

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et
de génie biotechnologique

OXYDATION BIOLOGIQUE DU SULFURE
D'HYDROGÈNE DANS UN BIORÉACTEUR DE
DIGESTION ANAÉROBIE PSYCHROPHILE SOUMIS À
DES CONDITIONS MICRO-AÉROBIES

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

Steve BOIVIN

Jury : Nicolas ABATZOGLOU (directeur)
Daniel MASSÉ
Bernard MARCOS

Sherbrooke (Québec) Canada

Janvier 2010

iv - 2120



**Library and Archives
Canada**

**Published Heritage
Branch**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque et
Archives Canada**

**Direction du
Patrimoine de l'édition**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-83736-8**

**Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-83736-8**

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Résumé

Cette étude porte sur l'évaluation de la performance d'un procédé biologique visant à réduire la concentration en sulfure d'hydrogène (H_2S) présent dans le biogaz. De l'air est injecté dans la phase gazeuse d'un bioréacteur de digestion anaérobie (ratio volumique air/biogaz=1/20) de telle sorte à assurer à la surface du liquide, une zone en micro-aérobie. Cette recherche s'intéresse spécifiquement aux boues anaérobies psychrophiles ($25^{\circ}C$), acclimatées à du lisier bovin ou porcin. Une première expérience vise à évaluer le potentiel de biotransformation des boues non alimentées en lisier et soumises à une charge connue en H_2S (entre 0,68 et 2,19 $mg H_2S L^{-1} boues h^{-1}$) injectée dans la phase liquide à la base du bioréacteur. Un taux maximal de biotransformation de 1,27 $mg H_2S L^{-1} boues h^{-1}$ a été obtenu pour un taux de réduction du H_2S de 96,9%, une capacité 6,7 fois supérieure au taux maximal obtenu pour un bioréacteur alimenté avec du lisier bovin (0,19 $mg H_2S L^{-1} boues h^{-1}$). Une deuxième expérience consiste à évaluer l'impact d'un tel procédé sur le rendement en méthane et la stabilité d'un bioréacteur en opération. Deux bioréacteurs psychrophiles sont opérés en mode semi-batch et alimentés de manière identique avec du lisier bovin. Un seul des deux bioréacteurs est opéré en micro-aérobie. Ce bioréacteur a présenté des concentrations en H_2S indétectables (<50 ppm), sauf les journées où le ratio volumique air/biogaz était entre 0 et 0,056. Des concentrations variant entre 0 et 3500 ppm étaient mesurées dans l'effluent gazeux du bioréacteur sans injection d'air. Le bioréacteur en micro-aérobie a présenté un rendement spécifique en méthane 6,5% plus faible que le bioréacteur témoin, mais cet écart a diminué jusqu'à 0,87% pour les 4 derniers cycles de l'expérience durant lesquels le débit d'air a été réduit et maintenu à 4 ml/min.

Mots-clés : digestion anaérobie psychrophile, biogaz, sulfure d'hydrogène, micro-aérobie, biofiltration

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, M. Nicolas Abatzoglou, un être pour qui j'ai une grande admiration et qui m'a servi de modèle tout au long de mon cheminement académique à l'Université de Sherbrooke.

Je voudrais aussi remercier M. Daniel Massé, pour la confiance qu'il m'a portée dans ma capacité à mener à bien cette recherche.

Je remercie chaleureusement M. Richard Royer, pour le support qu'il m'a offert tout au long de cette aventure.

Table des matières

1.0	INTRODUCTION	1
1.1	Mise en Contexte.....	1
1.2	Problématique	2
1.3	Description du projet de recherche.....	4
1.4	Plan du document.....	6
2.0	THÉORIE	7
2.1	La digestion anaérobie	7
2.1.1	Description du processus biologique	7
2.1.2	La technologie de digestion anaérobie psychrophile.....	8
2.2	Le processus de formation du H ₂ S.....	9
2.2.1	La provenance du soufre.....	9
2.2.2	Processus de formation du H ₂ S pendant la digestion anaérobie	10
3.0	LE TRAITEMENT DU H ₂ S	11
3.1	Les méthodes physico-chimiques.....	11
3.1.1	Contrôle à la source	11
3.1.2	Le procédé de Claus	11
3.1.3	Réactions d'absorption par des solutions aqueuses	12
3.1.4	Adsorption chimique du H ₂ S sur des medias solides	13
3.2	Les méthodes biologiques	14
4	L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU H ₂ S.....	19
4.1	Description du procédé	19
4.2	Revue de la littérature.....	20
4.3	Justification du choix de ce procédé	21
5.0	EXPÉRIMENTATION.....	23
5.1	Boues de DA soumises à des charges connues en O ₂ et en H ₂ S.....	23
5.1.1	Description de l'expérience	23
5.1.2	Analyses	24
5.2	Bioréacteurs de DA alimentés avec du lisier bovin	24
5.2.1	Description de l'expérience	24
5.2.2	Analyses	25

6.0	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	26
6.1	Boues de DA soumises à une charge connue en H ₂ S.....	26
6.1.1	Résumé de la phase expérimentale préliminaire	26
6.1.2	Phase expérimentale principale	27
6.2	Bioréacteur de DA alimenté avec du lisier bovin	34
6.2.1	Analyse des performances des bioréacteurs avec et sans injection d'air	34
6.2.2	Composition de l'effluent gazeux et débit d'air appliqué	38
7.0	CONCLUSION	43
7.1	Sommaire des résultats	43
7.1.1	Boues de DA non alimentées en lisier.....	43
7.1.2	Boues de DA alimentées en lisier.....	44
7.2	Contribution	45
7.3	Travaux futurs.....	45

Liste des tableaux

Tableau 6.1 Bilan sur les solides et sur le soufre récupérés dans le bioréacteur	33
Tableau 6.2 Paramètres de performance des bioréacteurs.....	36

Liste des figures

Figure 2.1 Le processus biologique de la digestion anaérobie.....	7
Figure 5.1 Schéma du montage expérimental.....	23
Figure 6.1 Taux de variation du débit	27
Figure 6.2 Impact de la production résiduelle de biogaz	28
Figure 6.3 Composition de l'effluent gazeux ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$)	29
Figure 6.4 Concentration en N_2 et en O_2 dans l'effluent.....	30
Figure 6.5 Taux de transformation du H_2S	32
Figure 6.6 Taux de réduction du H_2S	32
Figure 6.7 Rendement spécifique en CH_4 pour chaque cycle.....	35
Figure 6.8 Écart entre les rendements spécifiques en CH_4 (BR30-BR31).....	36
Figure 6.9 Concentration en AGV au 4 ^e jour du cycle.....	37
Figure 6.10 Concentration en AGV à la fin du cycle	38
Figure 6.11 Concentration en H_2S dans l'effluent gazeux.....	39
Figure 6.12 Concentration en H_2S en fonction de l'apport en air.....	39
Figure 6.13 Charge maximale en H_2S par cycle (BR30).....	40
Figure 6.14 Ratio CH_4/CO_2 comparé des BR30 et BR31.....	41
Figure 6.15 Concentration en O_2 et en N_2 dans l'effluent.....	42

1.0 INTRODUCTION

1.1 Mise en Contexte

La réalisation d'une agriculture durable est un défi immense qui impose l'innovation technologique. Le monde agricole subit actuellement une forte pression afin d'améliorer son bilan environnemental. Les entreprises agricoles se retrouvent dans une position difficile, à devoir choisir des technologies respectueuses de l'environnement, mais qui n'apportent pas nécessairement davantage de revenus.

Plus particulièrement, la production animale a fait l'objet de vives critiques dans les dernières années, tant de la part du public, que des environnementalistes. On dénonce les odeurs émises lors de la gestion du lisier, la contamination des nappes phréatiques par des pathogènes, les émissions de gaz à effet de serre, etc. Au Québec, un déséquilibre entre la production animale et la capacité des terres agricoles à recevoir le lisier qui en découle, a créé une problématique majeure au niveau de l'accumulation du phosphore dans les plans d'eau. Le phénomène d'eutrophisation des lacs et des rivières, ainsi que la prolifération des cyanobactéries sont en lien avec l'épandage du lisier. Pourtant, à certains égards, l'utilisation du lisier animal demeure souhaitable en opposition aux fertilisants chimiques, dont la fabrication est une source de pollution et requiert une grande quantité d'énergie fossile. Le développement des technologies de traitement des lisiers découle de cette réalité.

La digestion anaérobie (DA) est au cœur de la présente recherche et représente une des solutions existantes de traitement des lisiers. Cette technologie encore peu présente au Québec, permet d'améliorer à plusieurs égards le bilan environnemental d'une ferme. Ce procédé diminue les émissions de gaz à effet de serre de la ferme, réduit de manière importante les odeurs émises lors de l'épandage du lisier et détruit les micro-organismes pathogènes qu'il contient. De plus, la digestion anaérobie apporte une solution à la problématique du phosphore et facilite sa séparation du lisier. Ainsi, il est possible de concentrer ce nutriment problématique dans la fraction solide de l'effluent et ainsi mieux balancer la valeur nutritive de la fraction liquide en fonction des besoins des plantes. Le lisier traité par digestion anaérobie est un fertilisant de haute qualité, dont les nutriments ont été transformés par le

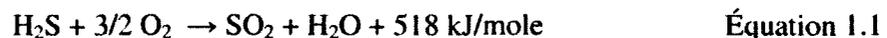
processus de fermentation sous la forme minéralisée, c'est-à-dire, sous une forme facilement assimilable par les plantes.

D'autre part, l'installation d'un système de DA sur les fermes pourrait s'avérer être une partie de la solution au problème majeur qu'est la gestion des matières résiduelles putrescibles. En effet, le système de DA peut inclure une capacité supplémentaire de traitement pour recevoir des matières organiques en provenance du milieu municipal, agro-alimentaire ou industriel. L'agriculteur reçoit une compensation financière pour valoriser ces matières résiduelles tout en bénéficiant de leur valeur fertilisante.

Finalement, un avantage important que présente ce mode de traitement du lisier est la production d'une grande quantité d'énergie verte. Le résultat de la fermentation, le biogaz, contient généralement entre 50 et 70% de méthane et peut être utilisé comme combustible au même titre que le gaz naturel, dans des équipements de combustion comme une chaudière ou un moteur à combustion interne. Par contre, un point important qui complique la valorisation du biogaz est sa forte teneur en sulfure d'hydrogène (H₂S).

1.2 Problématique

Le H₂S est le résultat de la fermentation des composés soufrés présents dans de nombreuses matières organiques. On le retrouve dans le biogaz à des concentrations variables (0 à 1% v/v) selon la nature du substrat digéré. Ceci engendre plusieurs problèmes quant à son utilisation dans un équipement de valorisation. Tel qu'exprimé par les équations 1.1 et 1.2, la combustion du H₂S produit le dioxyde de soufre (SO₂) qui lui-même, une fois oxydé, produit le trioxyde de soufre (SO₃). Ce dernier composé réagit chimiquement avec l'eau pour former de l'acide sulfurique, un acide fort qui donne un potentiel corrosif aux gaz de combustion du biogaz (équation 1.3). [Laursen et Karavanov, 2006]



Ainsi, la présence du H₂S et de la vapeur d'eau dans le biogaz provoque l'usure prématurée des équipements de combustion et aussi altère les structures métalliques qui entourent le système de digestion anaérobie. Plusieurs métaux comme le cuivre, le laiton, l'acier carbone et le bronze sont corrodés par le H₂S et les produits de sa combustion. Une attention particulière doit être apportée aux installations électriques ainsi qu'aux équipements électroniques qui contiendraient certains de ces métaux et dont le fonctionnement pourrait être altéré par la présence de H₂S ou de SO₂ dans l'air ambiant.

Dans le cas de l'opération d'une chaudière, il est suggéré d'éviter des concentrations en H₂S dans le biogaz supérieures à 1000 ppmv pour prolonger la durée de vie de l'équipement. De plus, il faut maintenir les gaz de combustion à une température supérieure à 150°C pour ne pas que l'acide sulfurique n'atteigne son point de condensation. Ces critères d'opération découlent de l'analyse de la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'acide sulfurique. [Van Haren et Felming, 2005]

Dans le cas d'un moteur à combustion interne (cogénération), le H₂S en réagissant avec l'eau s'attaquera aux pistons et aux cylindres. La concentration en H₂S recommandée sera influencée par plusieurs facteurs tels que l'humidité du biogaz, les matériaux du moteur, la température d'opération du moteur, la qualité de l'huile de lubrification utilisée et la fréquence de remplacement de cette huile. Du moins, la concentration en H₂S ne devrait pas excéder 500 ppm pour limiter les dégâts sur les parties internes de l'équipement [Van Haren et Fleming, 2005]. La fréquence des changements d'huile aura un impact majeur sur la durée de vie d'une unité de cogénération et sur la viabilité économique de l'installation.

Le biogaz produit suite à la digestion anaérobie du lisier bovin ou porcin offre normalement des concentrations en H₂S qui varient entre 1000 et 7000 ppmv (0,1 et 0,7% v/v). La différence de concentration que l'on rencontre d'une ferme à l'autre est principalement attribuable à la diète des animaux [Shurson et al 1997].

De plus, les fermes n'ayant pas de système de digestion anaérobie pour traiter leur lisier sont sujettes à des émissions importantes de H₂S lors des différentes étapes de gestion du lisier. Des

quantités considérables de ce gaz sont mesurées particulièrement lors du brassage des fosses d'entreposage, ce qui peut engendrer des concentrations dangereuses pour la santé des travailleurs tout en contribuant aux odeurs dans l'air ambiant [Arogo et al., 2000].

