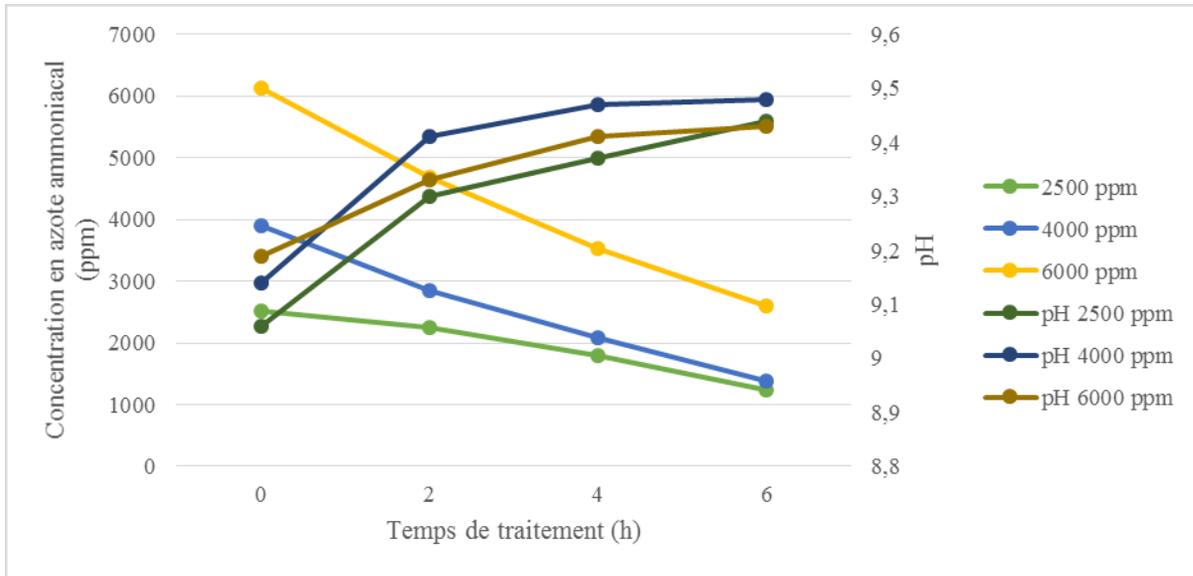


Figure 20 : Effet de la concentration en azote ammoniacal sur le stripage

On remarque que la tendance ne semble pas affectée en fonction de la concentration, ce qui nous indique qu'une faible variation dans notre intrant n'a probablement pas affecté les résultats finaux. Le pH a plafonné à 9,5 et, cela, dans tous les essais subséquents. Cet effet sera discuté ultérieurement. Le bilan de masse de l'azote sur l'essai à 4000 ppm de la figure 21 a aussi été fait pour comprendre comment se déplace l'azote dans ce procédé de stripage. Pour ce faire, l'azote ammoniacal était mesuré dans le réacteur, dans la colonne de condensation ainsi que dans la colonne d'eau.

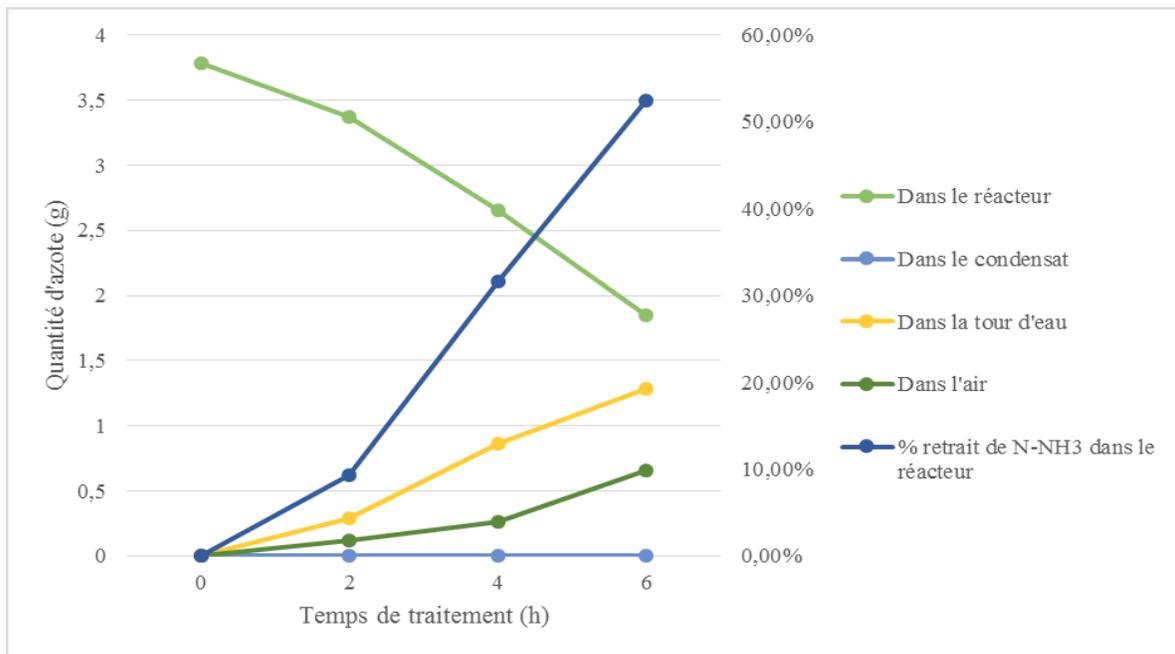


Figure 21 : Bilan de masse de l'azote ammoniacal

Sans réel rapport avec l'efficacité de traitement, le bilan de masse permet de voir l'efficacité de l'absorption de l'azote ammoniacal dans l'eau ainsi que le rejet potentiel de l'ammoniaque dans l'air.

À partir de ces résultats, il a été déterminé que l'ajustement du pH n'est pas nécessaire pour améliorer l'extraction de l'azote ammoniacal et que la clé du succès serait le contrôle du débit d'air, de la température et de l'agitation mécanique. La section suivante fait état de ces modifications.

4.1.3 Essais d'optimisation

Les paramètres à optimiser ont été déterminés préalablement en se basant sur les résultats antérieurs ainsi que sur certaines données tirées de la littérature. Les différents paramètres sont représentés dans le tableau 3. Cette série d'essais a été effectuée sur une période de 12 heures afin de voir l'effet du temps sur le retrait de l'azote ammoniacal. Cette période de traitement fut nécessaire puisque les essais préalables ne dépassaient pas 6 heures et pouvaient laisser sous-entendre que le traitement n'avait pas encore atteint son plein potentiel dans les conditions d'opération choisies.

Un bilan de certains composés a aussi été fait avant et après le traitement par stripage pour voir si ce traitement a eu d'autres effets sur le digestat que le retrait de l'azote ammoniacal. Ce bilan est représenté dans le tableau 4. Il faut aussi prendre en note qu'une certaine partie de l'eau contenue dans le digestat peut s'évaporer et se condenser dans un réservoir prévu à cet effet ou dans la tour d'eau. Le bilan de l'eau est représenté dans le tableau 5 et fut obtenu après un traitement de 12 heures. Les résultats du traitement optimisé se trouvent au tableau 6 et à la figure 22.

Tableau 3 : Paramètres d'opération pour l'unité de stripage

Paramètres d'opération	Valeur
Volume réacteur de stripage (L)	1,5
Volume tour d'eau (L)	0,5
Température (°C)	60
pH (non contrôlé)	entre 7 et 9
Débit d'air (mL/L réacteur/ min)	500
Agitation mécanique	oui

Tableau 4 : Analyse physico-chimique du digestat avant et après stripage

Échantillons	DCO	DBO	Phosphore total	Potassium total	pH	conductivité	Température	Solides totaux	Solides volatils totaux
	ppm	ppm	ppm	ppm		µS/m	°C	%	%
Digestat avant stripage	51700	3200	490	4262	8,1	21610	60	5,04	55,6
Digestat après stripage	53050	3500	482	4324	9,4	16815	60	5,08	56,7

Tableau 5 : Évaporation de l'eau lors des essais de stripage

Après traitement	Colonne de condensation (0 mL au départ)	Tour d'eau (500 mL au départ)	Digestat (1500 mL au départ)
Volume final (mL)	190	550	1300
Concentration en azote ammoniacal (ppm)	N/A	3364	272

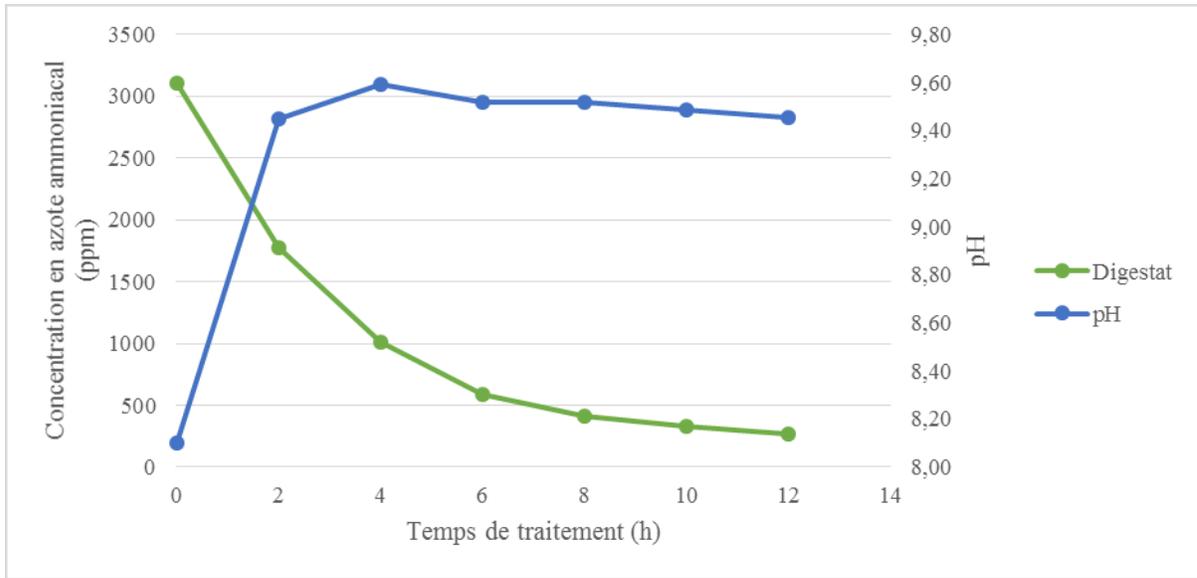


Figure 22 : Résultats, essais de stripage optimisé

Tableau 6 : Efficacité du traitement de stripage optimisé

Temps de traitement (h)	0	2	4	6	8	10	12
% retrait de l'azote ammoniacal	0%	43%	67%	81%	87%	89%	91%

4.1.4 Discussion

Il a été démontré que chaque paramètre étudié, comme la température, le pH et le débit d'air a eu un impact sur l'efficacité du traitement. Le résultat le plus intéressant est sans aucun doute le fait que l'ajustement du pH n'est pas nécessaire pour un traitement en lot sous certaines conditions de débit d'air et de température. Le temps de traitement lié au débit d'air et à la température suffit à traiter le digestat pour retirer plus de 90% de l'azote sous forme ammoniacale en 12 heures. L'idée générale du procédé était d'avoir un réacteur et une méthode d'opération simple. Il serait important lors de recherches ultérieures d'essayer d'optimiser le réacteur pour augmenter l'efficacité de l'échange air/NH₃.

Au niveau du **bilan de masse** des différents composés dans un digestat, présenté au tableau 4, nous remarquons que, outre l'ion ammonium, aucun autre élément n'est emporté par l'air. Les variations de DCO, de DBO ou d'éléments comme le potassium ou le phosphore, furent très mineures. En effet, la différence avant et après ne fut pas significative et a probablement été provoquée par la concentration des éléments après une légère évaporation dans le système. Cependant, lors du traitement, outre la concentration en azote ammoniacal, le pH et la conductivité semblent indiquer un changement dans le milieu. En ce qui a trait au pH, celui-ci plafonne sous 9,50 dans tous les essais réalisés sans ajustement de pH, et ce, indépendamment du pH initial entre 7 et 9. En regardant davantage les données, on remarque que le pH n'est pas directement lié à la concentration de l'azote ammoniacal dans le digestat, puisque le pH plafonne après 2 heures de traitement et que la concentration de l'azote ammoniacal continue de descendre durant les 12 heures de traitement. La conductivité n'a pas été prise à toutes les heures, comme pour les autres paramètres, il est donc impossible de déterminer s'il existait une corrélation entre la concentration en azote et la diminution de la conductivité, qui a passé de 21 610 à 16 815 $\mu\text{S/m}$.

Un aspect important, qui a été négligé à ce niveau de la recherche, est le **recyclage de l'air**. Dans cette étude, l'air n'a pas été placé en boucle fermée et n'a pas été chauffé comparativement à un système industriel, où l'air provient d'une boucle de recirculation (système fermé) et est préchauffé. Le système de chauffage utilisé dans cette recherche devait

compenser pour l'air frais, ce qui n'était pas optimal pour le traitement et l'échange gazeux. Toutefois, l'air n'ayant pas été recyclé, il était donc sans trace de NH_3 .

L'évaporation peut également être un enjeu, comme le démontre le tableau 5. Le volume initial de digestat était de 1500 mL. Après 12 heures de traitement, il était de 1300 mL, ce qui est dû à l'échantillonnage de 15 mL par heure, soit 180 mL pour tout le traitement. La condensation de 190 mL d'eau dans la colonne sèche et de 50 mL d'eau dans la colonne d'eau provient probablement de l'évaporation de l'eau dans le réacteur. Cette eau condensée découle en partie du digestat, mais aussi de l'air humide qui a circulé durant les 12 heures, puisque le bilan en matières sèches varie très peu. L'eau provient donc majoritairement de l'air et non du digestat. L'eau de la colonne sèche était d'une couleur jaunâtre tandis que celle de la colonne d'eau était parfaitement limpide. Cette couleur s'explique par le fait qu'au début de l'expérience, il y a eu formation d'une légère couche de mousse qui, par moment, pouvait monter dans le tuyau de sortie d'air. Cette mousse s'est estompée après quelques minutes.

L'efficacité de traitement découle des conditions d'opération choisies, qui se retrouvent à la figure 22 et au tableau 3. On remarque que le traitement a été très efficace durant les 6 premières heures, en atteignant 81% de retrait de la charge d'azote ammoniacal, alors que les 6 dernières heures de traitement ont permis d'aller chercher uniquement un 10% supplémentaire.

4.2 Résultats : traitements biologiques

4.2.1 Conception des unités de traitement

La conception des bioréacteurs fut inspirée de la littérature et des technologies conventionnelles de SBR. La fabrication des quatre SBR a été effectuée avec des bacs de type « Lock N Lock ». On peut voir aux figures ci-dessous le rendu au laboratoire.



Figure 23 : 4 x bioréacteurs de type SBR



Figure 24 : Bioréacteurs en démarrage

Les bioréacteurs comprennent 4 réservoirs distincts. Le bac à gauche à la figure 24 représente le réservoir d'alimentation. Ce réservoir était rempli toutes les semaines et les pompes péristaltiques permettaient une alimentation en continue dans le second compartiment,

représenté par la partie gauche du bac central de la figure 24. Ce compartiment est en fait la section de nitrification, où une pierre poreuse permet l'aération de cette partie avec un aérateur d'aquarium conventionnel. Un mur mitoyen permet de gérer le volume de 500 ou de 1000 mL, ce qui permet de choisir le bon temps de rétention hydraulique en phase de nitrification. Le digestat se déverse ensuite dans un compartiment plus grand et sans aération pour permettre la dénitrification. Une fois le temps de rétention hydraulique de dénitrification atteint, le digestat se déverse dans un dernier bac qui est le réservoir tampon, terminant ainsi le traitement. Sur les figures 23 et 24, on voit les bioréacteurs en phase de démarrage.

Les débits d'air ainsi que les débits des pompes péristaltiques étaient vérifiés toutes les semaines par des manomètres à déplacement d'eau pour l'air et des mesures avec cylindre gradué pour l'eau. Sur une période de 6 mois, aucun ajustement n'a été nécessaire.

4.2.2 Essais en lot et conditionnement du digestat

Les essais en lot devaient servir à déterminer le temps nécessaire pour l'adaptation des bactéries, la température de traitement et la quantité nécessaire de bactéries pour l'ensemencement. Au final, il y a eu deux séries d'essais qui sont présentés dans l'annexe 6.8.1. Les essais ont permis de déterminer qu'une simple filtration de 50 micron n'était pas suffisante pour traiter l'azote, puisqu'il y avait encore trop de matières en suspension et de charge organique. Il était donc nécessaire d'établir un conditionnement ultérieur, soit la coagulation/floculation. Cette conclusion a été par la suite corroborée dans les essais en continu. Les résultats en annexes démontrent aussi que, peu importe l'ensemencement, le blanc (contrôle) suit la même courbe de traitement, ce qui renforce la théorie comme quoi le digestat uniquement filtré n'est pas un milieu favorable pour les bactéries nitrifiantes.

Le temps des essais a été initialement fixé à 3 semaines et, en aucun cas, nous avons eu un rendement supérieur à 50% de dénitrification, ce qui nous a amené à augmenter le temps minimal des essais à au moins 7 à 8 semaines pour les essais en continu. De plus, plusieurs sources d'erreurs sont venues confirmer la nécessité de modifier le protocole. Dans un premier temps, nous avons pris pour acquis qu'une agitation de 250 rpm dans un incubateur peut compenser pour une aération forcée, comme le prévoyait le montage en continu. Nous avons

donc basé nos essais de dénitrification sur des essais colorimétriques de HAGEN, ce qui est moins précis que l'utilisation d'un appareil Kjeldahl.

Les digestats sont reconnus pour être difficiles à déshydrater comparativement à une boue de traitement des eaux conventionnel. Le conditionnement par coagulation et floculation a donc été effectué avec l'aide de la compagnie Chemco. Une vingtaine d'agents floculants et coagulants ont été testés pour déterminer une combinaison capable de séparer le solide du liquide provenant du digestat filtré.

Les résultats de déshydratation sont tenus confidentiels puisqu'ils ont été obtenus dans le cadre d'un autre mandat. En résumé, il faut ajouter au minimum 1%, v/v, du coagulant et 5%, v/v, du floculant, ce qui représente un volume important comparativement aux besoins d'une boue biologique standard. Les images ci-dessous montrent les résultats après coagulation/floculation dans les conditions optimales. L'eau n'est pas claire, comme dans un traitement conventionnel, mais elle est néanmoins plus favorable à la croissance microbienne. Le protocole utilisé pour les essais en continu se retrouve en annexe 6.3.



Figure 25 : Coagulation/floculation du digestat



Figure 26 : Séparation solide/liquide du digestat

À titre d'exemple, la figure ci-dessous démontre le besoin en digestat lors d'un essai de traitement biologique. La teneur en solides du digestat brut peut varier entre 2 et 5 %ST. Après filtration, la teneur de la fraction liquide descend sous les 2 %ST et celle de la fraction solide varie entre 15 et 20 %ST. Après coagulation/floculation, le digestat est sous les 1 %ST et la boue générée varie beaucoup mais est autour de 10 à 15 %ST.

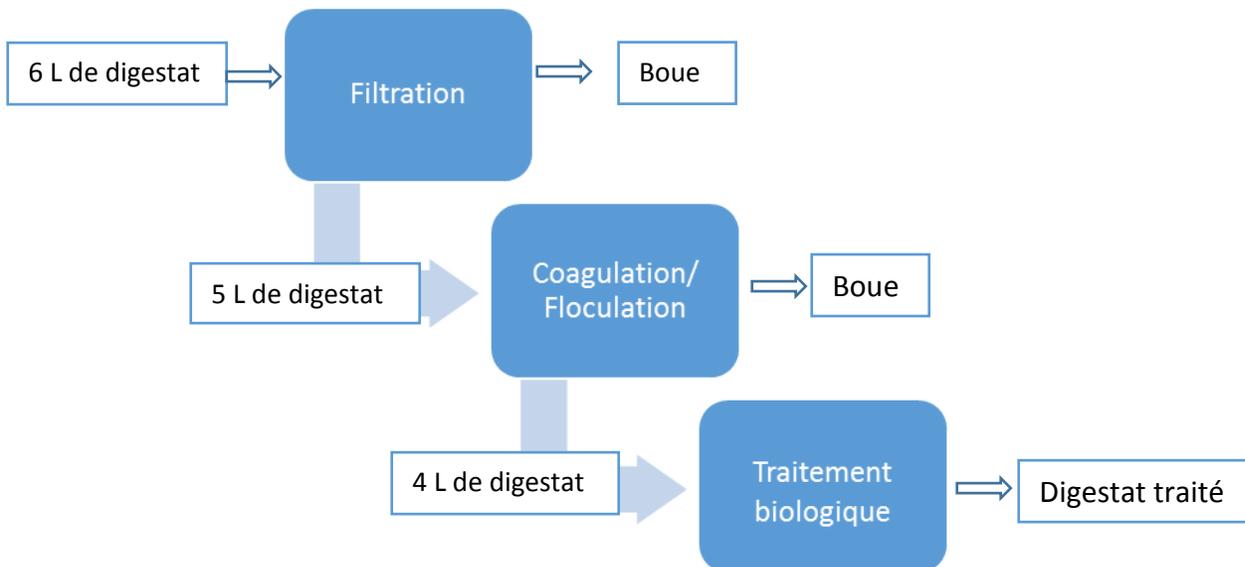


Figure 27 : Besoins en digestat pour les essais biologiques

4.2.3 Essais en continu

Les paramètres opérationnels de tous les essais biologiques en continu sont représentés au tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Paramètres opérationnels des essais biologiques

Paramètres	Valeurs
Température	25 à 30 °C
Débit d'aération	0.1275 L d'air/min/L de réacteur
Débit d'alimentation par minute d'opération	4 mL
Débit d'alimentation totale pour une journée	300 mL
HRT aérobie	2.7 jours
HRT anaérobie	5.3 jours
Temps de traitement	7 à 8 semaines

La première série d'essais comprenait deux séquences de réacteurs utilisées avec le digestat conditionné, mais sans ensemencement de bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes, et deux séquences de réacteurs avec ensemencement. L'ensemencement a été fait selon les spécifications du vendeur, soit 1 mg/L de bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes tous les jours durant 7 jours. Après 7 semaines, nous n'avons pas remarqué de différence significative dans les analyses entre les réacteurs. Au niveau des caractérisations physico-chimiques, la DBO₅ était en moyenne de 1000 ppm à l'entrée et de 100 ppm à la sortie des réacteurs. La DCO était en moyenne de 15 000 ppm à l'entrée et de 7200 ppm à la sortie des réacteurs. Quant au pH, il était de 7,6 à l'entrée et de l'ordre de 8,7 à la sortie.

Le paramètre le plus important reste l'azote ammoniacal. Les résultats de la première série se retrouvent à la figure 28. À la 7^e semaine, le rendement en retrait d'azote ammoniacal était de 45% pour le réacteur ensemencé et de 35% pour le réacteur non ensemencé. La plus grande différence entre les deux était la cinétique réactionnelle. En effet, le réacteur ensemencé a pris 6 semaines pour atteindre ses performances versus 8 semaines pour le réacteur non ensemencé.

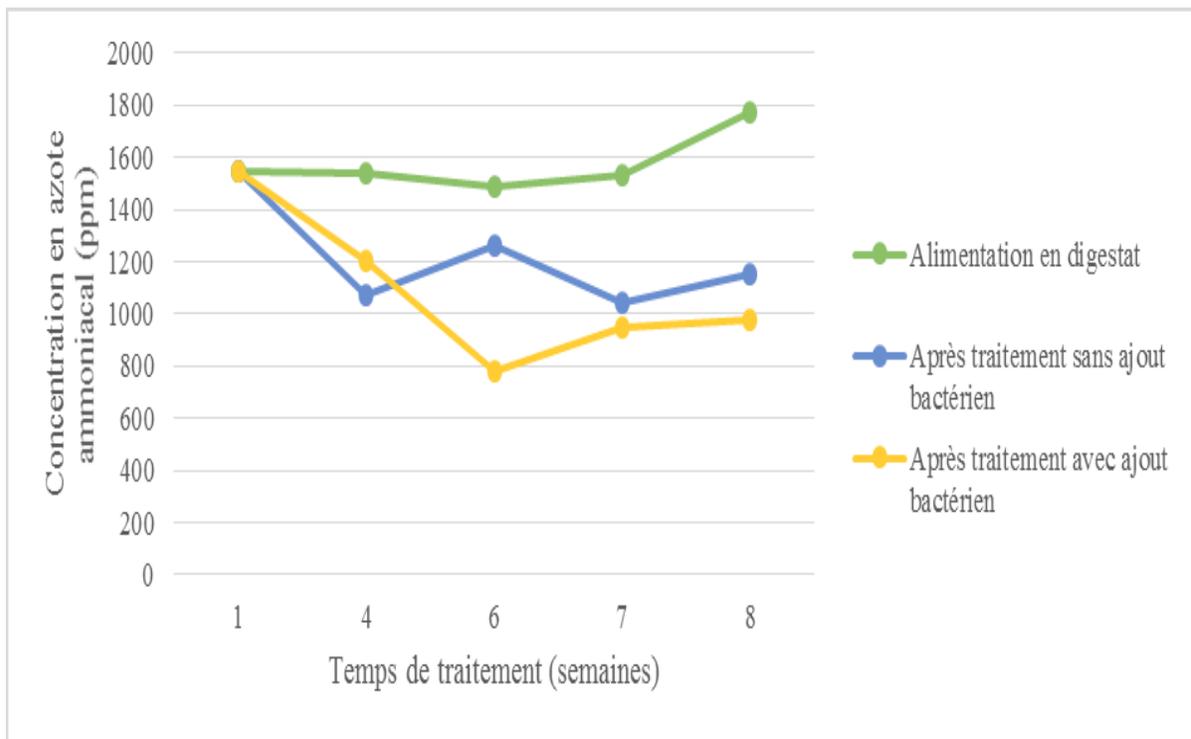


Figure 28 : Résultats essai 1, traitement biologique en continu

La deuxième série d'essais, présentée à la figure 29, a été faite avec les mêmes paramètres d'opération, à l'exception de l'ensemencement qui a été fait avec 1 g/L au lieu de 1 mg/L. Cela signifie qu'il y avait 1000 fois plus de bactéries pendant la phase d'ensemencement.

À première vue, le résultat le plus marquant est que l'ajout bactérien n'a pas eu d'effet sur la dénitrification, même que cela semble inhiber légèrement la réaction. Cependant, cet effet d'inhibition semble diminuer avec le temps pour arriver à des rendements similaires à la 7^e semaine. Le rendement pour le retrait de l'azote ammoniacal est aux alentours de 55% pour les deux réacteurs. Les valeurs pour les paramètres physico-chimiques avant et après le traitement sont similaires à celles de l'essai 1.