Car le H₂S est un gaz irritant pour les yeux et les poumons et présente des risques importants pour la santé. Ce gaz peut occasionner des problèmes d'irritation des yeux à des concentrations supérieures à 50 ppm. Il occasionne de l'œdème pulmonaire à des concentrations dépassant 250 ppm. Une concentration supérieure à 1000 ppm entraîne la mort en quelques minutes par paralysie du système respiratoire. Le H₂S est détecté par le système olfactif à des concentrations entre 0,001 et 0,13 ppm selon les individus. Par contre, le nerf olfactif est paralysé au-delà de 100-150 ppm. Pour les travailleurs qui doivent côtoyer ce gaz, la valeur d'exposition moyenne pondérée est de 10 ppm et la valeur d'exposition de courte durée de 15 ppm. [CSST, 2005]

D'autre part, le dioxyde de soufre (SO₂), produit lors de la combustion du H₂S, est un des principaux gaz qui engendre les pluies acides et participe de ce fait à la détérioration des écosystèmes forestiers et aquatiques. Au Canada, ce problème demeure préoccupant même si les émissions de SO₂ ont diminué de 50% entre 1980 et 2001. L'est du pays est particulièrement fragile à cette source de pollution, car le sol de type granitique ne permet pas de neutraliser les pluies acides. Une évaluation scientifique faite par le gouvernement canadien en 2004 trace un portrait alarmant de la situation. Ce sont 95000 lacs du centre de l'Ontario et du sud du Québec qui seraient endommagés par les pluies acides à moyen terme si aucunes mesures supplémentaires ne sont prises par rapport à l'entente Canada-États-Unis signée en 1991 pour limiter les émissions de soufre de ces deux pays. [Ministère de l'environnement du Canada, 2005]

1.3 Description du projet de recherche

Le procédé d'injection d'air dans la phase gazeuse d'un bioréacteur de DA, dans le but de limiter les émissions de H₂S, est utilisé abondamment en Europe, particulièrement pour les installations à la ferme. Ainsi, les boues de DA mésophiles, soumises à une quantité limitée

d'O₂, oxydant par voie biologique, le sulfure d'hydrogène (H₂S) en soufre élémentaire (S⁰). De cette manière, le soufre est géré avec les extrants solides et liquides du bioréacteur, au lieu de se retrouver dans l'effluent gazeux et occasionner les problèmes décrits dans la section 1.2. Ce procédé biologique est simple, peu coûteux, respectueux de l'environnement et surtout, très efficace pour limiter les émissions de H₂S. Ce procédé est décrit en détail au chapitre 4.

La DA psychrophile en mode batch est une technologie brevetée et unique, développée dans les laboratoires d'Agriculture et Agroalimentaire Canada et commercialisée par l'entreprise Bio-Terre Systems Inc. Aucune étude n'a été effectuée spécifiquement pour cette technologie à basse température pour vérifier si le procédé d'injection d'air serait efficace à réduire la concentration en H₂S dans le biogaz ou pour vérifier si l'injection d'air affecte la stabilité de la flore microbienne anaérobie psychrophile et réduit la production de biogaz. La présente étude est une contribution scientifique originale qui permet : 1) de valider si les bactéries oxydant le H₂S, sont présentes à des températures psychrophiles (25°C); 2) d'établir la cinétique de ces microorganismes pour l'oxydation du H₂S et 3) d'établir l'impact du taux d'injection d'air sur la stabilité du procédé.

L'objectif de la présente recherche se divise en deux grands volets :

1. Évaluer le potentiel des boues de DA psychrophiles, non alimentées en lisier et soumises à des conditions micro-aérobies, à réduire la concentration en H₂S d'un biogaz bullé dans la phase liquide :
 - a. Mesurer le taux de transformation du H₂S des boues de DA;
 - b. Effectuer un bilan de soufre sur la phase gazeuse et liquide;
 - c. Évaluer l'impact de l'oxygénation des boues sur la composition du biogaz.

2. Évaluer les performances et les émissions de H₂S d'un bioréacteur de DA psychrophiles, alimentées avec du lisier bovin et soumis à des conditions micro-aérobies :
 - a. Évaluer l'impact de l'aération de la phase gazeuse sur la concentration en H₂S dans l'effluent;

- b. Évaluer l'impact de l'aération sur les performances du bioréacteur (rendement spécifique en CH_4 et taux de destruction de la matière organique);
- c. Évaluer l'impact de l'aération sur la stabilité du bioréacteur;
- d. Établir le ratio air/biogaz optimal permettant de limiter les émissions de H_2S .

Deux expériences distinctes permettent de répondre à ces deux volets. Un objectif secondaire du premier volet vise à déterminer si les boues de digestion psychrophiles pourraient servir d'inoculum pour un biofiltre, opéré en parallèle du procédé de DA.

1.4 Plan du document

Le chapitre 2 présente sommairement la théorie de la DA et met en lumière la spécificité de la technologie développée par Agriculture et Agroalimentaire Canada. Le chapitre 3 présente l'état de l'art sur les techniques existantes pour le traitement du H_2S . Le chapitre 4 décrit le procédé qui concerne la présente recherche, c'est-à-dire, l'injection d'air dans un bioréacteur de DA. Ce chapitre présente aussi les recherches déjà effectuées sur le sujet ainsi que les raisons qui justifient ce choix par rapport aux autres méthodes de traitement. Le chapitre 5 décrit les deux expériences réalisées. Le chapitre 6 présente les résultats expérimentaux ainsi que l'analyse qui en découle. Le chapitre 7 est un résumé des travaux, explique la contribution scientifique du projet et énonce les projets de recherche futurs qui s'en dégagent.

2.0 THÉORIE

2.1 La digestion anaérobie

2.1.1 Description du processus biologique

Le processus biologique de méthanisation est réalisé par un consortium de bactéries qui travaillent en syntrophie. Pour faciliter la compréhension de cette interaction microbiologique complexe, le processus est divisé en grandes étapes, tel que présenté à la figure 2.0.

L'hydrolyse est une étape chimique où la matière organique complexe, constituée de longues chaînes de polymères, est transformée en produits plus simples et solubles (sucres, acides aminés, alcool, CO_2 et H_2). Ces composés sont sous cette forme plus facilement accessibles aux micro-organismes. Les bactéries acidogènes produisent les enzymes qui assurent ce processus chimique, comme par exemple, l'amylase, la protéase, la cellulase et la lipase.

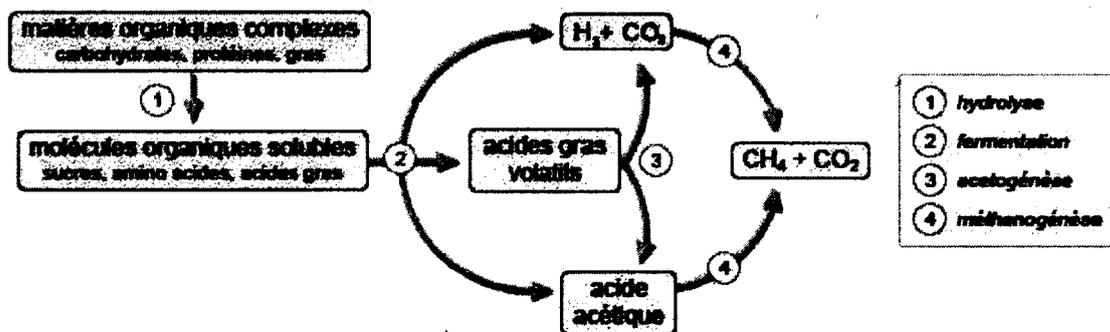


Figure 2.0 Le processus biologique de digestion anaérobie

L'acidogénèse (fermentation) est une étape réalisée par les bactéries acidogènes qui transforment les composés solubles résultant de l'hydrolyse, en acides gras volatils (AGV) à courtes et longues chaînes (acide acétique propionique, butyrique, valérique, iso-valérique, etc.).

Les bactéries acétogènes transforment ensuite les AGV à longues chaînes en acétate, en dioxyde de carbone et en hydrogène, les composés qui serviront ensuite à la genèse du CH₄. Environ 70% du CH₄ est produit à partir de l'acide acétique lors de la méthanogénèse. Les bactéries acétogènes nécessitent une faible pression partielle en hydrogène pour bien fonctionner et dépendent donc des bactéries méthanogènes qui consomment l'hydrogène pour produire le méthane. Ainsi, l'accumulation d'hydrogène dans le bioréacteur peut compromettre le processus de digestion par l'inhibition des acétogènes.

Il existe deux grandes familles de bactéries méthanogènes qui utilisent deux voies biochimiques très différentes pour produire le méthane. Les acétoclastes, utilisent l'acétate comme substrat et produisent le méthane. Voir l'équation 2.1.



Les hydrogénotrophes combinent le dioxyde de carbone CO₂ et l'hydrogène H₂ pour produire le méthane. Voir l'équation 2.2.



2.1.2 La technologie de digestion anaérobie psychrophile

Une technologie de digestion anaérobie psychrophile a été mise au point par Agriculture et Agroalimentaire Canada en collaboration avec l'entreprise Bio-Terre Systems Inc. Le procédé est protégé par un brevet canadien et américain. Les bactéries utilisées ont été développées à partir du lisier porcin et ont été conditionnées afin de digérer à basse température une variété de substrats organiques. Le rendement optimal en méthane est obtenu à une température comprise entre 15 à 25°C. La technologie assure des performances comparables aux systèmes à plus haute température, tout en ayant une plus grande stabilité. On attribue cette stabilité accrue à un spectre plus large des souches de bactéries impliquées, ce qui permet de mieux réagir à différentes perturbations pouvant survenir par exemple au niveau de l'alimentation, des changements de températures, etc. [Massé et al., 2000; Massé et Masse., 2001]

La technologie psychrophile est basée sur une opération batch séquentielle avec des cycles de digestion ayant une durée variant entre 7 et 30 jours. L'approche séquentielle consiste à vidanger le surnageant du bioréacteur au moment où la production de biogaz est minimale, c'est-à-dire à la fin du cycle. Ainsi, on minimise les pertes de biomasse active et on augmente le temps de rétention des solides. On obtient de cette manière une période d'hydrolyse accrue et une destruction plus complète des AGV. [Massé et al. 1997]

La technologie est particulièrement avantageuse en climat froid avec une utilisation limitée de chaleur pour le chauffage des bioréacteurs. De plus, la digestion anaérobie à basse température s'adapte bien pour les substrats plus dilués dont l'impact sur le bilan d'énergie du bioréacteur peut être problématique. [Massé et Masse, 2001]

2.2 Le processus de formation du H₂S

2.2.1 La provenance du soufre

Le soufre présent dans le lisier animal est attribuable à la forte concentration de protéines contenues dans la nourriture donnée aux animaux pour favoriser leur croissance (blé, maïs, orge et soya). Ces protéines sont composées entre autres, d'acides aminés soufrés, dont les plus importants et les plus souvent cités sont la cystéine et la méthionine [Shurson et al. 1999, Schieder et al., 2003].

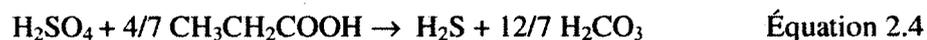
La méthionine (C₅H₁₁NO₂S) est une source naturelle des groupements soufrés et méthyles, ce qui rend cette molécule essentielle à la croissance et à la santé des animaux et des humains. Il s'agit d'un précurseur de la synthèse de la cystéine (C₃H₇NO₂S) un autre acide aminé soufré ayant des propriétés antioxydantes. Ce dernier composé est quant à lui utile à la synthèse de la kératine, une protéine trouvée dans la peau, les poils et les ongles.

L'animal ne métabolise pas ces deux acides aminés et comble ses besoins par la consommation de végétaux. Pour les plantes, la cystéine et la méthionine sont impliquées dans la synthèse de plusieurs vitamines et participent à la synthèse de la chlorophylle.

Dans le lisier animal, on retrouve le soufre sous forme de protéines complexes, d'acides aminés soufrés simples ou encore, sous la forme de sulfates. On estime que spécifiquement pour le lisier porcin et bovin, 25 à 30% du soufre est présent sous la forme de sulfates. [Brown, 2006]

2.2.2 Processus de formation du H₂S pendant la digestion anaérobie

Pendant le processus de DA, le H₂S est produit par deux types de bactéries réductrices du soufre. Ces dernières utilisent soit l'acide acétique ou l'acide propionique comme substrat organique pour réduire les sulfates (SO₄²⁻) en sulfures (H₂S et HS⁻). Les réactions chimiques en jeux sont représentées par les équations 2.3 et 2.4. [Vavilin et al., 1994]



La production de H₂S coïncide avec la période de formation du méthane et donc du biogaz. Les organismes sulfato-réducteurs et les méthanogènes acétoclastes utilisent l'acide acétique et sont donc en compétition pour le même substrat.

De plus, les bactéries méthanogènes peuvent être inhibées par une concentration trop élevée en sulfures solubles (HS⁻). Jeong et al., ont testé en 2008 sur des bioréacteurs de DA, plusieurs ratios de « Demande Chimique en Oxygène » / Sulfates (DCO/SO₄²⁻) entre 1,16 et 116. Les résultats montrent qu'un ratio de 11,6 a causé une chute de 60% du rendement spécifique en méthane par rapport à un bioréacteur alimenté sans sulfates. Cet ajout en sulfates a fait chuter la composition du biogaz de 67,7% à 52,3%.

3.0 LE TRAITEMENT DU H₂S

3.1 Les méthodes physico-chimiques

3.1.1 Contrôle à la source

Le contrôle à la source vise à éliminer le H₂S à l'intérieur même du bioréacteur de DA. Une technique consiste à introduire du chlorure de fer (FeCl₃) avec le substrat alimenté au bioréacteur. Ce composé réagit avec le H₂S pour former du S⁰ qui précipite au fond du bioréacteur et permet ainsi une séparation facile. Le désavantage de cette méthode est la formation d'acide chlorhydrique (HCl), ce qui peut affecter le pH de la phase liquide.

3.1.2 Le procédé de Claus

Le procédé de Claus consiste à transformer le H₂S en soufre élémentaire sous des conditions de haute pression et de température. La réaction chimique concernée est décrite par les équations 3.1 et 3.2.

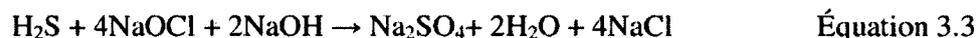


Il s'agit d'un procédé industriel très répandu dans l'industrie pétrochimique. L'efficacité de purification du H₂S réside dans le nombre de réacteurs catalytiques utilisés. Le procédé nécessite un contrôle précis du ratio O₂/H₂S pour assurer un équilibre entre les deux réactions chimiques en jeux. Un apport en oxygène trop grand mène à une production de SO₂ trop importante, qui pourrait ne pas être traitée par la seconde réaction chimique. Un apport en oxygène trop faible résulterait en une capacité d'élimination du H₂S trop faible. Les unités de Claus sont mieux adaptées pour des écoulements très concentrés en soufre, constants et volumineux. En général, des écoulements d'air ou de gaz contenant des composants combustibles ne peuvent être traités par ce procédé. [Nagl, 1997]

3.1.3 Réactions d'absorption par des solutions aqueuses

L'oxydation chimique est principalement utilisée pour le contrôle des odeurs dans les usines de traitement d'eaux usées. Ces odeurs sont attribuées à la présence de H₂S dans les effluents gazeux. On utilise généralement une tour de lavage pour transférer le H₂S vers une phase liquide. La neutralisation chimique du H₂S est alors effectuée par des composés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le permanganate de potassium (KMnO₄). L'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) peut être requis quand la concentration en H₂S est élevée.