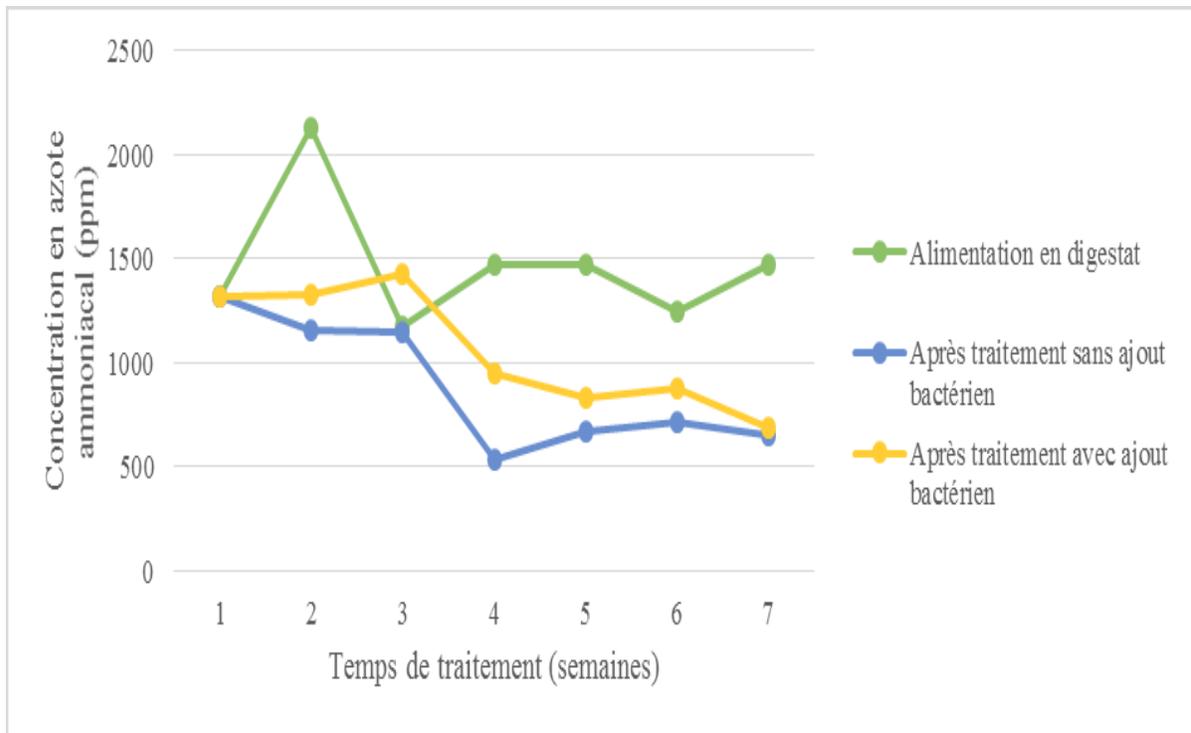


Figure 29 : Résultats essai 2, traitement biologique en continu

La dernière série d'essais, présentée à la figure 30, a été effectuée avec le même ensemencement que pour l'essai 2, mais sans conditionnement complet du digestat, c'est-à-dire que celui-ci n'était que filtré. La plus grande particularité réside dans une charge nettement supérieure en MES, DCO et DBO₅ comme, par exemple, une DCO à 60 000 ppm comparativement à 15 000 ppm avec un digestat conditionné.

Cet essai a permis de valider l'intérêt de conditionner le digestat puisque le rendement, après 7 semaines, n'était que de l'ordre de 20 %. La cinétique réactionnelle a semblé s'améliorer avec l'ajout de bactéries durant les premières semaines mais, après 7 semaines, les systèmes ont montré des rendements similaires.

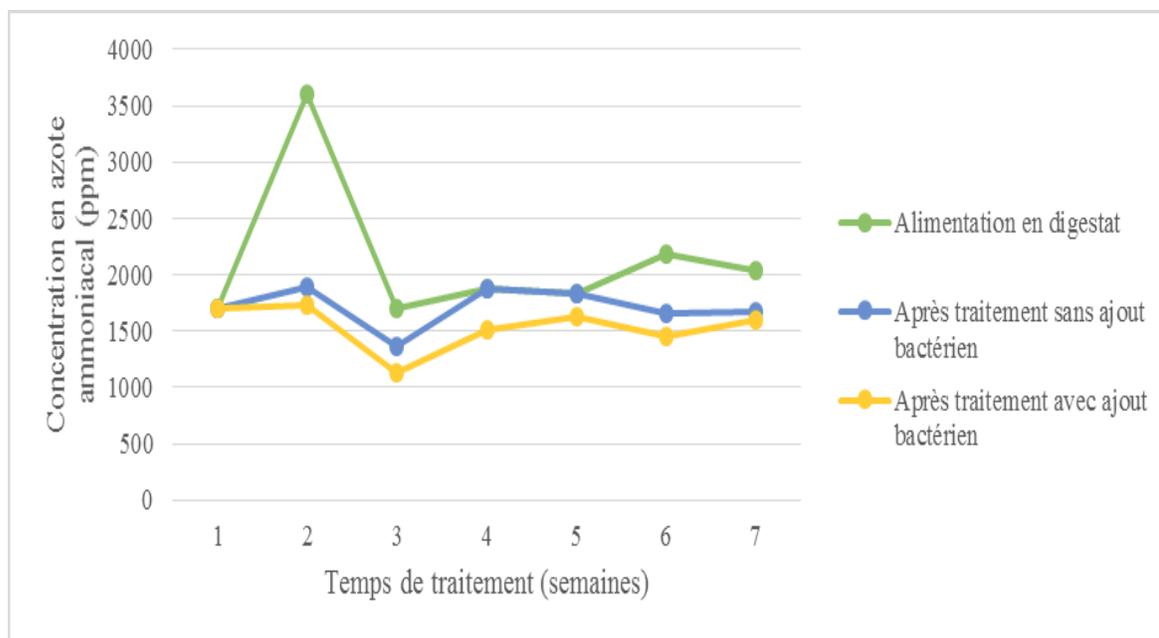


Figure 30 : Résultats essai 3, traitement biologique en continu

4.2.4 Discussion

Le traitement biologique du digestat par voie de nitrification et de dénitrification ne semble pas influencé par l'ajout bactérien. Il est à noter qu'aucun résultat n'a eu d'impact significatif sur le rendement en retrait d'azote. Le conditionnement du digestat est un enjeu majeur pour l'optimisation des performances d'un tel système. Les digestats frais sont encore trop chargés en matières organiques et en matières en suspension pour être injectés dans un bioréacteur de dénitrification, même après filtration sur membrane de 50 micron. Il est possible qu'un réacteur bien adapté et opérant sur de plus grandes périodes de temps pourrait améliorer les rendements en dégradant la matière organique avant d'effectuer la nitrification/dénitrification.

Le digestat possède sa propre flore microbienne qui permet le traitement de l'azote dans des conditions favorables, comme avec l'utilisation de bioréacteurs. Cette flore microbienne permet le retrait de l'azote dès la première semaine de traitement. Ce phénomène est connu et utilisé dans le conditionnement des bioréacteurs industriels car, en général, aucun consortium bactérien n'est ajouté au système de traitement. Pour l'instant, aucune étude ne permet de dire que l'ajout de consortiums améliore le rendement de dénitrification à long terme pour un système de digestion anaérobie. Dans certaines conditions, comme dans les essais 1 et 3, l'ajout bactérien semble avoir amélioré la cinétique de départ pour terminer avec des rendements similaires dès la 7^e semaine.

Le meilleur rendement a été obtenu lors de l'essai 2 avec un abattement de 55% de la charge en azote ammoniacal pour les deux bioréacteurs. Le problème est que le blanc (contrôle) de l'essai 1 fut préparé comme celui de l'essai 2, mais il n'a obtenu qu'un rendement de 35%. La principale variable qui peut expliquer ce phénomène est la nature même du digestat. Malgré un biométhaniseur en bon fonctionnement, les caractéristiques du digestat peuvent varier et finir avec plus ou moins d'azote ammoniacal. L'essai 1 avait une concentration moyenne légèrement supérieure à celle de l'essai 2 mais, lors d'un démarrage, cette petite variation a pu impacter la flore bactérienne. C'est d'ailleurs un des enjeux majeurs dans le démarrage de tels systèmes.

4.3 Discussion sur le traitement biologique versus chimique

Dans une optique de pallier aux problèmes actuels et de respecter les normes les plus sévères en matière d'eaux usées, le traitement qui devrait être mis de l'avant est le stripage à l'air.

Efficacité

Au niveau de l'efficacité, le stripage à l'air est capable d'atteindre un rendement de 80% en 6 heures et de plus de 90% en 12 heures, tandis que le traitement biologique n'a démontré qu'un rendement de 55% en 5 jours. De plus, la qualité du digestat a peu ou pas d'impact sur le traitement par stripage comparativement au traitement biologique, où la qualité est un enjeu majeur. Un autre aspect positif pour le stripage est le temps de démarrage, qui est instantané, comparativement à plusieurs mois pour un traitement biologique. L'efficacité varie en fonction du traitement utilisé et de la nature du digestat. Le choix du traitement doit donc faire l'objet d'une étude préalable afin de pouvoir déterminer une efficacité fixe à l'intérieur d'une plage d'efficacité donnée par les fournisseurs de technologies.

Techniquement applicable

Dans les deux cas, les technologies sont commercialisées sans toutefois avoir des centaines de références. Il reste donc place à l'amélioration et quelques pistes de solution ont été énoncées dans ce mémoire, comme un meilleur conditionnement du digestat, une meilleure conformation des réacteurs ou une diminution de l'utilisation de produits chimiques. Le vrai enjeu n'est pas l'innovation ni le développement d'un nouveau produit, mais bien l'adaptation et l'implantation de ces solutions dans les usines existantes et futures. Dans le but d'améliorer les procédés, leur implantation doit être optimisée en utilisant l'énergie, la chaleur et les infrastructures des systèmes de biométhanisation. Les deux technologies étudiées sont techniquement applicables toutefois, le stripage à l'air a un plus grand potentiel de synergie avec le procédé en plus d'avoir une empreinte au sol plus faible.

Économique

Il est encore trop tôt pour faire une étude économique poussée sur les technologies. Par contre, il est possible de comparer quelques points importants pour voir leur impact. Les points étudiés sont le conditionnement du digestat, l'énergie nécessaire pour opérer, aérer et chauffer le digestat ainsi que le traitement de l'air basé sur un système 1000 m³ de filtrat de digestat par jour. À titre d'exemple, le prix d'une installation biologique ou chimique a été ajouté. Les prix sont tirés d'études antérieures provenant de différents systèmes au Québec. Les coûts liés au pompage et à la déshydratation n'ont pas été pris en considération puisqu'ils sont très similaires, peu importe le système utilisé. Par contre, les pertes de chaleur d'un réservoir de stripage ont été considérées pour une journée d'hiver à -15°C.

Tableau 8 : Bilan économique

Coûts opérationnels	Biologique	Chimique
Déshydratation (presse à vis)	Compris dans système DA	Compris dans système DA
Pompage	Compris dans système DA	Compris dans système DA
Coagulation/floculation	(9 600,00) \$	- \$
Chauffage des réacteurs	- \$	(3 117,73) \$
Aération des réacteurs	(218,40) \$	(109,20) \$
Traitement de l'air	- \$	(1 370,20) \$
Revenu engrais biologique	- \$	871,00 \$
Coût d'opération par jour	(9 818,40) \$	(3 726,13) \$
\$/kg NH ₃ retiré	11,90 \$	2,76 \$
Coût d'achat	4 000 000,00 \$	2 300 000,00 \$

Les bilans effectués lors de ce mémoire ont été reportés sur une usine pleine taille de 1000 m³ par jour et les coûts d'achat représentent le coût réel de telles installations basé sur l'expérience de la compagnie Électrigaz. Les coûts de traitement au kg de NH₃ retiré sont 4 fois supérieurs en biologique qu'en chimique à cause du conditionnement. Cependant, ces coûts pourraient être diminués par l'utilisation d'équipements plus performants déjà en place dans les usines de biométhanisation. À titre d'exemple, si on néglige les coûts de conditionnement, le retrait de l'azote par une unité biologique serait 10 fois moins dispendieux puisqu'une fois le procédé stable, seul le coût de chauffage est pris en compte. Par contre, il est possible que la thermie nécessaire pour les procédés chimique et biologique provienne du

procédé de DA en place, donc que l'écart soit ramené à moins de 2. À cette échelle, les coûts reliés au traitement biologique sont principalement le coût d'achat des polymères pour le conditionnement du digestat et le coût relié à l'aération. Le chauffage n'est pas un enjeu puisque le digestat sort en continu à 35°C et apporte la thermie au système. Au niveau du stripage, le principal coût est celui du chauffage pour maintenir la température à 60°C, mais il faut aussi ajouter le coût d'achat de l'acide sulfurique. Les autres hypothèses de calculs se retrouvent à l'annexe 6.10.

5.0 Conclusion et recommandations

5.1 Sommaire

La digestion anaérobie est en pleine expansion au Québec et ailleurs dans le monde. Le but d'une telle installation peut être de produire une énergie moins coûteuse et moins polluante que celle produite dans une même région. Au Québec, le but est principalement environnemental, puisqu'il est impossible de produire une énergie moins coûteuse que l'hydroélectricité dans les conditions actuelles. En ce sens, la rentabilité des projets est précaire et nécessite des subventions de tous les paliers gouvernementaux. Cependant, il existe des procédés et des conceptions d'usine de biométhanisation qui permettent d'optimiser le rendement environnemental et de diminuer les coûts d'opération. Ce mémoire est basé sur l'optimisation du post-traitement du digestat dans le but de réduire les coûts de traitement des eaux et d'améliorer le bilan environnemental.

Les traitements biologiques par nitrification et dénitrification sont des systèmes qui demandent peu de coûts d'opération, mais dont les rendements sont influencés directement par la nature du digestat à traiter. Dans le cas des installations de biométhanisation au Québec, la plupart auront des intrants fluctuants provenant de plusieurs sources, ce qui se fera ressentir sur la qualité du digestat et les rendements en retrait de l'azote. Pour le traitement par stripage à l'air, la qualité du digestat n'a pas d'influence significative et permet de mieux récupérer l'azote comparativement aux traitements biologiques.

Au final, le meilleur rendement en retrait d'azote, dans les conditions optimales ou provenant de contraintes de l'industrie, est de 55% pour les traitements biologiques et de 90% pour le traitement par stripage.

5.1.1 Justification du choix de la technologie

Le choix d'une ou l'autre des technologies doit être fait en considérant le lieu d'installation de l'usine. Cette justification devra être refaite pour chaque nouveau projet. La première variable à prendre en compte est l'utilisation de l'énergie. En effet, si l'énergie ou la vente du biogaz n'est pas un enjeu, le choix devrait s'arrêter automatiquement sur le stripage à l'air, puisque les principaux coûts sont reliés à la thermie. Par contre, si la vente de biogaz est un enjeu et que le procédé doit optimiser la digestion et non le post-traitement, le traitement biologique devrait être privilégié pour réduire les coûts d'opération et ainsi éviter de dévier du biogaz vers une chaudière qui alimente le procédé de stripage en thermie. Dans le cas où l'enjeu est le coût en capital, le choix devrait encore une fois s'arrêter sur le stripage à l'air, qui est certainement moins dispendieux qu'un traitement biologique.

La qualité du rejet constitue la deuxième variable à prendre en compte. En effet, si le milieu récepteur peut accepter n'importe quelle concentration ou charge d'azote, un traitement biologique sera suffisant. Par contre, si le rejet est réglementé ou pourrait potentiellement être un problème pour le milieu récepteur, on se doit d'avoir un procédé constant et performant, comme le stripage à l'air. D'un autre côté, si l'abattement de la DCO et de la DBO doit se faire conjointement avec la dénitrification, seul le traitement biologique pourra être utilisé, puisque le stripage ne réduit pas la DCO ou la DBO.

Le choix du procédé revient donc à la firme de génie qui conçoit l'usine mais, basé sur les expériences passées de la firme Électrigaz, je crois que l'utilisation du stripage à l'air devrait être mise de l'avant au Québec.

5.2 Recommandations

La recommandation finale d'utiliser le stripage à l'air n'est pas uniquement basée sur sa capacité à traiter l'azote, mais aussi sur ses possibles autres avantages. Il serait facile de chauffer à 70°C le procédé, ce qui permettrait d'obtenir un procédé de pasteurisation à même la colonne de stripage. À cette température, l'effluent est considéré comme pasteurisé et est donc plus facile à valoriser. Cela aurait pour effet de diminuer les coûts de la disposition des effluents, non seulement de la fraction liquide, puisqu'elle serait moins chargée en contaminants, mais aussi de la fraction solide, puisqu'elle bénéficierait d'une meilleure valeur agronomique.

De plus, l'effluent liquide étant déchargé de son azote mais encore chargé en matières organiques pourrait retourner en tête de l'usine pour remplacer l'apport d'eau fraîche pour le conditionnement des résidus organiques. Cela permettrait aussi la dégradation de la matière organique qui n'a pas été entièrement dégradée lors d'un premier passage.

Tous ces bienfaits du stripage à l'air devront faire l'objet de plus amples recherches, mais les bases pour une meilleure gestion de l'eau et de la valorisation des effluents sont maintenant posées.

6.0 Annexes

6.1 Protocoles pour la détermination de l'azote ammoniacal et total

Protocole CNETE-040-2

Détermination de la composition en azote total par la méthode de Kjeldahl

But :

La méthode de Kjeldahl est applicable pour le dosage de l'azote de différents composés azotés tels les amines et les sels d'ammonium quaternaires. Elle ne permet pas le dosage direct des nitrates, nitrites, nitrosyles, cyanures qu'il faut d'abord réduire en ammoniac.

Quand l'azote est sous forme organique, il faut d'abord procéder à la minéralisation du composé pour passer à de l'azote minéral. On détruit la molécule organique en l'oxydant à ébullition avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, en présence de catalyseur : le carbone s'élimine sous forme de dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sous forme d'eau et l'azote reste en solution sous forme d'ion ammonium (NH_4^+).

Modifications au protocole pour l'unité de distillation 1026 :

Réactifs :

Acide sulfurique concentré, H_2SO_4 , 95%, grade A.C.S.

Réactif de Kjeldahl

Acide chlorhydrique, HCl 0,1000N (étalonné)

Hydroxyde de sodium 35-40%, $NaOH$

Huile de silicone, (antimousse)

Kjeldahl Digestion Mixture, $HgO + K_2SO_4$

Peroxyde d'hydrogène 30%, H_2O_2

Thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Manipulations :

Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium :

- 1- Dissoudre 300g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ dans 1L d'eau

Préparation du réactif de Kjeldahl :

- 1- Dissoudre 200g d'acide borique dans 12L d'eau déminéralisée chaude préalablement bouillie.
- 2- Mélanger et ajouter de l'eau bouillie jusqu'à 18L et laisser refroidir.
- 3- Lorsque la solution atteint la température pièce, ajouter 200ml de bromocrésol (200mg ds 200ml méthanol) et 140ml de méthyl rouge (140mg dans 140ml de méthanol).

- 4- Compléter à 20L avec de l'eau déminéralisée et mélanger doucement.
- 5- Ajouter 10ml de NaOH 4%, titrer et comparer avec la solution précédente.

Préparation d'une solution HCl 0,1000N :

- 1- Mettre environ 800ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1L. Ajouter doucement 8,1ml de HCl concentré et compléter à 1L avec de l'eau distillée.

Préparation d'une solution de NaOH 35-40%

- 1- Peser entre 175 et 200 g de NaOH.
- 2- Transférer dans un ballon jaugé de 500 mL contenant au préalable un peu d'eau et être sous agitation. Le ballon devrait être mis dans un bac de glace. Dissoudre et laisser refroidir.
- 3- Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Digestion (faire les manipulations sous la hotte chimique) :

- 1- Partir le bloc chauffant à intensité maximale.
- 2- Peser 0,2g de caséine et placer dans un tube de digestion et dissoudre avec 5ml d'eau déminéralisée.
- 3- Identifier les autres tubes à digestion et placer 5ml de chacun des échantillons à analyser.
- 4- Ajouter 2 pastilles Kjeltabs dans chacun des tubes.
- 5- Ajouter 2 gouttes d'antimousse.
- 6- Ajouter 10ml d'acide sulfurique (H_2SO_4).
- 7- Ajouter 2ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) doucement par la paroi.
- 8- Placer les tubes dans un support avec les capuchons, connecter le sous vide du robinet et ouvrir l'eau au maximum.
- 9- Mettre le support dans l'unité de digestion préchauffée à 420°C.
- 10- Après 5 minutes de digestion, réduire l'aspiration au minimum.
- 11- Continuer la digestion jusqu'à ce que la réaction soit complète, soit environ 60min en maintenant une légère ébullition.
- 12- Lorsque la digestion est complète, retirer le support du bloc chauffant et laisser refroidir en maintenant l'aspiration.

Distillation (faire les manipulations sous la hotte chimique) :

- 1- Mettre l'appareil sous tension, ouvrir le robinet d'eau. S'assurer que les réservoirs d'eau distillée, de réactifs et de NaOH 35-40% sont suffisamment remplis. S'assurer que le système délivre les bons volumes de liquide avant le début de la distillation. Pour ce faire, aller dans Menu/Manuel et réaliser des tests pour les différents réactifs. N'oublier pas de fermer la porte de protection.
- 2- Voici les paramètres d'opération de l'appareil : (Programme #1) Volume de dilution 40mL; Volume NaOH 60mL; Volume de réactif 50mL; Mode Safe; Durée du mode 0s; Distillation 5min; Vidange oui et Débit vapeur 100%. Avant de débiter les analyses sur le système de distillation, il faut que ce dernier se réchauffe pour optimiser le rendement. Pour ce faire, il faut mettre un tube contenant un peu d'eau déminéralisée dans le réceptacle en s'assurant de ne pas toucher le tube de teflon interne. Placer un erlenmeyer vide de 300 mL au récepteur. Aller dans le Menu/Manuel et choisir vapeur.
- 3- Lorsque le système est opérationnel, on peut procéder à l'analyse des échantillons en ajoutant 5 mL de thiosulfate dans les tubes tout en respectant les paramètres d'opération de l'appareil. Appuyer sur le bouton Analyse et ensuite celui qui est orange pour démarrer la distillation. Lorsque cela fait plus de 30 minutes que l'appareil n'a pas fonctionné, il faut de nouveau réchauffer le système de distillation pour ainsi garder son maximum d'efficacité.
- 4- Recueillir l'erlenmeyer (attention de bien le laisser s'égoutter avant de l'enlever complètement). Mettre des gants, enlever le tube de digestion et le laver immédiatement.
- 5- Mettre l'autre tube de digestion (avec le 5ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et l'erlenmeyer correspondant en place et procéder de la même façon pour tous les échantillons à analyser.
- 6- Effectuer un contrôle au début de chaque série d'analyse.
- 7- À la fin des analyses, rincer le tube de téflon avec de l'eau. Procéder par mode manuel. Fermer le robinet d'eau froide. Remettre un tube et un erlenmeyer en place pour éviter les fuites. Mettre l'appareil hors tension.
- 8- N'oublier pas de remplir le Log Book.

Titration :

- 1- Remplir une burette de 50ml avec la solution de HCl 0,1000N (étalonné). Pour plus de précision, utiliser une burette de 25ml ou 10ml.
- 2- Titrer chacun des erlens jusqu'à ce que la solution vire du bleu au jaune et noter le volume de HCl utilisé.
- 3- Procéder au calcul de la façon suivante :
$$\% \text{Azote} = (14,01 * \text{ml de titrant utilisé} * \text{Molarité du HCl}) / (\text{g d'éch} * 10).$$
- 4- La limite de quantification de la méthode est de 0,15 ppm à 35ppm, donc diluer si nécessaire.

Fait par : Matthieu Trudel

Révisé par : Nicholas Berrouard

Date de la dernière modification : 10 novembre 2011

6.2 Protocole pour la détermination des solides totaux et volatils

Protocole CNETE-022

Protocole de détermination des solides totaux et des cendres

But

Les solides totaux sont constitués par les matières en suspension ainsi que les matières dissoutes dans un échantillon. Le but est donc de déterminer le poids sec total de la matière organique ainsi que le poids sec total de la matière minérale.

À la fin, une température de 500°C permet de détruire par évaporation toute la matière organique et donne une valeur des matières totales inorganiques, tels que les oligo-éléments essentiels (calcium, phosphore, sodium, potassium, magnésium et manganèse)

Protocole

- 1- Prélever environ 200 mL d'échantillon dans un contenant de plastique et conserver à 4°C pendant maximum 7 jours.
- 2- Mettre des béchers de 250 ml vides au four pendant 1 heure à 105°C
- 3- Mettre ensuite les béchers au dessiccateur pour environ 30 minutes.
- 4- Peser les béchers sur une balance analytique de précision $\pm 0,0001\text{g}$. Noter la masse de chacun avec précision.

- 5- Mettre exactement 100 g d'échantillon par bécher (mesurer au cylindre gradué). Rincer le cylindre et l'entonnoir 3 fois avec 10 mL d'eau distillée.
- 6- Mettre exactement 100mL d'eau distillée par bécher (mesurer au cylindre gradué). Rincer le cylindre et l'entonnoir 3 fois avec 10 mL d'eau distillée. **Cela correspond au blanc**
- 7- Envoyer à l'étuve à 105°C pour 24h et s'assurer que tout le liquide a été évaporé, sinon remettre les béchers à l'étuve pour 24h supplémentaire. Mettre au dessiccateur pour 1 heure.
- 8- Peser à nouveau les béchers et noter la masse exacte respective.

Mesure de la matière inorganique seule

- 9- Envoyer par la suite les béchers au four à 500°C pour un minimum de 2h. La matière organique et minérale volatile sera éliminée. Ouvrir le four par la suite et laisser refroidir avant de sortir les béchers.
- 10- Placer au dessiccateur jusqu'à ce que les béchers soient à T° pièce et peser. Ces masses donneront une valeur de matière inorganique seule.

Analyse des résultats

Mesure des solides totaux :

Soustraire le poids final du bécher l'échantillon de celui du bécher vide, et diviser par le volume filtré. Soustraire ensuite le même calcul du blanc.

$$ST = \frac{Mb - Mbi}{V_{éch}} - STD_t$$

ST = Quantité de solides totaux (mg/L)
 Mb = Masse du bécher + solides 105 °C (mg)
 Mbi = Masse du bécher initial (mg)
 STD_t = ST du témoin 105 °C
 V_{éch} = Volume d'échantillon filtré (L)

Mesure des cendres :

Soustraire le poids final du bécher l'échantillon de celui du bécher vide, et diviser par le volume filtré. Soustraire ensuite le même calcul du blanc.

$$C = \frac{Mb - Mbi}{V_{éch}} - STD_t$$

C = Quantité de cendres (mg/L)

Mb	=	Masse du bécher + solides 500°C (mg)
Mbi	=	Masse du bécher initial (mg)
Ct	=	CT du témoin 500 °C
Véch	=	Volume d'échantillon filtré (L)

Comparer la valeur de ST obtenue à 105°C qui contient la valeur de matières organiques, minérales et inorganiques totales, à celle de la CT obtenue à 500°C, qui est inorganique.

On peut donc évaluer le % de matière organique volatile (organique et minérale) vs % matière inorganique.