L'équation 3.3 présente une réaction chimique typique d'une épuration du H₂S par l'utilisation de NaOH et de NaOCl.



La consommation des produits chimiques est directement proportionnelle à la quantité de H₂S à enlever. Par exemple 1 mg/L de H₂S requiert 8.74 mg L⁻¹ de NaOCl et 2.35 mg L⁻¹ de NaOH. [Tchobanoglous et al., 2003]

L'absorption par des solutions aqueuses d'amines est une méthode utilisée pour retirer le H₂S et le CO₂ d'écoulements gazeux. Le monoéthanolamine (MEA), le diéthanolamine (DEA) et le diglycolamine sont les composés les plus souvent utilisés à cet effet. Parmi ces trois amines, le MEA est la base la plus forte et réagit donc mieux avec les gaz acides. [Jensen et Webb, 1995]. Le gaz contaminé circule à contre-courant de la solution aqueuse, qui dissout le H₂S. Cette solution aminée riche en soufre est ensuite chauffée pour produire un effluent gazeux acide concentré en H₂S qui est par la suite dirigé vers un procédé de Claus, tel que décrit à section 3.1.2.

3.1.4 Adsorption chimique du H₂S sur des medias solides

Deux types d'adsorbants sont utilisés pour la purification du biogaz; le charbon activé et les oxydes de fer (Fe₂O₃). Ces procédés, contrairement à ceux présentés dans les sections 3.1.1 à 3.1.3, ne sont pas employés à grandes échelles car l'adsorbant ne peut être régénéré et sa durée de vie est relativement courte. [Abatzoglou et Boivin, 2009].

Les oxydes de fer sont habituellement imprégnés sur des adsorbants de type granulaire. Le H₂S est transformé en S⁰ via les équations 3.4 et 3.5.



Plusieurs adsorbants commerciaux à base d'oxyde de fer sont disponibles sur le marché comme le Sulfatreat®, le Sulfur-Rite® et le Media-G2®. La capacité d'adsorption du Sulfatreat 410-HP a été testée en laboratoire [Truong, 2004]. Les résultats montrent que 1 g de cet adsorbant à base d'oxyde de fer, peut adsorber jusqu'à 0.11 g de H₂S.

En ce qui concerne le charbon activé, il est imprégné d'une substance alcaline comme l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH). Selon les expériences réalisées par Tsai et al. en 2001, le charbon activé imprégné d'une solution de NaOH présente une capacité plus grande que les autres bases expérimentées (KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃). À une concentration optimisée de 50 mg NaOH par gramme de carbone, le charbon imprégné a présenté une capacité d'adsorption 5 fois plus grande que le charbon non imprégné. Les équations 3.6 et 3.7 présentent la réaction chimique dont il est question où « A » représente les atomes K ou Na.



L'efficacité du procédé réside sur la capacité du média à capter et retenir le H₂S. L'élimination du H₂S par adsorption demande un remplacement du média proportionnel à la concentration de H₂S à enlever, ce qui engendre des coûts supplémentaires pour la gestion et la disposition des produits résultants.

3.2 Les méthodes biologiques

L'approche biologique, en opposition aux méthodes physico-chimiques, est généralement citée et considérée comme étant bénéfique d'un point de vue économique et environnemental, notamment dû à l'utilisation limitée d'énergie et de produits chimiques.

Il existe 3 types de procédé pour la désulfuration biologique : le biofiltre, le filtre bio-laveur et le biofiltre à recirculation. Le biofiltre à recirculation est semblable au biofiltre avec la différence qu'une solution nutritive est recyclée sur le média pour assurer les besoins des micro-organismes. Dans les 2 cas, le média, qui sert de support aux micro-organismes, constitue un élément clé dans l'efficacité du biofiltre. Parmi les critères importants à considérer on note la porosité, l'alcalinité, la perte de charge, la surface de contact, la teneur en nutriment, etc. L'importance qui doit être accordée à chacun de ces critères dépend des particularités de l'application, mais ils peuvent potentiellement avoir un impact sur les performances de traitement à long terme et sur la stabilité de l'opération. D'autre part, l'humidité, le pH, l'apport en O₂, la vélocité et la concentration des contaminants sont des paramètres critiques pour le contrôle et l'opération d'un biofiltre. [Syed et al., 2006].

Un autre élément fondamental du biofiltre est l'inoculum utilisé. Une approche établie pour le traitement du biogaz implique les bactéries chimiotrophes, plus spécifiquement du genre *Thiobacillus*. Les variétés de bactéries étudiées en laboratoire possèdent généralement les caractéristiques suivantes au niveau biologique, mais aussi au niveau de leur applicabilité à un procédé en continu [Lanting et al., 1992; Jin et al., 2005; Fortuny et al., 2008]:

- Capacité de transformer le H₂S en S⁰;
- Utilisation minimale de nutriments;
- Bactéries de type autotrophe (CO₂ comme source de carbone);

- Séparation facile du S^0 par sédimentation (utilisation pour la fertilisation);
- Peu d'accumulation de biomasse pour éviter les problèmes d'obstruction;
- Bonne résistance aux perturbations (ex : T° , humidité, pH, ratio O_2/H_2S);

Il faut aussi mentionner l'existence d'une seconde voie métabolique aux bactéries chimiotrophes, les bactéries phototrophes qui sont strictement anaérobies (ex : *Cholorobiun limicola*). Ces bactéries ont la capacité d'oxyder le H_2S sous la forme S^0 en présence de lumière, de nutriments inorganiques et de CO_2 [Syed et Henshaw, 2003]. Par contre, peu de littérature est disponible sur le sujet et aucune application commerciale n'est connue à ce jour. C'est pour cette raison que cette section traite uniquement de la voie chimiotrophe.

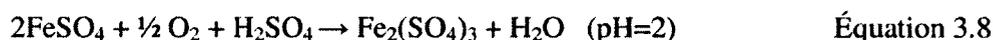
Les thiobactéries chimiotrophes peuvent être aérobies strictes ou facultatives en utilisant l' O_2 comme récepteur d'électrons. En mode anoxique, les micro-organismes peuvent aussi utiliser les nitrates comme récepteur d'électrons [Kleerebezem et Mendez, 2002; Soreanu et al., 2005].

Les espèces dites autotrophes aérobies produisent du matériel cellulaire à partir du CO_2 et de l'énergie chimique résultant de l'oxydation de molécules inorganiques réduites comme que le H_2S . Principalement, les SO_4^{2-} et le S^0 résultent de cette activité biologique. À ce sujet, il est utile de mentionner que le biogaz contient environ 30% de CO_2 et représente donc une source facilement assimilable de carbone inorganique, favorisant de ce fait la voie autotrophe. D'autres thiobactéries sont dites hétérotrophes et utilisent le matériel organique disponible dans leur environnement comme source de carbone (Ex : glucose, acides aminées). De plus, certaines thiobactéries sont dites mixotrophes (ex : *Thiobacillus novellus*, *Thiothrix nivea*), car elles peuvent fonctionner autant par la voie hétérotrophe qu'autotrophe.

En 1996, Chung et al. ont isolé *Thiobacillus thioparus* des lisiers provenant d'une porcherie. Le Ca-alginate sous forme de granules est utilisé comme média pour immobiliser les bactéries dans un biofiltre de laboratoire (5 cm de diamètre par 25 cm de longueur). La croissance des micro-organismes était optimale à un pH compris entre 6 et 8 et sous des conditions autotrophe et hétérotrophe facultative. Un écoulement d'air contenant entre 5 à 100 ppmv de

H₂S était introduit dans le biofiltre à des débits entre 36 et 150 L h⁻¹. Après 7 jours d'opération, le taux de réduction était supérieur à 98%, une performance qui pouvait être maintenue pour des temps de résidence plus grands que 28 s. Le taux d'alimentation optimal a été établi à 25 g m⁻³ h⁻¹. L'analyse des produits retrouvés dans le biofiltre au bout de 7 jours d'opération à un débit de 36 L h⁻¹ donnait (a) 72% de S⁰ à des fortes concentrations en H₂S (60 ppmv) et (b) 75% de sulfates à des faibles concentrations en H₂S (5 ppmv). La température n'avait pas d'influence sur les performances de réduction en H₂S entre 20 et 37°C. L'analyse du pH n'a démontré aucune acidification du milieu après 3 mois d'opération.

Thiobacillus ferroxidans est un exemple de bactéries chimiotrophes aérobies qui peuvent oxyder le FeSO₄ en Fe₂(SO₄²⁻)₃ (voir équation 3.8). La solution de Fe⁺³ résultante de ce processus est capable de dissoudre le H₂S pour ensuite l'oxyder en S⁰. Ceci permet la séparation du S⁰ tout en assurant la régénération biologique du FeSO₄. De plus, ces bactéries sont acidophiles et sont capables de croître à des pH bas (1 à 6). [Syed et al., 2006]



Les bactéries *Acidithiobacillus thiooxidans* sont strictement aérobies et peuvent vivre à des pH très bas et à des concentrations en sulfates très élevées. Trois souches différentes de cette bactérie (AZ11, MET et TAS) ont été étudiées par Lee et al., en 2006, pour tester leur capacité à oxyder le H₂S. Les cultures ont été isolées à partir de sols enrichis en H₂S et de boues activées. Un biofiltre de laboratoire (4.6 cm de diamètre et 30 cm de longueur), avec un média en céramique poreuse concassée, a été inoculé avec la souche AZ11. Pour une vitesse constante de 200 h⁻¹, on a augmenté la concentration en H₂S dans le gaz d'entrée entre 200 et 2200 ppmv. Il n'y a pas eu de H₂S détecté à la sortie (<0,1 ppmv) pour des charges à l'entrée plus faibles que 670 g-S m⁻³ h⁻¹. Dans une autre expérience, on a augmenté le débit à l'entrée avec une concentration constante en H₂S à 200 ppmv. Le taux de réduction en H₂S a été maintenu en haut de 94% (13 ppmv dans l'effluent) pour une vitesse jusqu'à 600 h⁻¹.

En 2008, Fortuny et al. ont inoculé une souche non-identifiée de thiobactérie chimiotrophe dans deux biofiltres à recirculation (volume des biofiltres; A =0.5 L et B =2.15 L). Deux types

de médias synthétiques sont testés; A = mousse de polyuréthane; B = média commercial de polypropylène. Un mélange de gaz (N_2 - H_2S - CO_2) a été appliqué avec des concentrations variables en H_2S entre 900 et 12 000 ppmv. Les charges appliquées variaient entre 75 et 370 g H_2S m^{-3} h^{-1} . La plus forte capacité d'élimination a été observée pour le bioréacteur A avec 280 g H_2S m^{-3} h^{-1} pour un temps de contact de 167 s. Les formes prédominantes de S présentes étaient le SO_4^{2-} et le S^0 qui totalisaient ensemble 98% du S présent. La proportion respective de ces deux composés n'est pas présentée dans le document. Du moins, il est mentionné qu'une analyse du ratio SO_4^{2-}/S^0 démontre une dépendance par rapport au ratio O_2/H_2S .

Nishimura et Yoda, ont fait l'étude en 1997 d'un filtre bio-laveur de taille industrielle traitant en moyenne 40 m^3/h d'un biogaz ayant une concentration en H_2S variant entre 300 et 2000 ppm. Le biogaz est produit par un bioréacteur de digestion anaérobie traitant l'eau usée d'une usine de patate. Le traitement de cette eau est ensuite complété dans un bassin d'aération ($V=550m^3$). Le système de traitement du biogaz comprend une tour de contact scellée d'un volume de 3 m^3 (13 plateaux), qui assure l'absorption du H_2S dans la phase liquide. La réaction d'oxydation de ce composé a lieu dans le bassin d'aération. Le taux de réduction du H_2S était de 99%, avec une concentration à la sortie de moins de 20 ppm, et ce peu importe la concentration en H_2S à l'entrée. Les coûts annuels d'opération sont estimés à 2 660\$US.

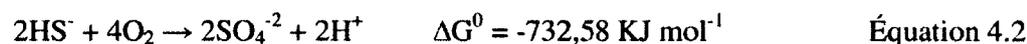
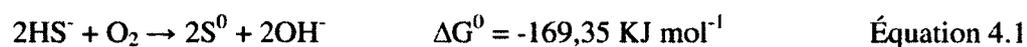
MVLLC Inc. commercialise une technologie de purification brevetée, dont le fonctionnement est basé à la fois, sur un principe chimique et biologique. Le H_2S -PLUS SYSTEM® est un lit filtrant à base d'oxydes de fer qui est inoculé avec des thiobactéries. Des nutriments sont ajoutés au filtre à toutes les semaines alors qu'un apport en air est maintenu en tout temps. L'entreprise estime que le tiers du soufre est transformé sous la forme S^0 par la voie biologique, le reste étant transformé chimiquement par les oxydes de fer. Le lit filtrant doit être remplacé après environ 6 mois d'utilisation, selon l'application. Un lit filtrant usagé peut être utilisé comme fertilisant. Environ 30 systèmes étaient en opération en 2007 à travers les États-Unis. La majorité de ces biofiltres traitent le biogaz produit par des industries agroalimentaires. Souvent un système de digestion anaérobie traite les eaux usées produits dans la chaîne de transformation des aliments (abattoirs, usine de transformation des patates, distilleries). Ces unités de filtrations du H_2S sont adaptées pour des plus petites installations

qui vont de 17 à 4 200 m³ h⁻¹, avec une capacité de traitement atteignant 225 kg de H₂S par jour. Les coûts d'opération sont évalués à 2.20 \$US par kg de S enlevé. L'investissement nécessaire pour 1 700 m³ h⁻¹ de biogaz concentré à 5 000 ppmv en H₂S est de 450 000 \$US. [Varani, 2008]

4 L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU H₂S

4.1 Description du procédé

Un procédé biologique de contrôle des émissions en H₂S consiste à injecter une quantité limitée d'air dans la phase gazeuse ou dans la phase liquide d'un bioréacteur de DA. En conditions d'oxygène limitées (micro-aérobie), les micro-organismes vont favoriser la réaction chimique d'oxydation du H₂S en soufre élémentaire (S⁰). En présence d'un excès d'oxygène, les micro-organismes vont plutôt favoriser la production des sulfates, une réaction au rendement énergétique plus élevé. Voir les équations 4.1 et 4.2 :



L'apport en O₂ peut être effectué soit via la phase gazeuse soit via la phase liquide. Cette dernière option requiert une plus grande quantité d'air puisqu'une partie de l'O₂ sera consommée pour l'oxydation aérobie de la matière organique [Jenicek et al., 2008]. Du moins, le but est de favoriser l'action des thiobactéries aérobies facultatives, normalement présentes dans les boues de DA, sans toutefois nuire au processus anaérobie ayant pour finalité, la production du méthane. En effet, une quantité trop grande d'oxygène peut mener à l'inhibition des bactéries strictement anaérobies [Cirne et al., 2008].