Références

- MENVIQ, Détermination des matières en suspension
- **Greenberg, Arnold E., Clesceri, Lenore S., Eaton, Andrew D.**, 1992, Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition, section 2540D, p. 2-58

Fait par : Patrik Quessy

Révisé par : Nicholas Berrouard

Date de la dernière modification : 10 novembre 2011

6.3 Protocole pour l'alimentation des bioréacteurs

Protocole pour les techniciens du CNETE préparé par Maxime Lemonde

PRÉPARATION DE L'AGENT COAGULANT ET FLOCCULANT

- Prendre 40ml du coagulant déjà en solution
- Mettre en solution le flocculant
 - Prendre 250 mL d'eau distillée
 - Ajouter 1 g de flocculant en poudre
 - Agiter jusqu'à solubilisation à l'aide d'un barreau magnétique et d'une plaque agitatrice

PROTOCOLE POUR PRÉPARATION DES INTRANTS

Étapes pour l'ensemencement des bioréacteurs 1 et 2 avec du digestat qui aura préalablement subi une coagulation et une floculation.

- Prendre 4 L de digestat frais provenant des digesteurs et ayant été conservé à 4 °C et le filtrer avec des filtres sac de 50 micron. Utiliser deux sacs pour accélérer le processus.
- Mesurer le volume restant
- Ajouter 1%, v/v, de coagulant au volume de digestat
- Agiter lentement avec une tige de verre
- Ajouter 6%, v/v, de flocculant au volume de digestat
- Agiter lentement avec une tige de verre
- Filtrer sous vide (ou avec une autre technique) pour séparer le gâteau de l'eau
- Séparer le volume d'eau en deux. Noter le volume.
- Mettre l'eau dans les réservoirs F1 et F2

Étapes pour l'ensemencement des bioréacteurs 3 et 4 avec de l'eau usée

- Mettre 2 L d'eau usée dans F3 et F4

6.4 Protocole d'ensemencement des bioréacteurs

Protocole remis aux techniciens du CNETE. Les volumes et les masses des bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes étaient préalablement mesurés ou pesés par moi-même.

Les bioréacteurs à ensemencer sont le 2 et le 4. Il s'agit de ceux avec un ruban vert dans le laboratoire pilote (lab. 3) et dans le réfrigérateur à côté du micro-onde (lab. 2). La solution nitrifiante et la poudre dénitrifiante sont dans le réfrigérateur du lab. 2

Attention :

- Ne pas bouger les bioréacteurs
- Remettre les couvercles des bioréacteurs dans le bon sens

Digestat (lab. 3) :

- 1) Mettre 1 ml de solution nitrifiante NB dans le compartiment avec des bulles (B2-N)
- 2) Pipetter le digestat pour rincer la pipette
- 3) Prendre un tube de poudre (les Ependorf **sans rouge** sur le capuchon)
- 4) Prendre 1 ml de digestat du bac (B2-D) (sans bulle) et le mettre dans le tube Ependorf
- 5) Agiter vigoureusement et mettre le contenu dans le B2-D sans bulle
- 6) Rincer le tube avec le digestat s'il reste de la poudre

Eau usée (lab. 2) :

- 1) Mettre 10 microlitres de solution nitrifiante NB dans le compartiment avec des bulles (B4-N)
- 2) Pipetter le digestat pour rincer la pipette
- 3) Prendre un tube de poudre (les Ependorf **avec rouge** sur le capuchon)
- 4) Prendre 1 ml de digestat du bac (B4-D) (sans bulle) et le mettre dans le tube Ependorf
- 5) Agiter vigoureusement et mettre le contenu dans le B2-D sans bulle
- 6) Rincer le tube avec le digestat s'il reste de la poudre

Refaire durant les 7 premiers jours de démarrage

6.5 Protocole pour la détermination de la DBO

Protocole CNETE-006

Protocole de détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

But :

Déterminer la quantité de dioxygène (O₂) nécessaire aux micro-organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau.

Principe :

La DBO permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées. Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir. Les microorganismes consommeront donc l'oxygène à un taux proportionnel à la charge de matières biodégradables présentes dans l'eau. La noirceur empêche l'activité photosynthétique de certaines bactéries.

Préparation des solutions :

Cette expérience peut se faire dans de l'eau minérale comme support de croissance aux bactéries utilisées pour le test, comme les eaux usées. Pour la recette du milieu minéral, se référer au protocole suivant : «Test de biodégradabilité facile de l'OCDE (301)» dans le fichier «Biodégradabilité Surfactin.docx».

Si par contre vous utilisez une semence bactérienne commerciale, alors celle-ci contiendra tous les nutriments minéraux nécessaires. La capsule contient du CaCl₂, MgSO₄, KH₂PO₄, K₂HPO₄, Na₂HPO₄ et FeCl₃. Utiliser de l'eau distillée.

Protocole :

- 1- Ajouter le contenu d'une capsule de semence bactérienne (HACH BOD Nutrient Cat # 14861-66) dans 3 litres d'eau distillée. Utiliser les capsules pour 6L (14862-66) selon le nombre de bouteilles à remplir.
- 2- Aérer la solution en barbotant pendant une heure de l'air comprimé. Cela permet de saturer au maximum l'eau en oxygène.
- 3- L'échantillon à tester sera embouteillé dans des bouteilles Winkler de 300 mL à différentes concentrations, en duplicata.

- 4- Pour avoir le même ratio volume échantillon/ volume solution nutritive-bactérienne, ajouter par exemple dans toutes les bouteilles 200 mL de solution bactérienne nutritive, et 100 mL de l'échantillon à une dilution donnée.
- 5- Faire également un blanc où il n'y aura pas d'échantillon dans la bouteille.
- 6- Faire un duplicata de bouteille pour chacune des conditions pour chaque journée dosée, incluant un temps initial mesuré dans 1 heure. Habituellement, les mesures d'oxygène dissous sont prises à T=1h et T = 5 jours (DBO₅).
- 7- Boucher les bouteilles avec les bouchons de verre. Il doit y avoir un surplus d'eau dans le goulot évasé de la bouteille. Cela crée une barrière contre l'infiltration d'oxygène dans les bouteilles.
- 8- Presser un capuchon de polyéthylène sur le goulot afin de prévenir l'évaporation pendant l'incubation de 5 jours.
- 9- Attendre une heure avant de prendre la première lecture. Il y a donc 2 bouteilles de T=1h de blanc, et 2 bouteilles T=0 pour chacune des dilutions d'échantillon. Pour les autres bouteilles de T=5 jours, incuber à $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, à la noirceur.
- 10- L'appareil est un électromètre à oxygène de marque WTW Oxi 330 portable, couplé à une sonde à oxygène de marque WTW Oxi 325.
- 11- L'allumer avec «On», et calibrer la membrane avec «Calibrate», suivi de «Enter» ou «Run». La valeur doit être entre 0,7 et 1,1. Lorsque le voyant AR ne clignote plus, appuyer sur «O₂».
- 12- Pour mesurer, utiliser un barreau magnétique dans la fiole et agiter à la vitesse 4.
- 13- Placer l'entonnoir de plastique sur la fiole et plonger ensuite la sonde dans la fiole, à environ 1/3 de profondeur. **Éliminer les bulles emprisonnées sous la sonde.** Prendre en note la lecture obtenue, en mg/L O₂. À 20-22°C, la valeur initiale devrait être d'environ 8,30-8,50.

14- Après cinq jours d'incubation, mesurer la quantité d'oxygène dissous dans chacune des bouteilles.

Calcul des résultats :

Calculer la demande biochimique en oxygène (DBO) selon le calcul suivant :

$$E : \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)}{V} \times 300$$

- E** = demande biochimique en oxygène de l'échantillon (mg/L O₂);
D1 = concentration d'oxygène dissous initial de l'échantillon dilué (mg/L);
D2 = concentration d'oxygène dissous final de l'échantillon dilué (mg/L);
V = volume de l'échantillon utilisé (mL);
300 = volume de la bouteille à DBO (mL);
B1 = conc. oxygène dissous initial contenu dans le témoin du milieu bactérien (mg/L);
B2 = conc. oxygène dissous final contenu dans le témoin de milieu bactérien (mg/L);

Interférences du test

La présence d'une grande quantité de certains métaux (chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc ou bactéricides (phénol, formaldéhyde, chlore ou cyanures) conduit à une sous-estimation de la DBO₅.

Référence:

- 1- 5-Day BOD test, Standard Methods, For examination of water and waste water, 18 TH edition, 1992, chapitre 5-2.
- 2- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique, MA. 315 – DBO 1.1, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

<p>Fait par : Patrick Quessy Révisé par : Nicholas Berrouard Date de la dernière révision : 10 novembre 2011</p>

6.6 Protocole pour la détermination de la DCO

Protocole CNETE-007

Protocole de détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

But :

La demande chimique en oxygène (DCO) permet de mesurer la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon.

Principe :

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, qui est réduite en Cr^{3+} . Afin d'éviter une interférence avec le chlore, du sulfate de mercure $HgSO_4$ est ajouté dans le test, formant ainsi un complexe de chlorure de mercure. L'acide sulfurique H_2SO_4 est ajouté pour dissoudre le mercure. Il permet aussi l'oxydation du bichromate en milieu acide. Le sulfate d'argent Ag_2SO_4 joue le rôle de catalyseur de la réaction.

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur ($K_2Cr_2O_7$ oxydé, incolore \rightarrow Cr^{3+} réduit, coloré) dont l'absorbance à 600 nm est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

Préparation des solutions :

Nous utilisons un kit commercial de la compagnie CHEMetrics. Ce kit contient des tubes de réactifs pour la digestion déjà préparés, contenant du $K_2Cr_2O_7$, Ag_2SO_4 , H_2SO_4 , et du $HgSO_4$.

Les tubes sont divisés en trois catégories, selon la charge en matière organique dans l'échantillon. Si la charge est très basse, le test de faible densité est utilisé, avec les tubes 0 – 150 mg/L. Le test moyen utilise des tubes de capacité de 0 – 1500 mg/L, et les échantillons à forte teneur nécessitent le test haute densité 0 -15 000 mg/L.

Préparation de l'échantillon :

- 1- Prélever l'échantillon dans un contenant de plastique
- 2- Acidifier l'échantillon à $pH < 2$ en ajoutant de H_2SO_4 concentré.

- 3- Conserver à 4°C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Test à faible et moyenne densité organique (solutions 0 - 150 ppm ou 0 -1500 ppm)

- 4- Préchauffer le bloc chauffant à 150 °C.
- 5- Bien homogénéiser pendant 2 minutes l'échantillon en brassant vigoureusement et procéder de la même façon même s'il y a présence d'un précipité.
- 6- Transférer 2 mL d'échantillon dans le vial 0-150 ppm CHEMetrics.
- 7- Bien boucher le tube et inverser plusieurs fois, en le tenant par le bouchon car le tube deviendra très chaud.
- 8- Si la concentration de l'échantillon entre dans la marge de capacité du tube utilisé, la solution deviendra jaune-orange. Si elle devient vert-foncé, c'est que l'échantillon est trop concentré. Utiliser un tube de 0-1500 ppm ou 0-15 000 ppm.
- 9- Transférer 2 mL d'eau distillée de la même manière que l'échantillon. Cela sera le blanc.
- 10- Placer les tubes dans le bloc chauffant pendant 2h @ 150°C.
- 11- Fermer le bloc et laisser les tubes reposer 15-20 minutes.
- 12- Retirer les tubes TRÈS CHAUDS, bien fermer les bouchons et inverser plusieurs fois.
- 13- Reposer les tubes 30 minutes jusqu'à température pièce.
- 14- Bien essuyer le tube de blanc et le placer dans le spectrophotomètre (pour le bon fonctionnement de celui-ci, se référer aux instructions de travail CNETE-LAB-INT009, situés à côté de l'appareil:

Capacité	Longueur d'onde	% Transmittance
0 - 150 mg/L (ppm)	420 nm	30 %
0 – 1500 mg/L	600 nm	100 %
0 – 15 000 mg/L	600 nm	100 %

- 15- Placer maintenant le/les tubes d'échantillons et mesurer.

Test à forte densité organique (solutions 0 – 15 000)

- 16- La procédure est la même sauf que le volume utilisé d'échantillon et de blanc est de 0,2 mL (200 µL) au lieu de 2 mL, donc 1/10.

Courbe de calibration

Le spectro HACH contient une courbe étalon pré-établie. Si vous vous y référez, faire un contrôle de qualité compris dans cette courbe. Si ce contrôle entre dans un écart de 5%, alors la courbe étalon est valide.

Si elle n'est pas valide, la faire manuellement avec du biphthalate de potassium (KHP, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$). Le test DCO calcule donc les équivalents en O_2 nécessaires pour oxyder les 8 carbones du KHP. Les standards seront donc en ppm d' O_2 et non en ppm de KHP.

KHP en solution acide = $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 + x \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Il faut donc trouver combien de O_2 sont nécessaires. Par stoechiométrie, on obtient $15/2 \text{O}_2$.

8 Carbones = $7,5 \text{O}_2$

$8 \text{C} * 12\text{g/mol} = 7,5 * (2 * 16\text{g/mol})$

96,08g de C = 240g de O_2

S'il y a 96g de Carbone dans le KHP (204,2 g/mol), et que 240 g d' O_2 oxydent 96g de carbone, alors pour avoir 10 000 ppm de O_2 , il faudra :

$96\text{g C} * 10\,000 \text{ mg/L O}_2 / 240\text{g O}_2 = 4000 \text{ mg/L de Carbone}$

$4000 \text{ mg/L de C} * 204,20\text{g/mol KHP} / 96\text{g/mol de C} = 8508 \text{ mg/L de KHP} = 8500 \text{ ppm}$

Donc, pour avoir un Std 10 000 ppm O_2 , il faut peser 8,50 g de KHP / 1L

Solution mère 50 000 ppm de O_2 (42 541 ppm KHP)

17- Faire chauffer 50 g de KHP (204,22 g/mol) dans l'étuve à 105 °C pendant 1 heure. Laisser refroidir 1 heure au dessiccateur.