La forme cristalline de ce soufre d'origine biologique est différente de celle observée normalement par voies chimiques. Il s'agit de cristaux orthorhombiques (S⁸) de couleur blanche ou jaune pâle, qui peuvent être séparés de la fraction liquide par sédimentation. Des molécules de polymères de charges négatives seraient liées aux noyaux S⁸ et lui conféreraient son comportement hydrophobe [Janssen et al., 1999]. Le soufre solide se retrouve ainsi dans l'effluent du bioréacteur et remplira sa fonction agronomique avec les autres nutriments (N, P, K). À ce sujet, ce fertilisant peut avoir un impact significatif sur les rendements agricoles, particulièrement pour la culture légumière [Grant et al., 2007].

Dans un bioréacteur de DA, les bactéries réductrices des sulfates (BRS), ainsi que les méthanogènes hydrogénotrophes (MH) sont en compétition pour l'hydrogène ainsi que l'acétate disponible dans la phase liquide. Ces deux molécules proviennent essentiellement des processus d'hydrolyse et d'acidogénèse. Les BRS utilise cet H_2 pour former le H_2S , qui à forte concentration, a un effet inhibiteur sur les MH ainsi que sur les BRS. Ainsi, le rendement spécifique en méthane peut être affecté par de fortes teneurs en soufre dans le substrat en traitement.

4.2 Revue de la littérature

Cette section résume trois études qui traitent spécifiquement de l'injection d'air dans un bioréacteur de DA. Peu de travaux ont été publiés dans le domaine, sinon dans le cadre du traitement anaérobie d'eaux usées riches en sulfates.

Jenicek et al., ont étudié en 2008 l'impact d'un dosage d'air sur deux bioréacteurs (BR1 et BR2) de DA mésophiles traitant des boues activées. L'air est injecté dans la boucle de recirculation des boues. Le ratio volumique O_2/S^{2-} dans le biogaz se situait entre 3,7 pour le BR1 et 5,5 pour le BR2. La concentration en H_2S sans injection d'air était de 3084 ppm pour le BR1 et de 5338 ppm pour le BR2. Les résultats témoignent d'une réduction moyenne du H_2S de 99% sur plusieurs années d'opération avec des concentrations dans l'effluent entre 29 et 50 ppm. De plus, il est observé que des conditions micro-aérobies ne diminuent pas les performances du procédé. Le rendement spécifique en CH_4 pour le BR2 a augmenté de 50% suite à l'injection d'air et est demeuré inchangé sur l'autre bioréacteur. Pour le BR2, le pourcentage des solides volatils par rapport aux solides totaux dans l'effluent est passé de 65,8 en milieu strictement anaérobie, à 59,7 en milieu micro-aérobie. Il est demeuré inchangé sur le BR1. Pour expliquer l'amélioration des performances du BR2, l'hypothèse est faite que ce dernier était inhibé par de fortes concentrations en HS^- avant que l'oxygénation ne soit débutée.

En 2003, Khanal et al. utilisent le potentiel d'oxydoréduction (PO) comme paramètre de contrôle de l'apport en O_2 sur un biofiltre de DA avec écoulement ascendant. Des charges

variables en sulfates sont appliquées (1000, 3000 et 6000 mg L⁻¹) et ce pour une alimentation constante en demande chimique en O₂ (18 g L⁻¹ DCO). Le réacteur était initialement opéré en anaérobie au niveau naturel de PO (entre -290 et -300 mV) pour être ensuite augmenté de +25 mV par oxygénation de la phase liquide. Il a été démontré que l'apport en O₂ permet de réduire de plus de 98% la concentration en sulfates dans l'effluent. Il est mentionné que le soufre était principalement transformé sous la forme de S⁰. De plus, il est observé qu'une partie de l'O₂ était utilisée pour des processus aérobies facultatifs et que cela a permis de protéger les méthanogènes d'une inhibition par l'O₂, plus spécifiquement pour des charges plus faibles en sulfates. Ainsi, toujours en micro-aérobie, on observe pour des charges de 1000 et 3000 mg L⁻¹ en sulfate, des taux de production de méthane respectivement 15,5% et 6,2% plus faible par rapport au niveau naturel de PO.

En 2007, Van der Zee et al. appliquent des conditions de micro-aérobie à un bioréacteur anaérobie à lit fluidisé alimenté avec de la vinasse à un taux de chargement en soufre de 1,3 mmol S j⁻¹. Un apport en air équivalent à un ratio molaire O₂/S de 8-10 (1,5 L j⁻¹) a permis de réduire la concentration en H₂S dans l'effluent à des niveaux indétectables (<0,02%). La réaction d'oxydation du H₂S serait en compétition avec des processus aérobies de dégradation de la matière organique. De plus, ce même article décrit des expériences en micro-aérobie effectuées en mode batch, dont les résultats démontrent que le soufre a été oxydé principalement sous la forme élémentaire.

4.3 Justification du choix de ce procédé

Le procédé d'aération d'un bioréacteur de DA est simple à mettre en place et nécessite peu d'investissement initial. Une pompe d'injection d'air couplée à un contrôleur, représente le cœur du système. L'apport en air est contrôlé par la mesure d'une sonde d'oxygène ou par le débit de biogaz mesuré. Du moins, la mesure de la concentration en O₂ est conseillée pour détecter et éviter la création d'un mélange explosif, rencontré à une concentration qui excède 11% d'O₂ dans le biogaz [Dupont et Accorsi, 2006]. Une fois cette installation complétée, les coûts d'opération se limitent à l'électricité consommée par la pompe d'injection d'air et aux coûts de calibration des équipements de mesure. Ainsi, ce procédé est nettement avantageux

d'un point de vue technico-économique en comparaison aux technologies de traitement présentées dans le chapitre 3.

5.0 EXPÉRIIMENTATION

5.1 Boues de DA soumises à des charges connues en O₂ et en H₂S

5.1.1 Description de l'expérience

Il s'agit d'évaluer le potentiel des boues de DA psychrophiles à transformer le H₂S en S⁰, lorsque soumises à des conditions micro-aérobies. Les boues ne sont pas alimentées en lisier pour éliminer la contribution de ce substrat au bilan volumique de gaz ainsi qu'au bilan de masse du soufre. La production résiduelle de biogaz de ces mêmes boues non alimentées, est mesurée à part dans un autre réservoir, qui sert de contrôle.

Le schéma 5.1 est une représentation du montage expérimental. Un bioréacteur de 40 L est localisé dans une pièce à température contrôlée (25°C) et inoculé avec 15 L de boues provenant d'un bioréacteur de DA psychrophile. Ces boues proviennent des laboratoires d'Agriculture et Agroalimentaire Canada (Lennoxville, Québec). Ce sont des boues acclimatées au lisier porcin qui étaient opérées en mode batch (Massé et al. 2000).

Un biogaz artificiel standardisé (mélange Air liquide – 70,9% CH₄ – 28,7% CO₂ – 0,385% H₂S) est bullé à la base du bioréacteur à l'aide d'un diffuseur d'aquarium fait d'un tube de caoutchouc perforé (Élite, L=89 cm, dia.=0,5cm). Un débit volumique standard de ce biogaz (entre 0 et 100 mL/min) est assuré par un débitmètre/contrôleur massique (Dwyer GFC17, précision 1,5%), spécifiquement calibré par le fournisseur pour recevoir ce mélange gazeux.

De l'air est injecté dans la phase gazeuse à l'aide d'une pompe péristaltique couplée à un régulateur de pression. Un deuxième débitmètre/contrôleur massique (FMA-2617, précision 0,2%) permet d'ajuster des débits volumiques standards d'air entre 0 et 50 mL/min.

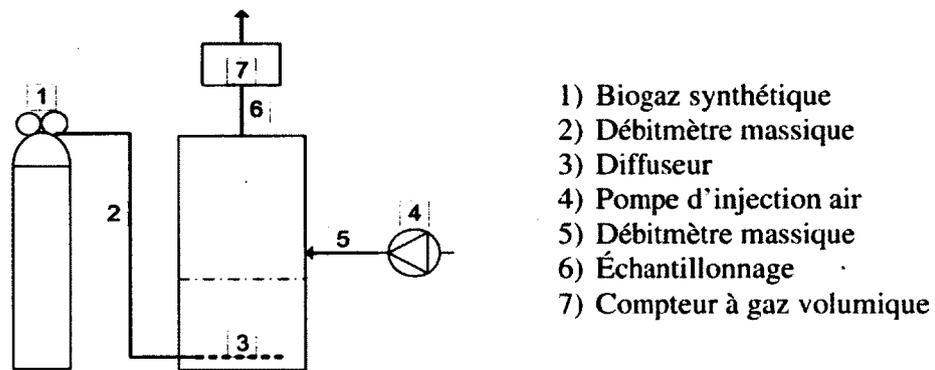


Figure 5.1 Schéma du montage expérimental

5.1.2 Analyses

La phase gazeuse est analysée de 3 à 5 fois par semaine par un gaz chromatographe (GC) Carle 400 AGC (CH_4 , CO_2 , N_2 et H_2S). Des tubes colorimétriques sont utilisés pour mesurer des concentrations plus faibles en H_2S (Kitagawa, modèle 8014-120SM, plage :50-2000 ppm, précision :50 ppm). La concentration en O_2 est mesurée avec une sonde électrochimique Critical Environment (MAC-EOO2, plage:0-25%, précision:0,4%). La concentration de la phase liquide en soufre total est mesurée au début et à la fin de l'expérience à l'aide d'un analyseur LECO (modèle SC444DR, Laboratoires d'analyses SM Inc., Varennes, Qc, Canada). Pour ce faire, la phase liquide est extraite du bioréacteur pour être mélangée et échantillonnée (2 échantillons au début et à la fin). Les solides en surface du liquide et accumulés sur les parois de la phase gazeuse du bioréacteur sont récupérés à la fin de l'expérience et analysés aussi pour le soufre total. Les ST et le pH sont mesurés selon la méthode standard (APHA 1992).

5.2 Bioréacteurs de DA alimentés avec du lisier bovin

5.2.1 Description de l'expérience

Il s'agit de confirmer que l'injection d'air dans la phase gazeuse d'un bioréacteur de DA alimenté avec du lisier bovin, permet de réduire la concentration en H_2S du biogaz. L'expérience permet aussi de vérifier si l' O_2 affecte l'équilibre microbologique ou réduit les performances du bioréacteur.

Deux bioréacteurs de 40 L contenant chacun 20 L de boues sont alimentés en mode semi-batch avec du lisier bovin à un taux de chargement organique variant entre 3,36 et 4,05 g DCO L⁻¹ boues j⁻¹. Les bioréacteurs sont opérés selon la séquence suivante :

- Jour 1 : Vidange du surnageant et alimentation #1
- Jour 2, 3 et 4 : Alimentation #2, #3 et #4
- Jour 5, 6 et 7 : Temps de réaction et temps de décantation

Les deux bioréacteurs étaient en opération depuis 9 mois avant le début de l'expérience et présentaient des rendements identiques. Dans la présente expérience, le BR31 uniquement est soumis à des conditions de micro-aérobie et un débit d'air entre 4,0 et 6,3 ml/min est injecté dans la phase gazeuse de ce dernier. Le BR30 est opéré dans les mêmes conditions et alimenté exactement avec le même substrat au même taux de chargement, mais ce dernier ne reçoit aucune injection d'air dans la phase gazeuse. Il sert donc de témoin pour cette expérience.

5.2.2 Analyses

La phase gazeuse est analysée au GC Carle 400 AGC (CH₄, CO₂, N₂ et H₂S) de 3 à 5 fois par semaine. Des tubes colorimétriques sont utilisés pour mesurer des concentrations plus faibles en H₂S (Kitagawa, modèle 8014-120SM, plage :50-2000 ppm, précision :50 ppm). Les ST et les solides volatils (SV) sont mesurés selon la méthode standard (APHA 1992). La concentration en O₂ est mesurée avec une sonde électrochimique Critical Environment (MAC-EOO2, plage:0-25%, précision:0,4%). La demande chimique en oxygène total (DCOT) est mesurée sur le lisier alimenté, ainsi que sur le lisier traité (effluent). Le volume de gaz produit est mesuré quotidiennement à l'aide d'un compteur à déplacement positif, calibré une fois par semaine.

6.0 RÉSULTATS ET DISCUSSION

6.1 Boues de DA soumises à une charge connue en H₂S

6.1.1 Résumé de la phase expérimentale préliminaire

Les résultats obtenus pour la première phase d'expérimentation ne sont pas présentés en détails dans le présent document. Des problèmes techniques ont été rencontrés lors de ces essais et des modifications ont été apportées au montage pour améliorer la qualité des résultats. D'abord, l'alimentation en air et en biogaz n'était pas mesurée par des débitmètres-contrôleurs massiques, tel que décrit à la section 5.1.1. Par exemple, le débit de biogaz bullé dans la phase liquide fluctuait dans le temps et devait être manuellement ajusté sur une base régulière. L'ajout des débitmètres-contrôleurs massiques a permis d'une part, de stabiliser le biogaz acheminé dans le bioréacteur, tout en assurant une plus grande précision au niveau des mesures.

Un autre problème résidait au niveau de l'échantillonnage de la phase liquide, dont la méthode occasionnait des pertes de solides (35% de perte), ce qui possiblement faussait le bilan de soufre, puisque le S⁰ est sous forme solide. La méthode d'échantillonnage consistait en premier lieu à mélanger le contenu du bioréacteur en actionnant la pompe de recirculation du biogaz dans la phase liquide pendant 5 minutes pour ensuite échantillonner par une valve au milieu de la colonne de liquide, sur le côté du bioréacteur. La méthode d'échantillonnage a donc été modifiée et consistait à vider le bioréacteur de son contenu pour être en mesure d'assurer une agitation mécanique plus importante afin d'obtenir des échantillons plus représentatifs du contenu du bioréacteur.

Malgré ces éléments problématiques, ces essais ont permis de valider que les boues de DA présentaient un potentiel de transformation du H₂S en présence d'O₂, avec des concentrations indétectables de H₂S dans l'effluent gazeux (<50 ppm). Le taux de transformation moyen obtenu pour l'ensemble de cette phase expérimentale était d'environ 0,8 mg H₂S L⁻¹ h⁻¹. La précision de cette mesure sera améliorée avec la phase expérimentale principale. L'essai a duré 60 jours et a permis d'observer qu'il n'y avait pas acidification du milieu avec au contraire, une légère augmentation du pH, de 7,8 à 8,0.

6.1.2 Phase expérimentale principale

Bilan volumique sur la phase gazeuse

La figure 6.1 présente le taux de variation entre le débit volumique total mesuré à l'entrée et celui mesuré à la sortie du bioréacteur, tout au long de l'expérience. On observe une variation du débit volumique à la sortie entre -14% et 16% par rapport au volume d'entrée. Pour les 25 derniers jours d'opération le débit à la sortie était en moyenne 4.6% moins élevé que le débit à l'entrée. D'une part, le fait que de manière générale, le volume diminue entre l'entrée et la sortie est contraire à ce qui serait attendu. En effet, l'humidification du biogaz synthétique devrait causer une augmentation de 3,3% de son volume. Sans compter la production de biogaz résiduelle des boues qui devrait contribuer à augmenter le débit à la sortie.

D'autre part, la variabilité observée sur le débit volumique ne permet pas de faire le lien avec les conditions d'opération. Il y a donc un doute sur la validité de la mesure de l'effluent gazeux et l'instrument de mesure est lui-même mis en cause. D'ailleurs, les débits appliqués étaient beaucoup plus élevés que la plage d'utilisation habituelle recommandée pour cet appareil.

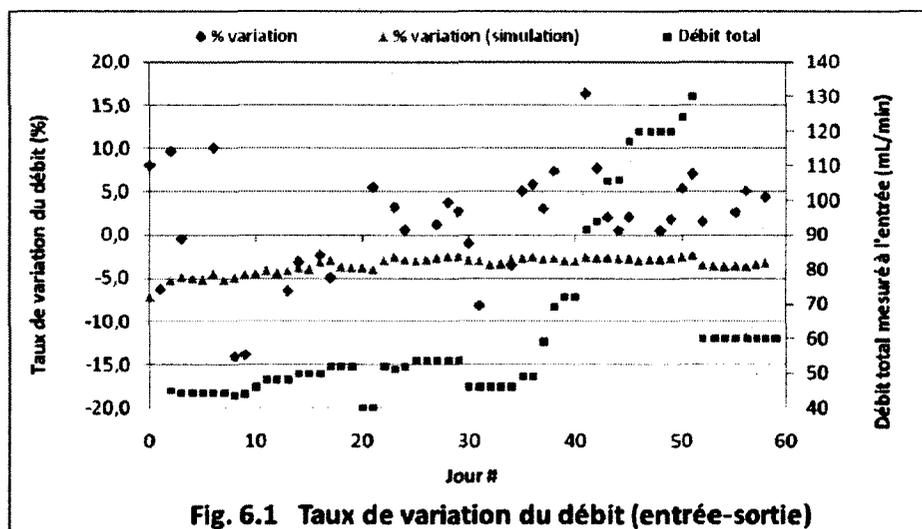


Fig. 6.1 Taux de variation du débit (entrée-sortie)

Le débit à l'entrée est mesuré plus précisément (débit volumique standard) et sera donc utilisé pour estimer le débit à la sortie. C'est cette simulation du débit à l'entrée qui sert à évaluer le

taux de conversion du H₂S discuté plus loin dans cette section. D'où l'importance que l'on accorde à valider son exactitude. La figure 6.1 présente également la simulation du taux de variation du débit, qui découle de cette estimation du débit à la sortie. Pour cette simulation, il est d'abord considéré que l'humidification du biogaz augmente de 3,3% le volume de biogaz injecté, en faisant l'hypothèse que ce dernier sera saturé suite au bullage dans la phase liquide. Aussi, une diminution du volume est incluse pour tenir compte de la conversion du H₂S et de la consommation de l'O₂, ce qui représente respectivement jusqu'à 0,4% et 0,2% de diminution par rapport au volume d'entrée. La figure 6.2 présente la production résiduelle journalière de biogaz des boues utilisées pour cette expérience et qui a également été intégrée à la simulation. Cette production de biogaz a été mesurée dans un réservoir à part.

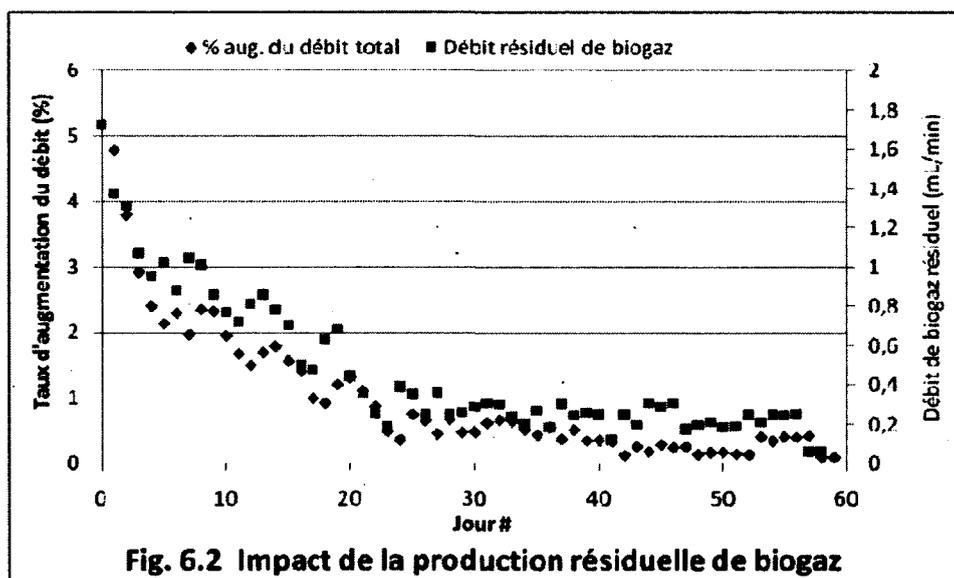


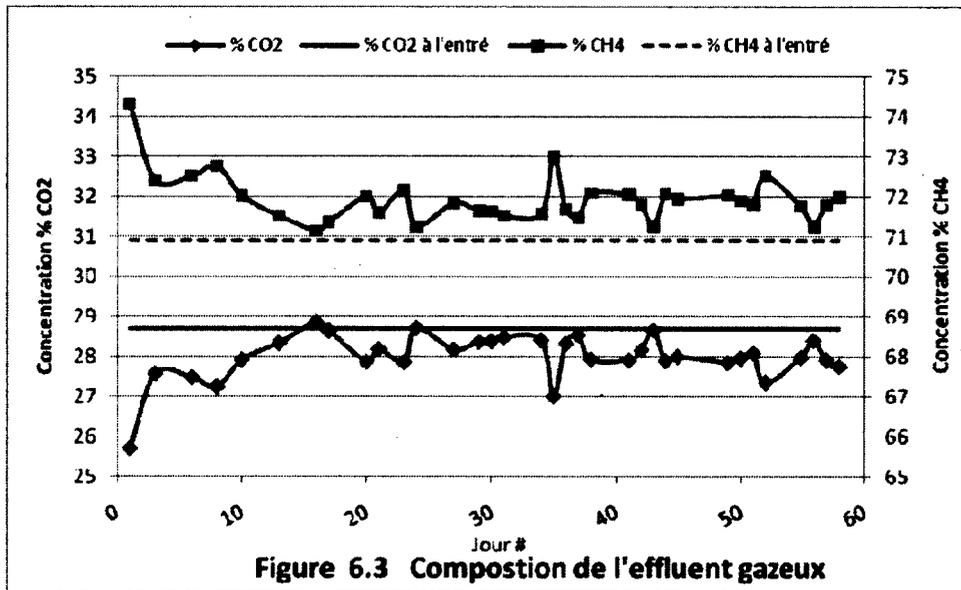
Fig. 6.2 Impact de la production résiduelle de biogaz

La section suivante permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle le bilan volumique a été peu influencé par les changements dans la composition du biogaz (CH₄, CO₂, N₂, O₂) entre l'entrée et la sortie du bioréacteur.

Analyse de la composition du biogaz

Au total, 35 échantillons quotidiens de l'effluent gazeux ont été analysés au GC pendant les 60 jours de l'expérience. La figure 6.3 présente les résultats de ces analyses pour le CH₄ et le CO₂

séparément. Le ratio CH_4/CO_2 moyen est de $2,56 \pm 0,01$, comparativement à $2,47 \pm 0,01$ (4 échantillons) pour le mélange standard injecté dans le bioréacteur. Ainsi, la concentration en CH_4 du biogaz à la sortie du bioréacteur est en moyenne $0,9 \pm 0,2\%$ plus élevée que dans le mélange standard injecté à la base du bioréacteur. Cette concentration en CH_4 légèrement plus grande peut s'expliquer par l'action des méthanogènes hydrogénotrophes, qui utilisent le CO_2 et l'hydrogène pour former du CH_4 . L'hypothèse est que cet hydrogène provient de l'hydrolyse résiduelle des solides présents dans les boues. Pour les 15 premiers jours de l'expérience le ratio CH_4/CO_2 moyen est de $2,66 \pm 0,01$. D'ailleurs, ce ratio légèrement plus élevé survient dans la même période où l'hydrolyse des boues était la plus importante (voir figure 6.2). Du moins, ce phénomène n'a pas d'impact sur le bilan volumique, car il s'agit de transformer une molécule par une autre dans des conditions de pression et de température semblables.



La figure 6.4 permet de comparer le ratio théorique O_2/N_2 avec les résultats d'analyse de composition en O_2 et N_2 du biogaz à la sortie du bioréacteur. La pente de la droite de corrélation offre un ratio O_2/N_2 1,1% plus faible que celui de l'air (0,266), un écart considéré négligeable. Par contre, il ne devrait pas y avoir de points au dessus de la droite théorique de la composition de l'air. On explique ceci par la précision du GC dont le standard de calibration

est substantiellement plus faible (1% N₂) que les quantités présentées sur ce graphique. La précision de la sonde d'O₂ (0,4%) est acceptable dans la plage mesurée.

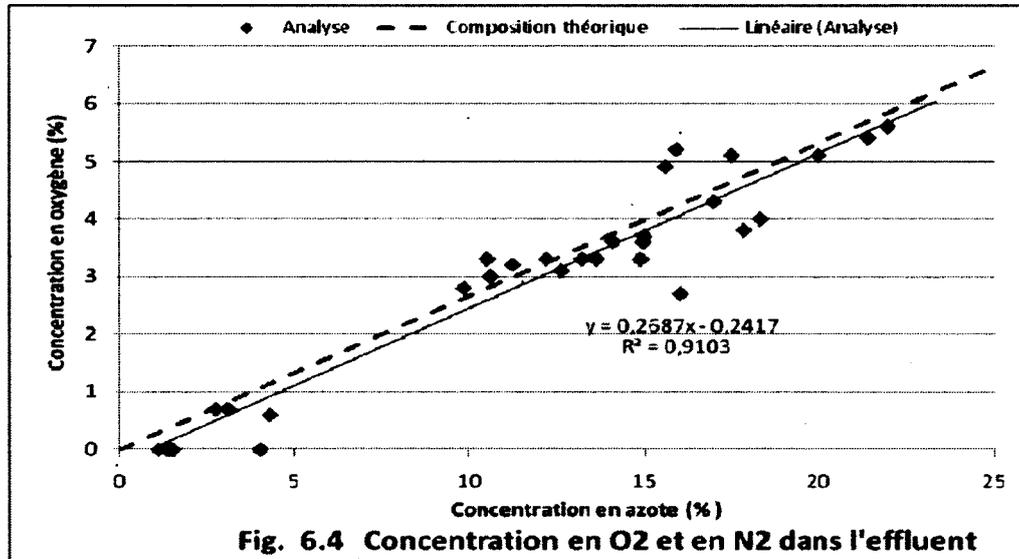


Fig. 6.4 Concentration en O₂ et en N₂ dans l'effluent

D'autre part, il faut stoechiométriquement 0,5 mL d'O₂ pour chaque mL de H₂S converti en S (voir équation 4.1). Ceci correspond à 0,1% du volume total (biogaz+air) injecté à l'entrée pour le taux de transformation de H₂S le plus élevé obtenu lors de cette expérience. Ainsi, la consommation en oxygène est jugée négligeable sur le bilan volumique de gaz.