18- Peser 42,5 g de KHP et transvider dans un ballon volumétrique de 100 mL. Compléter avec de l'eau déminéralisée et bien agiter.

Solution mère 10 000 ppm de O_2 (8 500 ppm KHP)

19- Pipetter 5 mL de solution 50 000 ppm dans un ballon volumétrique de 25 mL. Compléter avec de l'eau distillée (dilution 1/5).

Solution mère 1 000 ppm de O_2 (850 ppm KHP)

20- Pipetter 2,5 mL de solution 10 000 ppm dans un ballon volumétrique de 25 mL. Compléter avec de l'eau distillée (dilution 1/10).

Solutions filles pour la courbe étalon 0 - 150 ppm O₂

21- Faire les dilutions suivantes avec une microburette à partir de la solution mère de 1 000 ppm:

5 ppm	→	0,50 mL dans 100 mL
10 ppm	→	1,00 mL dans 100 mL
25 ppm	→	2,50 mL dans 100 mL
50 ppm	→	5,00 mL dans 100 mL
75 ppm	→	7,50 mL dans 100 mL
100 ppm	→	10,0 mL dans 100 mL
125 ppm	→	12,5 mL dans 100 mL
150 ppm	→	15,0 mL dans 100 mL

Compléter les ballons avec de l'eau déminéralisée et bien agiter. Ne pas oublier de faire un blanc à 0 ppm contenant juste de l'eau.

Solutions filles pour la courbe étalon 0 – 1 500 ppm O₂

22- Faire les dilutions suivantes avec une microburette à partir de la solution mère de 10 000 ppm:

50 ppm	→	0,50 mL dans 100 mL
100 ppm	→	1,00 mL dans 100 mL
250 ppm	→	2,50 mL dans 100 mL
500 ppm	→	5,00 mL dans 100 mL
750 ppm	→	7,50 mL dans 100 mL
1 000 ppm	→	10,0 mL dans 100 mL
1 250 ppm	→	12,5 mL dans 100 mL
1 500 ppm	→	15,0 mL dans 100 mL

Compléter les ballons avec de l'eau déminéralisée et bien agiter. Ne pas oublier de faire un blanc à 0 ppm contenant juste de l'eau.

Solutions filles pour la courbe 0 - 15 000 ppm O₂

23- Faire les dilutions suivantes avec une microburette à partir de la solution mère de 50 000 ppm:

500 ppm	→	1,00 mL dans 100 mL
1 000 ppm	→	2,00 mL dans 100 mL
2 500 ppm	→	5,00 mL dans 100 mL
5 000 ppm	→	10,0 mL dans 100 mL
7 500 ppm	→	15,0 mL dans 100 mL
10 000 ppm	→	20,0 mL dans 100 mL
12 500 ppm	→	25,0 mL dans 100 mL
15 000 ppm	→	30,0 mL dans 100 mL

Compléter les ballons avec de l'eau déminéralisée et bien agiter. Ne pas oublier de faire un blanc à 0 ppm contenant juste de l'eau.

Les standards sont mélangés aux tubes réactifs appropriés, chauffés 2h et dosés de la même manière que l'échantillon. Le résultat est une droite, ayant pour axe des ordonnées l'absorbance, et en abscisse, la concentration (mg O₂/L).

Analyse du contrôle de qualité (QC)

Effectuer des tubes contrôles de qualité pour valider la courbe d'étalonnage. Par exemple, pour la courbe 0-150 ppm, refaire une solution indépendante de 100 ppm O₂ (85 ppm KHP). Pour la 0-1500 ppm, faire une 1000 ppm et pour la 0-15 000, une 10 000 ppm. Si le dosage donne une variation de 5% par rapport à la courbe étalon, alors celle-ci est conforme.

Références

- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode colorimétrique avec le bichromate de potassium*, MA. 315 – DCO 1.0, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315DCO10.pdf>
- GREENBERG, ARNOLD E., CLESCERI, LENORE S., EATON, ANDREW D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition, 1992, Section 5220.
- CHEMetrics COD Test Procedure book, COD vials for the determination of chemical oxygen demand.

Fait par : Patrik Quessy

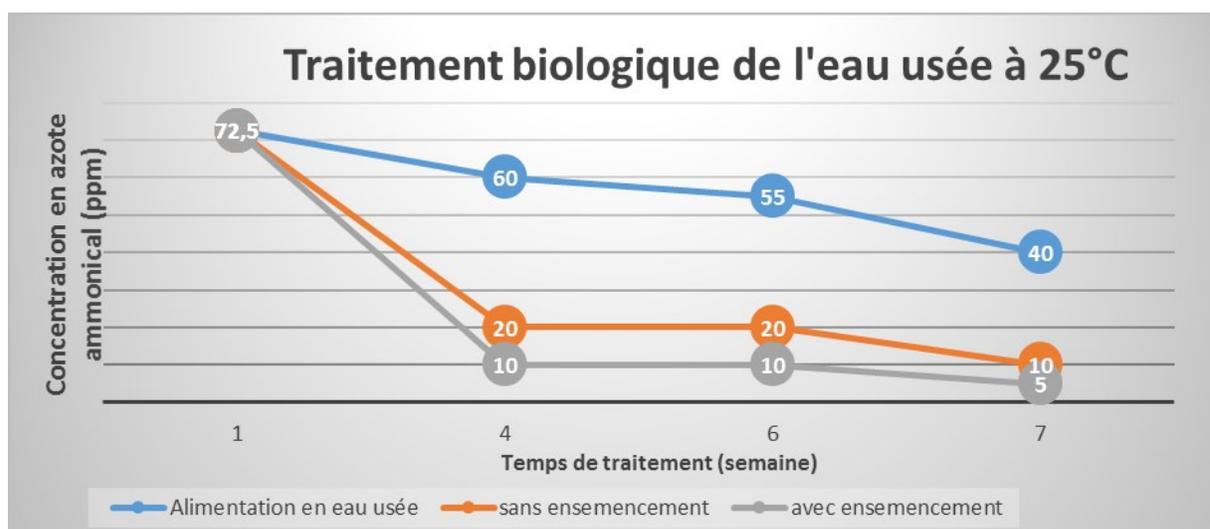
Vérifié par : Nicholas Berrouard

Date de la dernière révision : 10 novembre 2011

6.7 Essais des réacteurs biologiques sur de l'eau usée

Trois essais d'une durée de 7 à 8 semaines ont été réalisés sur les SBR mais, avec comme intrant, de l'eau usée provenant d'une municipalité voisine de Shawinigan. Le but était de voir si les réacteurs étaient en mesure de traiter un effluent moins chargé que le digestat afin de valider l'efficacité des réacteurs. Le résultat a démontré qu'il est possible de traiter l'azote dans ce type de réacteur maison, puisque nous avons été capables de réduire la charge jusqu'à plus de 99% dans certains essais. Il a même été possible de réduire la charge azotée de 70% à 4°C. Les trois graphiques suivants démontrent l'efficacité des réacteurs.

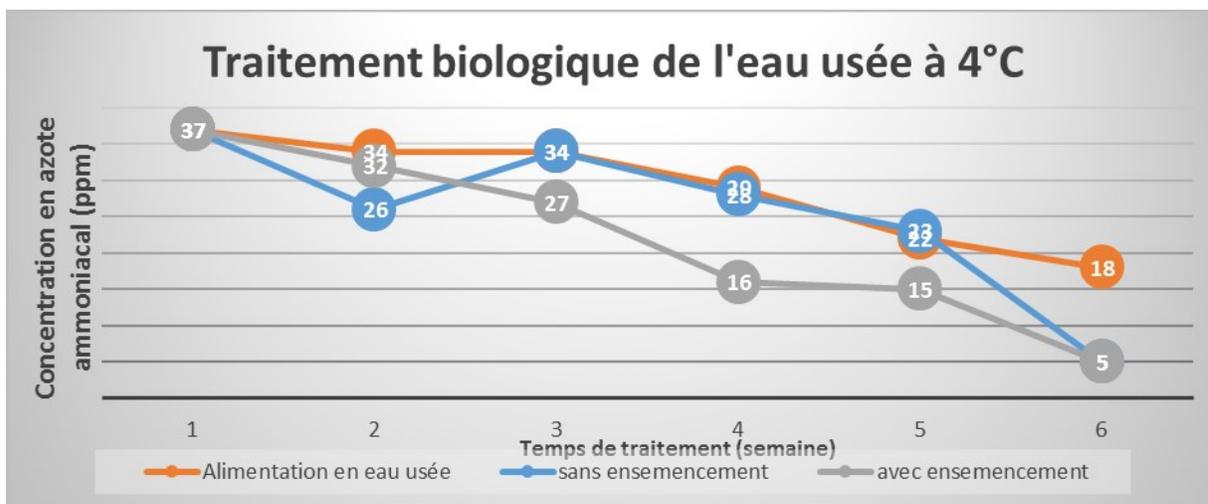
Essai 1 : octobre et novembre 2013



Conditions, essai 1

Ensemencement (7 jours) = 1x (1mg/L)
Débit d'aération = 0,5 L air/min/L réacteur
Débit d'alimentation = 4 ml/min
Débit d'alimentation /jour = 300 ml/jr
Temps de rétention aérobique = 2,7 jours
Temps de rétention anaérobique = 5,3 jours
Prétraitement = filtration 50 micron + coagulation/floculation

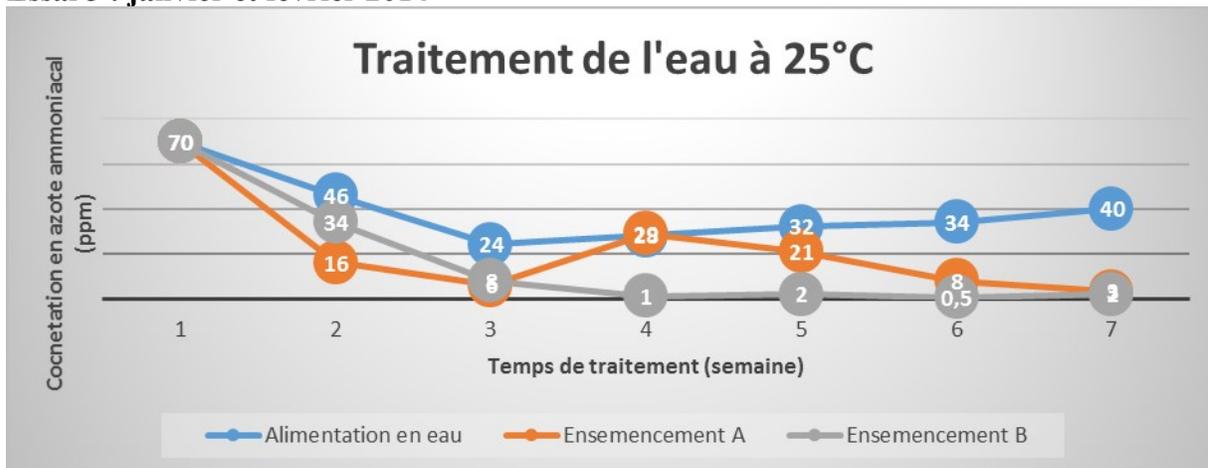
Essai 2 : novembre et décembre 2013



Conditions essai 2

Ensemencement (7 jours) = 10x (10 mg/L) pour l'eau usée
 Débit d'aération = 0,5 L air/min/L réacteur
 Débit d'alimentation = 4 ml/min
 Débit d'alimentation /jour = 300 ml/jr
 Temps de rétention aérobique = 2,7 jours
 Temps de rétention anaérobique = 5,3 jours
Prétraitement = filtration 50 microns + coagulation/floculation

Essai 3 : janvier et février 2014



Conditions essai 3

Ensemencement (7 jours) =	10 mg/L pour l'eau usée (A et B représentent deux consortiums bactériens)
Débit d'aération =	0,5 L air/min/L réacteur
Débit d'alimentation =	4 ml/min
Débit d'alimentation /jour =	300 ml/jr
Temps de rétention aérobie =	2,7 jours
Temps de rétention anaérobie =	5,3 jours
Prétraitement =	filtration 50 microns

Conclusion des essais

Dans l'essai 1, le traitement fut d'une durée de 7 semaines et démontra une stabilité à partir de la 4^e semaine. Le traitement a permis de traiter une eau avec une concentration initiale en azote ammoniacal comprise entre 40 et 60 ppm pour terminer avec une concentration de 5 ppm après 7 semaines. L'ensemencement 1x comme le fournisseur le propose sembla suffisant. Le témoin sans ensemencement montra la même cinétique de traitement, mais fut moins efficace. Ces résultats semblent dire que les bactéries indigènes sont capables de traiter l'eau dans des conditions optimales, mais que l'ajout de bactéries permet de réduire le temps de "Start-up". Le pH à l'entrée était de 7,2 et, à la sortie du traitement, était de 6,86 et de 7,89 pour le non ensemencé et l'ensemencé, respectivement. La DCO passa de 135 ppm à environ 60 dans les deux cas. Pour la DBO, elle passa de 65 à l'entrée à 13 ppm pour le non ensemencé et à 3 ppm pour l'ensemencé. On peut donc dire que l'ajout de bactéries permet de traiter l'eau plus efficacement dans les conditions du SBR.

Dans l'essai 2, on peut voir que le SBR ensemencé montre une courbe réactionnelle qui démontre que le traitement commencerait à partir de la 2^e semaine et permettrait de passer sous les 5 ppm d'azote ammoniacal après 7 semaines. Le graphique démontre que le SBR non ensemencé n'aurait pas ou pratiquement pas eu d'effet sur le traitement durant les 6 premières semaines et que la flore microbienne, dans les conditions idéales d'opération, aurait commencé à traiter l'azote à partir de la 7^e semaine. L'essai démontre donc que l'ajout de bactéries à 4°C semble avoir un effet positif sur le traitement en SBR.