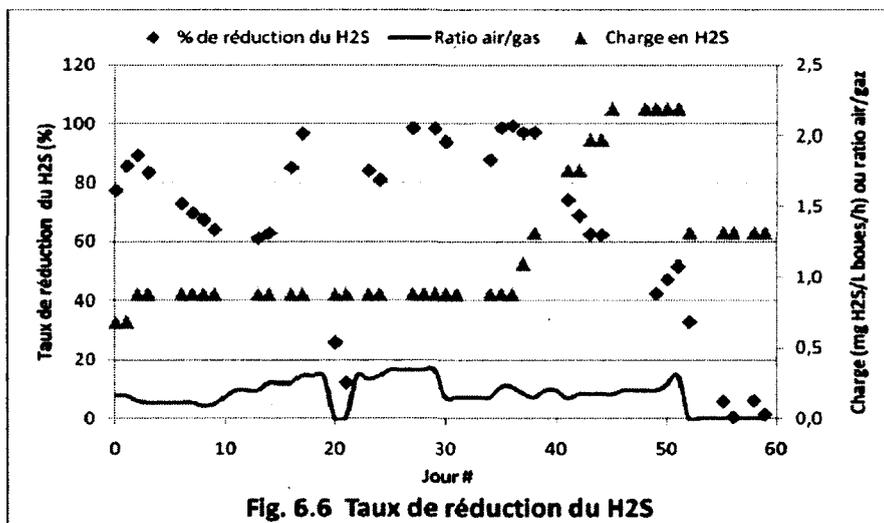
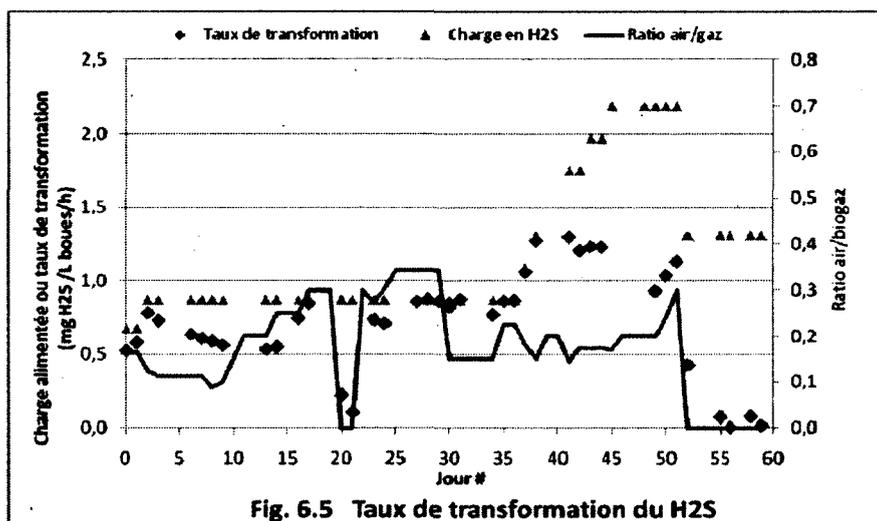
Taux de conversion du H₂S en S⁰

La figure 6.5 présente le taux de conversion du H₂S en fonction de la charge appliquée ainsi que le ratio air/biogaz. Le taux de conversion maximal a été obtenu au jour 38 avec 0,318 mg H₂S min⁻¹, équivalent à 1,27 mg H₂S L⁻¹ boues h⁻¹. Ceci représente 96,9% de conversion de la charge appliquée à l'entrée (1,31 mg H₂S L⁻¹ h⁻¹). Ce taux de conversion est 6,7 fois plus grand que ce qui est présenté à la section 6.2.2, pour un bioréacteur, en opération normale, alimenté avec du lisier bovin, soit 0,19 mg H₂S L⁻¹ boues h⁻¹. C'était 4,1 fois ce taux de conversion qui était obtenu dès la troisième journée d'opération avec 0,78 mg H₂S L⁻¹ boues h⁻¹ (89,2% de conversion). L'hypothèse pour expliquer des performances plus élevées

qu'un bioréacteur en opération est que l'O₂ est davantage disponible pour oxyder le H₂S. L'oxygène consommé par des processus aérobies facultatifs était négligeable.

D'autre part, on confirme aux jours 20 et 21 que le processus est aérobie, car l'arrêt accidentel de la pompe d'injection d'air a occasionné une chute du taux de conversion jusqu'à 0,027 mg H₂S L⁻¹ h⁻¹. Le taux de réduction du H₂S est quand même demeuré à 20% ce qui pourrait s'expliquer par une quantité d'O₂ résiduelle dans la phase gazeuse, même après l'arrêt de l'injection d'air. On a mesuré entre 0,6% et 0,7% d'O₂ pour les jours 20 et 21 et la concentration est passée à 4,9% au jour 23 suite à la remise en fonction de la pompe d'injection d'air.

À partir du jour 36, la charge est augmentée graduellement tout en maintenant un ratio air/biogaz entre 0,15 et 0,20. Le but était de maintenir ce dernier paramètre constant, mais cet ajustement s'est avéré difficile à faire vu la forte augmentation du débit total de biogaz. Du moins, le taux de conversion plafonne au jour 38 malgré que la charge en H₂S continue d'augmenter. Entre les jours 43 et 49, le taux de conversion chute de 25% malgré que les conditions soient maintenues. La figure 6.6 montre le taux de réduction du H₂S dans l'effluent en fonction de la charge à l'entrée. Ainsi, on voit qu'à partir du jour 41, l'efficacité chute rapidement à des niveaux inacceptables. En effet, entre les jours 41 et 50, la concentration en H₂S dans l'effluent passe de 400 à 1300 ppm. Durant cette période, le taux de charge en H₂S et le ratio air/gaz variaient. Il faudrait refaire cette expérience en régime permanent tout en variant seulement un des paramètres à la fois pour évaluer précisément l'interaction entre ces facteurs et leurs effets limitatifs sur la cinétique de transformation du H₂S.



Bilan de soufre sur la phase liquide du bioréacteur

Pendant les 60 jours d'expérimentation, on a injecté un cumulatif de 24,2 g de soufre dans le bioréacteur et on a mesuré 10,1 g S dans l'effluent gazeux. Ainsi, on aurait normalement accumulé dans le bioréacteur 14,1 g de S. La présente section vise à effectuer un bilan sur la phase liquide du bioréacteur pour valider si cette quantité de soufre s'y retrouvait.

Le tableau 6.1 présente le bilan sur les solides récupérés dans la phase liquide et à la surface du liquide. Les résultats sont basés sur 2 échantillons, pris au début et à la fin de l'expérience.

On observe pour la phase liquide que la concentration en soufre du contenu du bioréacteur a augmenté durant l'expérience, mais que le bilan de masse sur le soufre entre le début et la fin est quand même négatif. La diminution du contenu en solides peut s'expliquer par la poursuite du processus d'hydrolyse, mais ne permet pas d'expliquer un bilan de soufre négatif. Une hypothèse plausible est que la méthode d'échantillonnage n'a pas permis d'établir avec une grande précision la teneur en solide car ces derniers ont tendance à décanter très rapidement après l'arrêt de l'agitation. Aussi, il est possible qu'une partie du soufre, présent initialement dans les boues se soit volatilisée par le processus d'hydrolyse. Une autre hypothèse tiendrait du fait qu'une partie du S^0 , produit en très fines particules, a été transporté et évacué par l'effluent gazeux.

Un dépôt de solide a commencé à se former dès le début de l'expérience à la surface du liquide et sur l'ensemble des parois de la phase gazeuse. L'accumulation la plus importante apparaît sur la paroi, sur une hauteur d'environ 2 cm au dessus du liquide. Au total, 32,1 g d'un dépôt grisâtre a été récupéré, dont la concentration en solides était élevée (39% ST). L'analyse en soufre total a démontré que ce dépôt contenait 1,94 g de soufre, soit 13,8% du soufre accumulé dans le bioréacteur tout au long de l'expérience (14,1 g S).

Tableau 6.1 Bilan sur les solides et sur le soufre récupérés dans le bioréacteur

	Quantité Initiale	Quantité Finale	Bilan
Phase liquide			
Masse de la phase liquide (kg)	15,000 ± 0,001	14,960 ± 0,001	-0,1
Solides totaux (%)	4,28 ± 0,03	3,59 ± 0,05	N/A
Solides totaux (g)	642	535	-105
S total (% S sur base sèche)	1,05 ± 0,01	1,19 ± 0,01	N/A
S total (g)	6,74	6,39	-0,35
Solides de surface			
Masse de solides (g)	N/A	32,1	32,1
Solides totaux (%)	N/A	39,3	N/A
Solides totaux (g)	N/A	12,6	12,6
S total (% S sur base sèche)	N/A	15,4	N/A
S total (g)	N/A	1,94	1,94
Phase liquide + solides de surface			
S total (g)	6,74	8,33	1,59

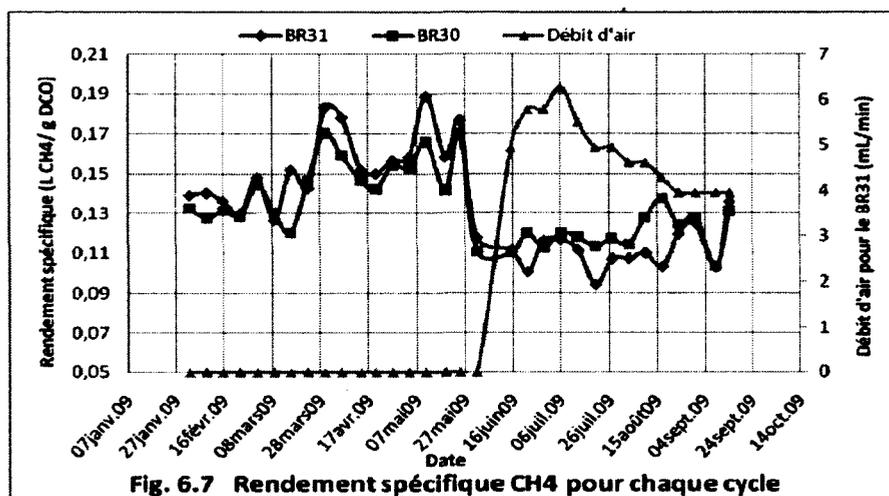
D'autre part, l'accumulation de sulfates dans la phase liquide est peu probable car cela aurait causé une diminution du pH dans la phase liquide. Au contraire, ce paramètre est passé de 7,81 au début de l'expérience à 7,92 à la fin de l'expérience.

6.2 Bioréacteur de DA alimenté avec du lisier bovin

6.2.1 Analyse des performances des bioréacteurs avec et sans injection d'air

La figure 6.7 présente la courbe de rendement spécifique en CH_4 pour les deux bioréacteurs avant et après le début de l'injection d'air (15 juin 2009). Notez que pour le cycle de digestion précédant cette date, le taux de chargement a été augmenté de 33% pour des raisons indépendantes de cette expérience. De plus, il y a eu à partir du 15 juin 2009, un changement au niveau du mélange fèces et urine alimenté dans les bioréacteurs, a occasionné une chute moyenne des rendements spécifiques en CH_4 de 20%. De plus, nous verrons dans la section 6.2.2 que ceci a aussi eu un impact sur la concentration en H_2S dans l'effluent gazeux.

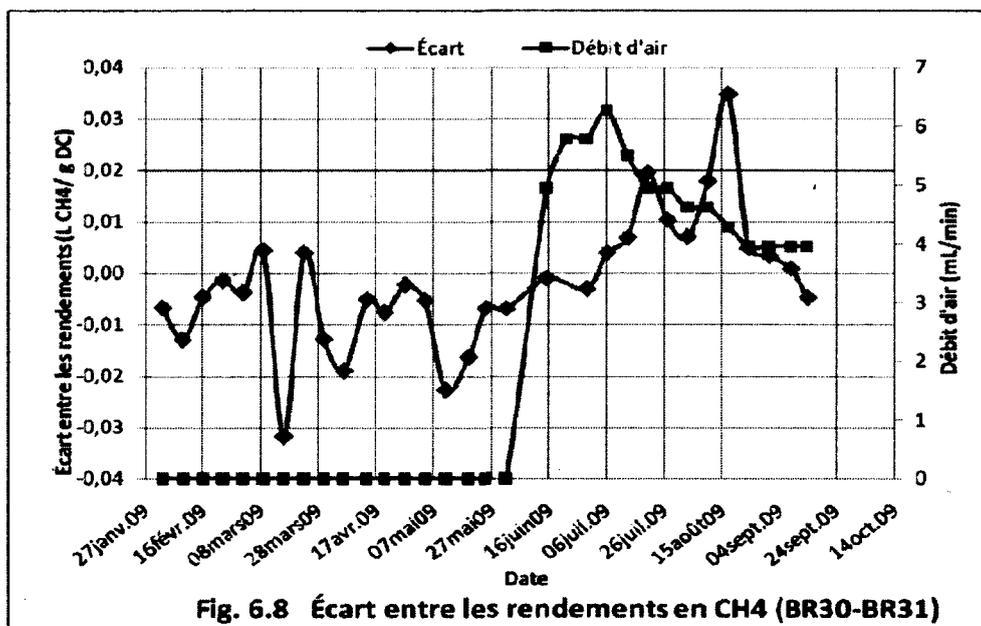
Pour la période d'injection d'air (13 cycles de digestion = 91 jours), la moyenne des rendements était de $0,120 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DCO}$ pour le bioréacteur témoin (BR30) et $0,112 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DCO}$ pour le bioréacteur en micro-aérobie. Ainsi, le BR31 a présenté en moyenne un rendement 6,7% plus faible par rapport au BR30. Donc, l'injection d'air a légèrement diminué le rendement spécifique en CH_4 . Par contre, pour les quatre derniers cycles, l'écart entre les rendements des bioréacteurs se rétrécit si bien que pour cette période, le BR30 donne un rendement 0,87% plus élevé que le BR31. On considère que cet écart est trop faible pour être jugé significatif. Il faut aussi comprendre qu'il existe une différence de base entre les rendements des bioréacteurs et ce indépendamment de l'aération. Avant le 15 juin 2009, le BR30 était en moyenne 2,9% plus faible que le BR31, même si tous les paramètres d'opération étaient identiques. Cette variabilité s'explique par des différences au niveau des manipulations, par exemple lors des alimentations, par des différences dans le lisier alimenté ou par une légère perte de calibration des équipements de mesure du biogaz.



La figure 6.8 présente l'écart entre les rendements des deux bioréacteurs obtenu pour chaque cycle de digestion, ainsi que le débit d'air appliqué lors de ce cycle. Le débit d'air a été diminué entre le 6 juillet et le 24 août pour évaluer quel serait le niveau minimal d'aération permettant de faibles concentrations de H₂S dans l'effluent gazeux, tout en limitant la dilution du biogaz. Par contre, il n'est pas possible de faire de lien direct entre la diminution du débit d'air et la diminution de l'écart entre les rendements spécifiques en CH₄ pour les 4 derniers cycles de digestion.

Le cycle du 17 août 2009 présente l'écart le plus élevé observé pendant la période d'expérimentation. Cette diminution soudaine du rendement du BR31 peut difficilement être expliquée par la diminution graduelle du débit d'air alimenté dans le bioréacteur, car la situation se rétablit au cycle suivant. L'impact de l'injection d'air sur le ratio CH₄/CO₂ sera discuté plus loin à la section 6.2.2. Du moins, mentionnons que ce paramètre était particulièrement bas pour le BR31 ($1,44 \pm 0,01$) comparativement au BR30 ($1,87 \pm 0,01$) lors du cycle du 17 août 2009. De plus, il sera possible d'observer plus loin dans cette section que le BR31, au 4^e jour du cycle, présentait un niveau plus élevé d'acide acétique et propionique (respectivement 1221 mg L^{-1} et 126 mg L^{-1}) comparativement au BR30 (respectivement 572 mg L^{-1} et 87 mg L^{-1}). Ainsi, même s'il a complété son cycle de manière acceptable, le BR31 présentait spécifiquement pour ce cycle, une différence au niveau des ces deux paramètres d'opération. Une hypothèse plausible serait que le taux de chargement ait différencié pour les deux

bioréacteurs, même si la procédure d'alimentation doit normalement éviter ceci. Ainsi, cela conforte la conclusion que l'aération de la phase gazeuse du BR31 a eu peu, voir pas d'impact sur le rendement spécifique en CH₄. La diminution de l'écart du rendement spécifique en CH₄ entre les deux bioréacteurs au cours de cette expérience peut être attribuée soit à la diminution du débit d'air, soit à l'adaptation de la flore bactérienne aux conditions micro-aérobies.



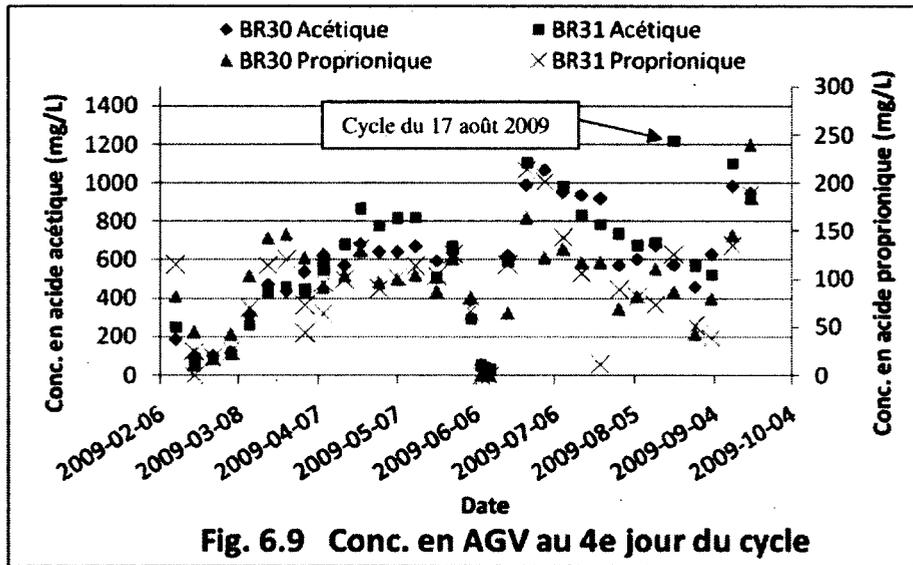
Le tableau 6.2 présente les principaux paramètres de performance des bioréacteurs durant la période d'injection d'air. Les bioréacteurs n'ont pas présenté de différences significatives au niveau des taux de réduction des ST, des VS et de la DCOT. Donc, ceci confirme que l'oxygénation de la phase gazeuse n'a pas eu d'impact sur le processus de DA.

Tableau 6.2 Paramètres de performance des bioréacteurs

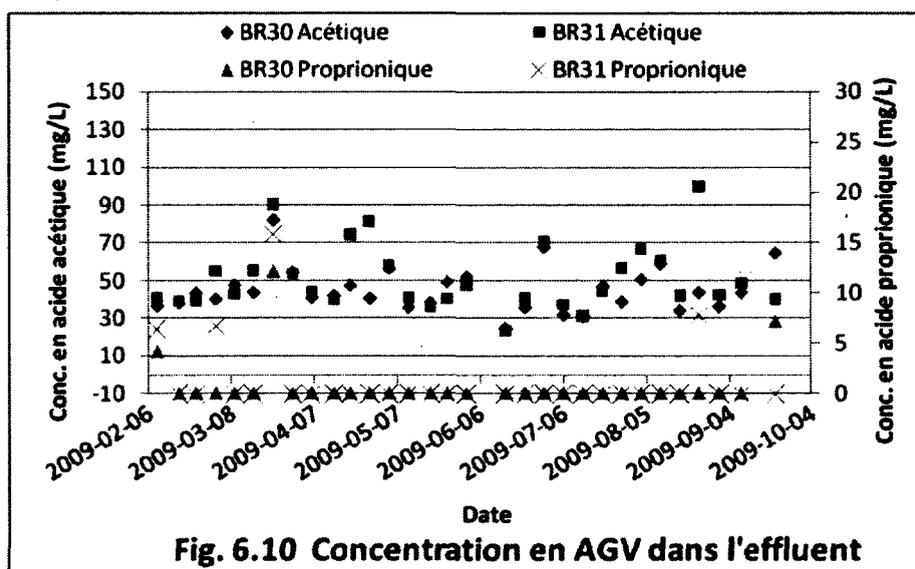
Paramètres d'opération	BR30	BR31
% réduction des TS	35±8	33±8
% réduction des VS	40±9	39±9
% réduction de la DCOT	39±10	37±11

La figure 6.9 présente la concentration d'AGV mesurée au quatrième jour du cycle, suite à une agitation de la phase liquide. Ainsi, par ce graphique, il est possible de comparer le

déroulement du cycle pour les deux bioréacteurs. Un écart important de concentration serait soit le signe que le bioréacteur est en problème, soit qu'il a reçu un taux de chargement différent de l'autre bioréacteur. On observe que les deux bioréacteurs suivent des profils similaires tant au niveau de l'acide acétique, que de l'acide propionique. Par contre, tel que discuté à la page précédente, le cycle du 17 août 2009 (identifié sur la figure) présente une différence particulièrement importante.



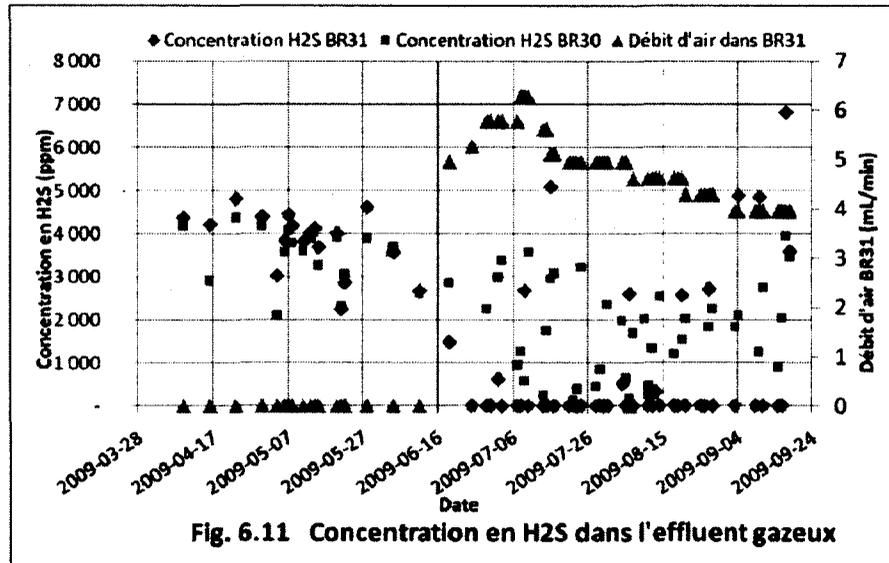
La figure 6.10 présente la concentration d'AGV mesurée dans l'effluent des bioréacteurs. Il s'agit donc de l'analyse du surnageant échantillonné à la fin du cycle. On observe que pour les deux bioréacteurs l'acide acétique se maintient à des niveaux faibles et l'acide propionique à des niveaux indétectables, ce qui signifie que le cycle de digestion est terminé. En effet, ces analyses confirment que la concentration d'AGV a chuté entre le 4^e jour du cycle (fig. 6.9) et l'analyse faite à la fin du cycle, confirmant que le processus de digestion s'est bien déroulé. D'autre part, la différence de concentration entre les deux bioréacteurs n'est pas significative. Dans le cas de l'acide acétique, on obtient pour le BR30 une moyenne de $58 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$ et de $62 \pm 19 \text{ mg L}^{-1}$. En ce qui a trait à l'acide propionique, une concentration de $4 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ a été mesurée pour le BR30 et de $4 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ pour le BR31.



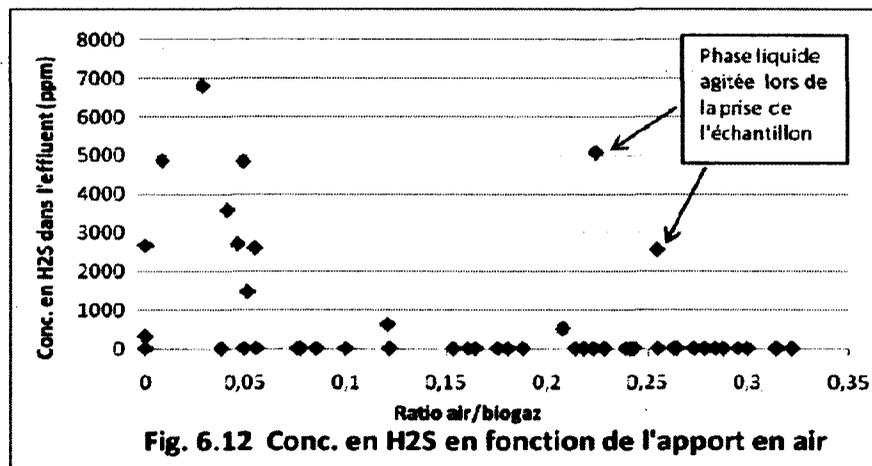
6.2.2 Composition de l'effluent gazeux et débit d'air appliqué

La figure 6.11 présente la concentration en H_2S tout au long de l'expérience. Notez que les concentrations présentées pour ce document sont corrigées pour être exprimées sans l'azote, de telle sorte à rendre comparable les résultats. En effet, le processus de DA ne produit pas d'azote et aussi, les quantités retrouvées dans l'effluent gazeux varient tout au long d'un cycle, affectant la concentration en H_2S mesurée.

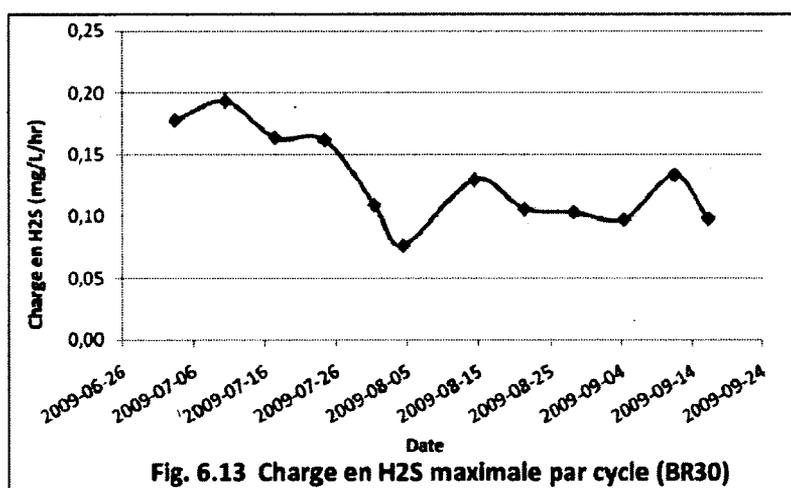
D'une part, une diminution généralisée de la concentration en H_2S est observée après le 15 juin 2009, possiblement attribuable au changement de lisier à cette date. La moyenne de concentration en H_2S pour le BR30 passe ainsi de 3527 ppm pour la période avant injection d'air présentée sur ce graphique, à 1435 ppm après. Tout de même, une différence marquée est observée entre les deux bioréacteurs, après le début de l'injection d'air. Plus spécifiquement, le BR30 présente des concentrations indétectables (<300 ppm), jusqu'à 3958 ppm en H_2S . Pour ce bioréacteur, ce sont 20% de ces 50 analyses qui ont présenté des concentrations indétectables (<300 ppm). Ce sont 75% des analyses dans le cas du BR31. Les analyses par tubes colorimétriques ont pu confirmer à 21 reprises des concentrations indétectables (<50 ppm) pour le BR31, comparativement à une seule fois pour le BR30.



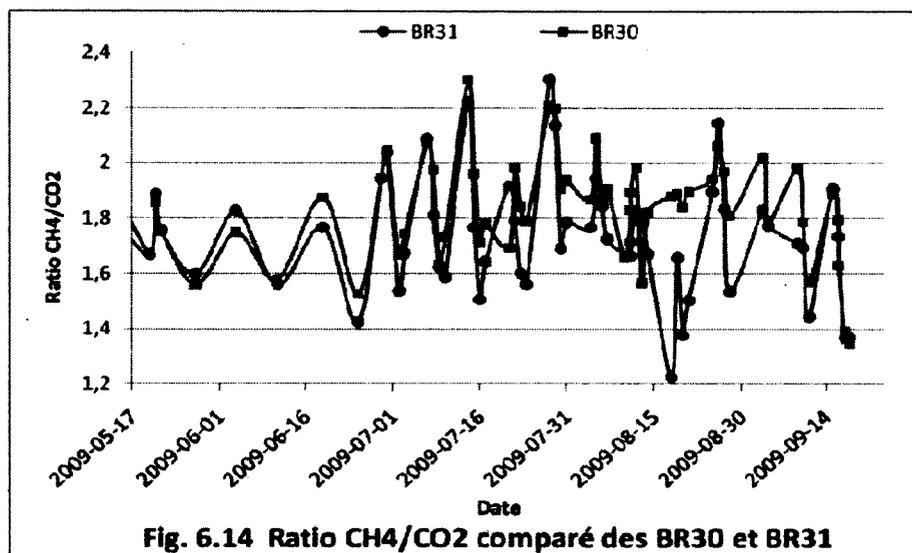
De plus, 8 des 10 analyses pour lesquelles du H₂S était détecté dans le BR31, sont survenus la même journée du cycle, soit la 4^e journée. Il s'agit de la journée où la production de biogaz est la plus importante (21 à 35 L CH₄ jr⁻¹). Ainsi, on peut faire l'hypothèse que l'apport en air a été insuffisant pour ces journées, considérant que la pompe n'est pas contrôlée en temps réel en fonction du niveau de production du biogaz. La figure 6.12 supporte cette hypothèse puisque du H₂S est détecté uniquement pour de faibles concentrations d'azote (< 4,3%). Les deux points identifiés sur ce graphique représentent des journées où la phase liquide a été agitée par erreur peu de temps avant la prise de l'échantillon. L'agitation a eu pour effet de libérer de manière ponctuelle le H₂S dissout dans la phase liquide.