Enfin, dans l'essai 3, nous avons comparé deux consortiums. Les résultats pour le consortium A, c'est-à-dire celui utilisé lors des autres essais et provenant d'une compagnie locale, sont similaires à ceux du premier essai. Dans les premières semaines, la cinétique sembla plus rapide pour le consortium A que pour le B. Par contre, le graphique tend à montrer que le consortium A plafonne entre 5 et 10 ppm d'azote ammoniacal, alors que le B est en mesure d'atteindre 1 ppm après 4 semaines. Au niveau de la DCO de l'eau usée, elle est initialement à près de 1000 ppm et ressort autour de 576 ppm pour le A et de 336 ppm pour le B. Le pH varia entre 7 et 7,5 pour les deux réacteurs.

6.8 Données brutes chimique

6.8.1 Données sur l'effet du pH, de la température et du débit lors d'essais de stripage

Essai	Paramètres	[NH3] en fonction du temps (h)							pH en fonction du temps						
		0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	4	5	6
1	pH1- T1- D1	1726	1716	1694	1607	1595	1529	1534	7,96	8,1	8,23	8,31	8,38	8,37	8,41
2	pH2- T1- D1	1733	1634	1554	1534	1486	1471	1433	9,58	9,61	9,64	9,65	9,65	9,65	9,67
3	pH1- T1- D2	1720	1727	1699	1683	1708	1721	1639	8,22	8,57	8,65	8,73	8,81	8,9	8,96
4	pH2- T1- D2	1721	1588	1454	1428	1374	1374	1374	9,48	12,29	12,19	12,16	12,15	12,15	12,2
5	pH1- T2- D1	1720	1699	1644	1615	1528	1461	1438	7,5	7,74	8,04	8,15	8,21	8,4	8,51
6	pH2- T2- D1	1614	1534	1454	1401	1361	1334	1294	9,53	10,06	10,22	10,13	10,13	10,08	10,06
7	pH1- T2- D2	1680	1701	1571	1474	1389	1301	1220	7,51	7,99	8,31	8,62	8,73	8,67	8,67
8	pH2- T2- D2	1600	1454	1401	1374	1268	1241	1214	9,51	9,7	9,63	9,54	9,54	9,56	9,65
Duplicata															
9	pH1- T1- D1	1706	1745	1742	1747	1696	1690	1680	7,97	8,17	8,3	8,4	8,48	8,52	8,52
10	pH2- T1- D1	1801	1840	1775	1823	1779	1708	1679	9,5	9,52	9,54	9,54	9,55	9,55	9,56
11	pH1- T1- D2	1809	1757	1713	1721	1677	1663	1659	8,08	8,41	8,64	8,74	8,83	8,91	8,96
12	pH2- T1- D2	1668	1534	1508	1428	1454	1401	1348	9,48	12,3	12,17	12,16	12,2	12,2	12,2
13	pH1- T2- D1	1701	1668	1684	1595	1581	1583	1471	7,59	7,78	8,05	8,2	8,23	8,37	8,37
14	pH2- T2- D1	1694	1641	1588	1454	1428	1401	1348	9,48	9,51	9,66	9,63	9,6	9,57	9,58
15	pH1- T2- D2	1683	1677	1574	1538	1436	1404	1112	7,5	7,98	8,26	8,58	8,69	8,62	8,67
16	pH2- T2- D2	1614	1441	1400	1241	1187	1134	1081	9,63	10,84	10,76	10,74	10,72	10,73	10,7

Les chiffres en jaune sont des données aberrantes qui ont été ajustées en prenant la valeur la plus plausible basée sur le duplicata ou, lorsqu'il s'agit d'un échantillon au temps 0, la valeur d'un autre réacteur qui a été utilisé le même jour est utilisée.

Moyenne des duplicatas

Essai	Paramètres	[NH3] en fonction du temps (h)							Rendement après 6 heures (%)
		0	1	2	3	4	5	6	
1	pH1- T1- D1	1716	1731	1718	1677	1646	1609	1607	6,3
2	pH2- T1- D1	1767	1737	1664	1679	1632	1589	1556	11,9
3	pH1- T1- D2	1765	1742	1706	1702	1693	1692	1649	6,5
4	pH2- T1- D2	1694	1561	1481	1428	1414	1388	1361	19,7
5	pH1- T2- D1	1711	1684	1664	1605	1554	1522	1455	15,0
6	pH2- T2- D1	1654	1588	1521	1428	1394	1368	1321	20,2
7	pH1- T2- D2	1682	1689	1573	1506	1412	1352	1166	30,7
8	pH2- T2- D2	1607	1448	1400	1308	1227	1187	1147	28,6

Bilan de masse

Bilan de masse NH3	[NH3] ppm en fonction du temps de stripage (heure)			
	0	2	4	6
Digestat 1	2523	2289	1724	1198
Digestat 2	2523	2209	1879	1264
Moyenne duplicata	2523	2249	1801,5	1231
Condensat 1	0	0	0	0
Condensat 2	0	0	0	0
Moyenne duplicata	0	0	0	0
Eau1	0	567	1702	2601
Eau 2	0	606	1760	2523
Moyenne duplicata	0	587	1731	2562

6.8.2 Données sur la phase d'optimisation

Analyse du digestat avant et après stripage

	DCO	DBO	Phosphore tot	Potassium	pH	Conductivité	Température	Solides totaux	Solides volatils totaux
	ppm	ppm	ppm	ppm		µS/m	°C	%	%
Digestat avant (1) et (2)	51700	3200	490	4262	8,1	21610	60	5,0	55,6
Digestat après (1)	54200	3500	482	4324	9,5	16820	60	5,1	56,8
Digestat après (2)	51900	3500			9,4	16810	60	5,1	56,6
Moyenne (1) et (2)	53050	3500			9,4	16815	60	5,1	56,7

Essais de stripage optimisé

ESSAI sans ajustement de pH	[NH3] ppm en fonction du temps de stripage							pH non ajusté des essais							
	0	2	4	6	8	10	12	0	2	4	6	8	10	12	12,5
Digestat 1	3115	1830	1035	550	393	321	245	8,11	9,52	9,6	9,51	9,51	9,47	9,43	/
Digestat 2	3103	1724	991	634	426	337	298	8,09	9,38	9,59	9,53	9,53	9,5	9,48	/
Digestat moyenne	3109	1777	1013	592	409,5	329	271,5	pH	8,10	9,45	9,60	9,52	9,52	9,49	9,46
% retrait	0%	43%	67%	81%	87%	89%	91%								

6.9 Données brutes biologiques

6.9.1 Essais en lot

Résultats - lot (1er essai)													
Nitrification	Température pièce						10°C						DATE
	Consortium	Temps (h)	pH	[NH4] /dil	[NO2] / dil	[NO3] / dil	T°C	Temps (h)	pH	[NH4] /dil	[NO2] / dil	[NO3] / dil	
Blanc	24	8,5	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	9,05	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10,7	01-mars-13
	96	8,77	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	9,03	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,88	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	9,05	/	/	/	9,8	07-mars-13
	240	9,01	1200 / 1000x	/	/	24	240	9,5	1200 / 1000x	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,47	1400 / 1000x	/	1250 / 100	25	312	9,01	1200 / 1000x	/	1000 / 100	9,5	14-mars-13
	480	9,085	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	480	9,24	1200 / 1000x	250 / 250	250 / 250	10	21-mars-13
Bactéries maison (1x)	24	8,48	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	8,85	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10,7	01-mars-13
	96	8,82	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	8,91	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,93	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	9,02	/	/	/	9,8	07-mars-13
	240	/	/	/	/	24	240	/	/	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,45	1400 / 1000x	/	/	25	312	8,74	1200 / 1000x	/	/	9,5	14-mars-13
	480	9,15	/	/	/	25	480	9,28	/	/	/	10	21-mars-13
Bactéries maison (10x)	24	8,43	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	8,92	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10,7	01-mars-13
	96	8,63	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	8,93	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,76	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	8,995	/	/	/	9,8	07-mars-13
	240	/	/	/	/	24	240	/	/	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,28	1200 / 1000x	/	/	25	312	8,84	1200 / 1000x	/	/	9,5	14-mars-13
	480	9,13	/	/	/	25	480	9,17	/	/	/	10	21-mars-13
Bactéries maison (1000x)	24	8,76	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	8,89	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10,7	01-mars-13
	96	8,86	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	8,9	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,91	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	8,91	1400 / 1000x	/	/	9,8	07-mars-13
	240	9,06	1200 / 1000x	/	/	24	240	9,28	1200 / 1000x	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,42	1200 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	312	8,68	1200 / 1000x	/	/	9,5	14-mars-13
	480	8,88	1200 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	480	9,37	1200 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10	21-mars-13
Nitrification	Température pièce						10°C						DATE
Consortium	Temps (h)	pH	[NH4]	[NO2]	[NO3]	T°C	Temps (h)	pH	[NH4]	[NO2]	[NO3]	T°C	
Bactérie A (1x)	24	8,48	2000	0	0	25	24	8,73	2000 / 1000x	0	0	10,7	01-mars-13
	96	8,65	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	8,65	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,86	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	8,78	/	/	/	9,8	07-mars-13
	240	/	/	/	/	24	240	/	/	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,44	1200 / 1000x	/	/	25	312	8,83	1200 / 1000x	/	1000 / 100	9,5	14-mars-13
	480	9,11	/	/	/	25	480	9,14	/	/	/	10	21-mars-13
Bactérie A (10x)	24	8,48	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	8,98	2000 / 1000x	0	0	10,7	01-mars-13
	96	8,52	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	8,78	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,79	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	8,948	/	/	/	9,8	07-mars-13
	240	/	/	/	/	24	240	/	/	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,34	1200 / 1000x	/	/	25	312	8,8	/	/	/	9,5	14-mars-13
	480	9,07	/	/	/	25	480	9,3	/	/	/	10	21-mars-13
Bactérie A (1000x)	24	8,39	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	24	9,06	2000 / 1000x	0	0	10,7	01-mars-13
	96	8,58	2000 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	96	9,04	/	/	/	9,8	04-mars-13
	168	8,74	1400 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	168	8,69	1400 / 1000x	/	700	9,8	07-mars-13
	240	8,81	1200 / 1000x	/	700	24	240	8,97	1200 / 1000x	/	/	11,2	11-mars-13
	312	8,24	1200 / 1000x	/	1250 / 500	25	312	8,85	1200 / 1000x	/	1250 / 500	9,5	14-mars-13
	480	8,99	1200 / 1000x	0 / 250	0 / 250	25	480	9,24	1200 / 1000x	0 / 250	0 / 250	10	21-mars-13

Les bactéries maison sont, dans le mémoire, représentées sous le nom bactérie B et proviennent du CNETE.

Résultats : lot (2e essai)									
Essais	Temps (h)	[NH4]	dilution	[NO2]	dilution	[NO3]	dilution	pH	température (°C)
initial	0	2000	Kejdahl					traité = 8,70 frais=7,10	25
Blanc	24	2200	1000	>250	250	>250	250	8,5	26,4
	96	2200	1000	>250	250	>250	250	8,62	26,2
	120	2000	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,57	28,6
	168	1200	1000					8,64	28
	240	1200	1000					8,57	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,74	29
Bactérie A (10x)	24	2000	1000	>250	250	>250	250	8,5	26,4
	96	2000	1000	>250	250	>250	250	8,63	26,2
	120	1900	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,63	28,6
	168	1200	1000					6,6	28
	240	1200	1000					8,69	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,72	29
Blanc	24	2000	1000	>250	250	>250	250	8,47	26,4
	96	1800	1000	>250	250	>250	250	8,6	26,2
	120	1900	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,59	28,6
	168	1200	1000					8,7	28
	240	1200	1000					8,66	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,72	29
Bactérie A (10x)	24	1900	1000	>250	250	>250	250	8,41	26,4
	96	1900	1000	>250	250	>250	250	8,58	26,2
	120	1600	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,55	28,6
	168	1200	1000					8,68	28
	240	1200	1000					8,65	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,67	29
Blanc	24	2400	1000	>250	250	>250	250	8,44	26,4
	96	2200	1000	>250	250	>250	250	8,67	26,2
	120	1800	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,68	28,6
	168	1400	1000					8,8	28
	240	1200	1000					8,59	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,71	29
Bactérie A (10x)	24	2400	1000	>250	250	>250	250	8,37	26,4
	96	2000	1000	>250	250	>250	250	8,64	26,2
	120	1600	1000	>100	100	>100	100		
	144	1600	1000					8,63	28,6
	168	1400	1000					8,76	28
	240	1200	1000					8,73	28,9
	312	1200	1000	>250	250	>250	250	8,73	29

6.9.2 Essai en continu

Essai 1

Bioréacteurs - Intrants		Semaine	Semaine	Semaine	Semaine	Semaine	Semaine
Digestat conditionné (DC)		1	2	4	6	7	8
	pH	7,35	7,27	7,78	7,48	8,04	7,87
	Conduc. (uS/cm)	20250	19030	18300	20710	21450	21870
	DBO (ppm)	931,3	/	1100	855		1350
	DCO (ppm)	7483	6940	9420	18800		32000
	Azote tot (ppm)	1730	1649	1750	1790		2920
	Azote amo. (ppm)	1544	1495	1540	1490	1530	1770
	%TS	1,21	1,11	1,21	2,125		3,049
	%VS des TS	35,00%	29,00%	38,00%	51,11%		57,46%

Bioréacteurs - Effluent		Semaine	Semaine	Semaine	Semaine
Sans ensemencement (ESE)		4	6	7	8
	pH	9,02	8,85	8,74	8,83
	Conduc. (uS/cm)	15250	18990	17620	17220
	DBO (ppm)	80	135		95
	DCO (ppm)	4900	8940		8140
	Azote tot (ppm)	1150	1550		1280
	Azote amo. (ppm)	1070	1260	1040	1150
	%TS	1,08%	1,26%		1,13%
	%VS	26,50%	38,45%		34,69%
Avec ensemencement (EAE)	pH	9	8,51	8,54	8,63
	Conduc. (uS/cm)	15970	17710	17680	17490
	DBO (ppm)	110	85		95
	DCO (ppm)	5140	8160		8160
	Azote tot (ppm)	1270	1090		1260
	Azote amo. (ppm)	1200	780	950	980
	%TS	1,08%	1,32%		1,17%
	%VS	30,30%	37,34%		36,58%

Essai 2

Semaine	Échantillon	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DCO (mg/L)	DBO5 (mgO ₂ /L)	NTK (g/L)	N ammoniacal (g/L)	Solides totaux (%)	Cendres (g/L)
1	DC	7,36	19770	4880	750		1,3217	0,98	6,63
	ESE								
	EAE								
2	DC	8,22	27560	30850	1850		2,1316	2,765	
	ESE	8,82	18810	10300			1,1598		
	EAE	8,63	19720	8860			1,3303		
3	DC	6,4	17050				1,173		
	ESE	8,81	18870				1,149		
	EAE	8,58	20590				1,426		
4	DC	7,03	14850				1470		
	ESE	7,97	14240				0,538		
	EAE	8,3	15350				0,946		
5	D	7,95	18980				1,476		
	ESE	8,22	13970				0,672		
	EAE	8,34	13980				0,833		
6	DC					1,354	1,25		
	ESE					0,066	0,718		
	EAE					1,142	0,878		
7	DC	7,6	17320	5600		1,843	1,476	2,73	14,62
	ESE	8,16	13480	11300		0,759	0,655	1,87	13,8
	EAE	8,24	13550	4400		0,859	0,69	1,98	12,93

En jaune, on retrouve une valeur aberrante qui a été remplacée par la moyenne de l'intrant sur la durée de l'essai.

En gris, on retrouve des échantillons qui n'ont pas été analysés par manque de nécessité ou par manque de temps.

Essai 3

Semaine	Échantillon	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DCO (mg/L)	DBO5 (mgO ₂ /L)	NTK (g/L)	N ammoniacal (g/L)	Solides totaux (g/L)	Cendres (g/L)
1	DC	7,68	22680	31840	3510	2,760	1,70	30,79	11,99
	ESE								
	EAE								
2	DC	8,08	19720				3,600		
	ESE	8,49	21000				1,898		
	EAE	8,79	20420				1,727		
3	DC	6,91				3,12	1,696	81,17	31,27
	ESE	9,11		32500	1183,00	2,55	1,37	64,38	29,82
	EAE	8,83		27150	560,00	2,27	1,13	52,61	
4	DC	8,07	21520				1,870		
	ESE	8,87	19910				1,510		
	EAE	9,03	18850				1,320		
5	DC	8,02	19230	63050		3,198	1,837	41,77	13,97
	ESE	8,36	21910	27450		2,715	1,837	27,7	12,4
	EAE	8,49	21000	31100		2,546	1,627	27,15	12,23
6	DC	7,98	20240				2,190		
	ESE	8,23	19620				1,651		
	EAE	8,45	19050				1,457		
7	DC	7,9					2,041		
	ESE	8,22					1,67		
	EAE	8,38					1,593		

6.10 Données, bilan économique

Utilisation de : $Q=M \cdot C_p \cdot \Delta T$ et $W=(Aire/RSI) \cdot \Delta T$

*** volume stripage = 1017 m³, hauteur 9 m, largeur 6 m, isolation = 0,045 W/m²°C***

Détails	Produits	Prix unitaire	Besoins	Quantité	Prix final
Coagulation/floculation	Coagulant	0,7\$/L	1% v/v	10 m ³	7 000,00 \$
	Floculant	6,5\$/kg	0,4% m/m	0,4 tonne	2 600,00 \$
Chauffage biologique	Chaleur	0,07\$/kWh	8000 m ³ à 25°C	n/a	- \$
Chauffage chimique	Chaleur	0,07\$/kWh	1000 m ³ à 70°C	44 539 kWh	3 117,73 \$
Aération biologique (Europe Environnement)	Air (6 psig)	0,07\$/kWh	21 060 m ³ d'air/hr (130 kW)	3120 kWh	218,40 \$
Aération Chimique (Europe Environnement)	Air (12 psig)	0,07\$/kWh	30 000 m ³ d'air/hr (260 kW)	1560 kWh	109,20 \$
Traitement de l'air	Acide sulfurique	0,26 \$/kg	3,9 kg de sulfate/kg NH3 retiré	5,27 tonnes	1 370,20 \$
Revenu engrais biologique	Sulfate d'ammonium	50\$/tonne (solution 38%)	n/a	17,42 tonnes	871,00 \$
NH3 retiré par jour	NH3	n/a	90% de la charge	1,35 tonne	n/a

7.0 Bibliographie

- Adler, E. (2012). *Vade-mecum des Traitements Mécano-Biologiques des Déchets Ménagers*, 1ère édition. ASTEE, France, 252 p.
- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S. et Janssen, R. (2008). *Biogas Handbook*. Université du Danemark du Sud, Esbjerg, Danemark, 1-126 p.
- APESA (2007). *Méthanisation et production de biogaz (État de l'art)*. APESA, France, 1-37 p.
- Bakx, T., Membrez, Y., Mottet, A., Joss, A. et Boehler, M. (2009). *État de l'art des méthodes (rentables) pour l'élimination, la concentration ou la transformation de l'azote pour les installations de biogaz agricoles de taille petite/moyenne* (Rapport final). Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication DETEC, Berne, Suisse, 1-93 p.
- Baquerizo, G., Maestre, J. P., Sakuma, T., Deshusses, M. A., Gamisans, X., Gabriel, D. et Lafuente, J. (2005). A detailed model of a biofilter for ammonia removal: Model parameters analysis and model validation. *Chemical Engineering Journal*, volume 113, numéro 2-3, p. 205-214.
- Barber, W. P. et Stuckey, D. C. (2000a). Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 1, denitrification. *Water research*, volume 34, numéro 9, p. 2413-2422.
- Barber, W. P. et Stuckey, D. C. (2000b). Nitrogen removal in a modified anaerobic baffled reactor (ABR): 2, nitrification. *Water research*, volume 34, numéro 9, p. 2423-2432.
- Chen, Y., Cheng, J. J. et Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, volume 99, numéro 10, p. 4044-4064.
- Chiumenti, R., Chiumenti, A. et Da Borso, F. (2010). *Digestate treatment by means of full scale membrane system : an innovative method for managing surplus nitrogen and for valorising farm effluents* (Rapport final). Ramiran, Udine, Italy, 1-4 p.

- Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, G., Chamy, R., Vergara, C. et Jeison, D. (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, volume 40, numéro 5, p. 1715-1719.
- Colsen (2014) AMFER® Removal of ammonia from digestate & waste water. <http://www.colsen.nl/csn-prod&serv/en/amfer-en-flyer.pdf>. (page consultée le 2 octobre 2014).
- Europe Environnement. (2014) Solutions RECOV'AMMONIA: Valorisation de vos effluents ammoniacués. http://www.europe-environnement.com/gdc/_FRANCAIS/DOCUMENTATIONS/BROCHURES/Depliant%20RECOVAMMONIA_FR.pdf (page consultée le 2 octobre 2014).
- Fluidyne Corporation (2014) The experienced leader in sequencing batch reactor technology. http://www.apsalesllc.com/New_E_Brochure.pdf (page consultée le 2 octobre 2014).
- Guštin, S. et Marinšek-Logar, R. (2011). Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, volume 89, numéro 1, p. 61-66.
- Halling-Sorensen, B. et Jorgensen, S.E. (1993). The removal of nitrogen compounds from wastewater. *Studies in Environmental Science* 54, Elsevier, Amsterdam, Pays-bas, p. 1-443
- Hellin, H. (2015) Intensive rearing of sea-bass (*dicentrarchus labrax*) and gilthead sea-bream (*Sparus aurata*) in raceways. <http://www.fao.org/docrep/field/007/af012e/AF012E02.htm> (page consultée le 31 janvier 2015).
- Lackner, S., Gilbert, E.M., Vlaeminck, S.E., Joss, A., Horn, H. et Van Loosdrecht, M.C.M. (2014) Full-scale partial nitrification/anammox experiences - An application survey. *Water research*. Volume 55, p. 292-303.

- Lei, X., Sugiura, N., Feng, C. et Maekawa, T. (2007). Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials*, volume 145, numéro 3, p. 391-397.
- MDDELCC. (2011). Lignes directrices pour l'encadrement des activités de biométhanisation (Rapport Final). Québec, 1-65 p.
- MDDELCC. (2012a). Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes (Rapport Final). Québec, 1-170 p.
- MDDELCC. (2012b). Programme de traitement des matières organiques par biométhanisation et compostage (PHASE II) (Rapport Final). Québec, 1-23 p.
- Metcalf & Eddy (2002) Wastewater Engineering: Treatment and reuse. 4e édition, McGraw-Hill, New York, 1-1819 p.
- Monnet, F. (2003). *An introduction to anaerobic digestion of organic wastes* (Rapport Final). Remade Scotland, Écosse, 1-48 p.
- Moya, J., Huiliñir, C., Peredo, K., Aspé, E. et Roeckel, M. (2012). Modeling of simultaneous denitrification – Anaerobic digestion – Organic matter aerobic oxidation and nitrification in an anoxic–anaerobic–aerobic compact filter reactor. *Journal of Biotechnology*, volume 160, numéro 3–4, p. 176-188.
- Nelson, M. C., Morrison, M., Schanbacher, F. et Yu, Z. (2012). Shifts in microbial community structure of granular and liquid biomass in response to changes to infeed and digester design in anaerobic digesters receiving food-processing wastes. *Bioresource Technology*, volume 107, numéro 0, p. 135-143.
- Nordberg, Å., Jarvis, Å., Stenberg, B., Mathisen, B. et Svensson, B. H. (2007). Anaerobic digestion of alfalfa silage with recirculation of process liquid. *Bioresource Technology*, volume 98, numéro 1, p. 104-111.

- Obaja, D., Macé, S., Costa, J., Sans, C. et Mata-Alvarez, J. (2003). Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, volume 87, numéro 1, p. 103-111.
- Parsons Corporation (2008). *Emerging technologies for wastewater treatment and In-plant wet weather management*. Environmental protection agency, Fairfax, Unites States, p.1-190
- Ruiz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G. et Chamy, R. (2006). Nitrification–denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. *Bioresource Technology*, volume 97, numéro 2, p. 330-335.
- Scaglione, D., Tornotti, G., Teli, A., Lorenzoni, L., Ficara, E., Canziani, R. et Malpei, F. (2013) Nitrification denitrification via nitrite in a pilot-scale SBR treating the liquid fraction of co-digested piggery/poultry manure and agro-wastes. *Chemical Engineering Journal*, volume 228, p. 935-943.
- Smet, E., Debruyne, J., Deckx, J. et Deboosere, S. (2003) Manure treatment according to the Trevi Concept. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*. Volume 68, p. 125-131.
- Song, Y., Qiu, G., Yuan, P., Cui, X., Peng, J., Zeng, P., Duan, L., Xiang, L. et Qian, F. (2011). Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. *Journal of Hazardous Materials*, volume 190, numéro 1-3, p. 140-149.
- Terada, A., Hibiya, K., Nagai, J., Tsuneda, S. et Hirata, A. (2003). Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, volume 95, numéro 2, p. 170-178.

- Veolia Water (2014). ANITA™Mox Solution for high strength ammonia streams, Anammox process. <http://www.krugerusa.com/krugerusa/ressources/documents/1/25330,ANITAMoxBrochure.pdf>. (page consultée le 2 octobre 2014).
- Verstraete, W. et Philips, S. (1998) Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, volume 102, p. 717-726.
- Waeger, F., Delhaye, T. et Fuchs, W. (2010). The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Separation and Purification Technology*, volume 73, numéro 2, p. 271-278.
- Walker, M., Iyer, K., Heaven, S. et Banks, C. J. (2011). Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. *Chemical Engineering Journal*, volume 178, numéro 0, p. 138-145.
- Wang, J., Peng, Y., Wang, S. et Gao, Y. (2008). Nitrogen Removal by Simultaneous Nitrification and Denitrification via Nitrite in a Sequence Hybrid Biological Reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, volume 16, numéro 5, p. 778-784.
- Willis, J., Stone, L., Durden, K., Beecher, N., Hemenway, C. et Greenwood, R. (2012). *Barriers to biogas use for renewable energy* (Rapport final). WERF, États-Unis, 1-156 p.
- Yamagiwa, K., Yoshida, M., Ito, A. et Ohkawa, A. (1998). A new oxygen supply method for simultaneous organic carbon removal and nitrification by a one-stage biofilm process. *Water Science and Technology*, volume 37, numéro 4-5, p. 117-124.
- Young, M. N., Krajmalnik-Brown, R., Liu, W., Doyle, M. L. et Rittmann, B. E. (2013). The role of anaerobic sludge recycle in improving anaerobic digester performance. *Bioresource Technology*, volume 128, numéro 0, p. 731-737.

Zhang, L., Lee, Y-W. et Jahng, D. (2011). Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, volume 199, numéro 200, p.36-42.

Zhu, G., Peng, Y., Wu, S., Wang, S. et Xu S. (2007). Simultaneous nitrification and denitrification in step feeding biological nitrogen removal process. *Journal of Environmental Sciences*, volume 19, numéro 9, p. 1043-1048.