La figure 6.13 présente la charge maximale en H₂S pour chaque cycle pendant la période d'injection d'air, mais pour le BR30 seulement (anaérobie). La charge la plus élevée a été mesurée le 10 juillet 2009 avec une moyenne de 0,19 mg H₂S L⁻¹ h⁻¹ pour cette journée (3576 ppm H₂S). C'est cette valeur qui est utilisée comme référence maximale pour comparer avec les performances du bioréacteur non alimenté en substrat présentées à la section 6.1.2. Il n'y avait pas de H₂S détectable dans l'effluent gazeux du BR31 pour cette journée (<50 ppm). Ceci équivaut à une réduction de 98,6% du H₂S par rapport à ce qui a été produit par le BR30 pour cette journée (ratio air/biogaz = 0,19).



La figure 6.14 présente le ratio CH₄/CO₂ pour les BR30 et BR31. La variation observée pour ce paramètre dépend du moment où l'échantillon est pris dans le cycle, du taux de chargement organique, mais aussi de la nature du substrat digéré. Les deux bioréacteurs présentent des profils similaires ce qui confirme que le cycle de digestion se déroulait de manière similaire pour les deux bioréacteurs. Par contre, on observe que le cycle débutant le 17 août 2009 présente une différence marquée entre les bioréacteurs. Ceci confirme les éléments discutés dans la section 6.2.1 au niveau du rendement du BR31 lors de ce cycle.

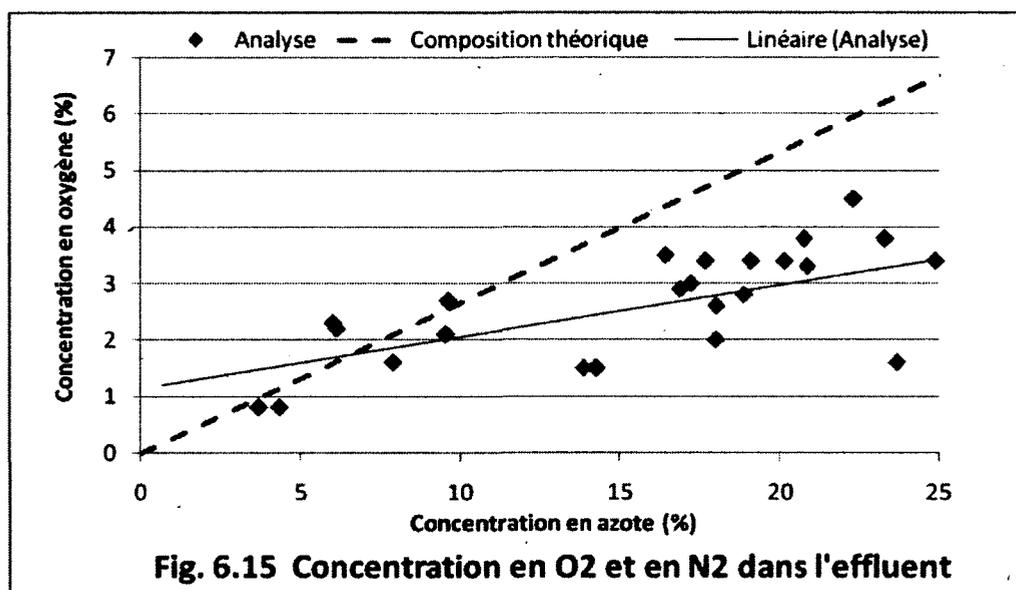


Un ratio moyen CH_4/CO_2 de $1,85 \pm 0,01$ a été obtenu pour le BR30 comparativement à $1,73 \pm 0,01$ pour le BR31 (50 analyses). L'hypothèse la plus probable est qu'une partie de la DCO (AGV, acides aminées, hydrates de carbone, etc.) a été utilisée par des bactéries aérobies facultatives pour produire du CO_2 .

La figure 6.15 présente la concentration en O_2 en fonction de la concentration en N_2 . La pente de la composition théorique de l'air est également présentée sur ce graphique. La pente de la droite de corrélation montre que plus le ratio air/biogaz est important (équivalent au % N_2), plus la concentration en O_2 est faible par rapport à la composition théorique de l'air. L'hypothèse est que la consommation en O_2 est limitée par le taux de transfert à l'interface gaz-liquide et donc gouvernée par la concentration en O_2 dans la phase gazeuse.

Cette consommation d'oxygène est attribuée à des processus aérobies facultatifs et non pas à l'oxydation du H_2S . En effet, le taux de transformation du H_2S le plus important rencontré lors de cette expérience ($0,19 \text{ mg H}_2\text{S L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) aurait engendré la consommation théorique de 1,7% de l' O_2 alimenté lors de cette journée. Ce calcul est basé sur le rapport stœchiométrique $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de l'équation d'oxydation du H_2S (équation 4.1).

À la lumière de ces résultats, il apparaît essentiel que contrairement à cette expérience, il faille contrôler en continue l'apport en air en fonction de la production de biogaz. On éviterait ainsi des concentrations en oxygène trop élevées dans la phase gazeuse du bioréacteur et donc un taux de transfert important vers la phase liquide. En effet, les résultats de cette étude portent à penser qu'un apport trop grand en air peut nuire au rendement spécifique en CH_4 du bioréacteur. Cet élément doit être validé par des expériences supplémentaires.



7.0 CONCLUSION

7.1 Sommaire des résultats

7.1.1 Boues de DA non alimentées en lisier

Les boues de DA psychrophiles non alimentées en substrat offrent une plus grande capacité de transformation du H_2S comparativement à un bioréacteur alimenté en lisier. Le bullage d'un biogaz artificiel dans 15 L de boues a permis d'enlever jusqu'à $1,27 \text{ mg } H_2S \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ avec un taux de conversion de 96,9%. Il s'agit d'une capacité de transformation 6,7 fois supérieure à la charge maximale rencontrée dans un bioréacteur alimenté avec du lisier bovin. On explique cette capacité d'oxydation du H_2S plus grande par l'absence de processus de digestion aérobie facultatif de la matière organique, comme c'est le cas quand un substrat est alimenté au bioréacteur. Ainsi l'oxygène serait davantage disponible pour oxyder le H_2S .

L'expérience n'a pas permis d'établir un bilan de soufre cohérent entre ce qui a été enlevé de la phase gazeuse et ce qui a été récupéré dans la phase liquide. On explique ceci par un problème avec l'échantillonnage de la phase liquide et/ou par de fines particules de soufre solide qui auraient été emportées par l'effluent gazeux. Par contre, une partie du soufre a été récupérée à la surface du liquide ainsi que sur les parois du bioréacteur de la phase gazeuse. Ceci représentait 15,6% de ce qui a été enlevé du biogaz.

Le bullage du biogaz dans les boues de DA a eu peu d'impact sur sa composition avec une augmentation de seulement $0,9 \pm 0,2\%$ de la concentration en CH_4 . La consommation d'oxygène a été jugée négligeable avec une diminution de 1% du ratio O_2/N_2 ce qui est en accord avec la quantité théorique d'air requise pour oxyder les quantités de H_2S injectées.

Le taux de conversion maximal obtenu dans le cadre de cette expérience est très inférieur à ce qui est présenté dans la littérature pour des biofiltres. En 2006, Lee et al. proposent un tableau énumérant les performances de plusieurs biofiltres dont les résultats ont été publiés antérieurement. Les capacités d'élimination du soufre se situent entre 25 et $428 \text{ mg S } L^{-1} \text{ h}^{-1}$. Les boues devront être testées dans des conditions différentes pour permettre une comparaison avec ce genre d'application.

7.1.2 Boues de DA alimentées en lisier

L'expérience a permis de démontrer que l'injection d'air dans la phase gazeuse d'un bioréacteur de DA opéré à basse température et alimenté avec du lisier bovin, permet de réduire la concentration en H₂S du biogaz à des niveaux souvent inférieurs à 50 ppm. Le BR31 a présenté une concentration en H₂S indétectable pour la journée où on a mesuré la production de H₂S la plus importante dans le BR30 (0,19 mg H₂S L⁻¹ boues h⁻¹). Ceci correspond une réduction de 98,6%, en comparant les deux bioréacteurs.

Toutefois, il apparaît indispensable de contrôler l'apport en air en fonction de la production de biogaz, de telle sorte à maintenir une concentration minimale en air entre 5 et 6%. Ceci est d'autant plus vrai dans le contexte d'une opération en batch pour minimiser la dilution du biogaz.

La présence d'oxygène dans la phase gazeuse a affecté la performance du BR31 au début de l'expérience avec une diminution de 6,7% du rendement de ce bioréacteur par rapport au BR30. Cet écart se rétrécit à la fin de l'expérience et devient non significatif avec moins de 1% d'écart pour les 4 derniers cycles de digestion. On explique ces résultats soit par la diminution du débit d'air, soit par l'adaptation de consortium de bactéries aux conditions micro-aérobies. La stabilité du système n'a pas été compromise par l'oxygénation des boues comme en témoigne les profils d'AGV. De même, les performances de dégradation de la matière organique (ST, SV et DCO) ne sont pas influencées de manière significative.

Un ratio moyen CH₄/CO₂ de 1,85±0,01 a été obtenu pour le BR30 comparativement à 1,73±0,01 pour le BR31 (50 analyses). Une partie de l'oxygène serait utilisée par des bactéries aérobies facultatives pour produire du CO₂. La relation entre l'O₂ et l'azote confirme qu'une partie de l'oxygène a été consommée par un processus de dégradation aérobie de la matière organique. La réaction d'oxydation du H₂S à elle seule ne permet d'expliquer la diminution de la concentration en O₂ par rapport au ratio théorique de l'air. En effet, seulement 1,7% de l'oxygène fourni au bioréacteur qui a été consommé pour cette réaction.

7.2 Contribution

Cette recherche permet de confirmer que l'injection d'air dans la phase gazeuse d'un bioréacteur de DA psychrophile, limite de manière importante les émissions de H₂S. Le procédé n'a pas diminué les performances du système, ni compromis sa stabilité. Aucune recherche n'avait permis jusqu'à ce jour de confirmer que la technologie de DA psychrophiles, tel que développée par Agriculture et Agroalimentaire Canada, présenterait cette capacité, pourtant confirmée pour les technologies mésophiles. De plus, ce procédé nécessite un investissement minime, est très simple à mettre en place, et présente des avantages majeurs au niveau commercial.

7.3 Travaux futurs

Les recherches sur l'injection d'air dans la phase gazeuse d'un bioréacteur en cycle de traitement méritent d'être approfondies et ce quand le ratio air/biogaz est contrôlé en continu. D'autre part, l'injection de l'air dans la phase liquide d'un bioréacteur en cycle de traitement, plutôt que dans la phase gazeuse, est une approche traitée dans la littérature qui pourrait présenter un intérêt.

Dans un cas ou dans l'autre, il faut évaluer avec précision l'impact de ce procédé sur le rendement spécifique en méthane. Il est aussi nécessaire de déterminer quel est le ratio air/biogaz optimal et déterminer quel paramètre opérationnel devrait être utilisé pour le contrôler. À cet effet, le potentiel d'oxydoréduction pourrait servir de paramètre de contrôle, tel que proposé par Khanal et al., 2003.

L'utilisation des boues de DA psychrophiles comme inoculum pour un bioréacteur dédié uniquement à l'oxydation du H₂S, est une alternative qui mérite d'être approfondie. L'enjeu des prochaines recherches reposera principalement sur la méthode la plus efficace pour assurer le contact entre le H₂S et les bactéries ayant la capacité de le transformer en S⁰.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Abatzoglou, N. et Boivin, S. (2008) A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 3(1) :42-71
- Arogo, J., Zhang, R. H., Riskowski, G. L., Day, D. L. (2000) Hydrogen sulphide production from stored liquid swine manure: A laboratory study, *American Society of Agricultural Engineers*, 43 (5):1241-1245
- Burgess, J. E., Parsons, S. A. et Suetz, M. (2001) Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology :a review, *Biotechnology advances* 19 :35-63
- Brown Christine, Ministère de l'alimentation de l'agriculture et des affaires rurales (2006) http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/field/news/croptalk/2006/ct_0606a2.htm, page consultée le 20 décembre 2009
- Celis-García, M. L. B., Ramírez, F., Revah, S., Razo-Flores, E. et Monroy, O. (2004) Sulphide and oxygen inhibition over the anaerobic digestion of organic matter : influence of microbial immobilization type, *Environmental Technology* 25 :1265-1275
- Chung, Y-C, Huang, C., Tseng, C-P, (1996) Operation optimization of Thiobacillus thioparus CH11 biofilter for hydrogen sulphide removal, *Journal of biotechnology*, 52 : 31-38
- Cirne, D. G., Van der Zee, F. P., Fernandez-Polanco, M. et Fernandez-Polanco, F. (2008) Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate, *Environmental Science & Biotechnology*, 7:93-105
- Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail, CSST, Service du répertoire toxicologique (2000) http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=4143, page consultée le 19 décembre 2009
- Dupont, L., Accorsi, A., Explosion characteristics of synthesised biogas at various temperatures (2006) *Journal of hazardous materials*, 136 (3):520-525
- Environnement Canada, Les pluies acides et les faits (2005) <http://www.ec.gc.ca/pluiesacides/acidfact.html>, page consultée le 19 décembre 2009
- Fortuny, M., Baeza, J. A., Gamisans, X., Casas, C., Lafuente, J., Deshusses, M. A. et Gabriel, D. (2008) Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters, *Chemosphere*, 71:10-17
- Grant, C. A., Derksen, D. A., Blackshaw, R. E., Entz, T. et Janzen, H. H. (2007) Differential response of weed and crop species to potassium and sulphur fertilizer, *Canadian journal of plant science* 87 (2) : 293-296
- Janssen, A. J. H., Lettinga, G. et Keizer, de A. (1999) Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur. Colloidal interfacial aspects of biologically produced sulphur particles, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 151 :389-397
- Jenicsek, P., Keclik, F., Maca, J. et Bindzar, J. (2008) Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solids wastes, *Water Science & Technology* 58 (7) : 1491-1496
- Jensen, A. B. et Webb, C. (1995) Treatment of H₂S-containing gases : A review of microbiological alternatives, *Enzyme and microbial technology* 17 :2-10
- Jeong, T-Y., Cha, G-C., Seo, Y-C., Jeon, C., Choi S. S. (2008) Effect of COD/sufate ratios on batch anaerobic digestion using waste activated sludge, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14: 693-697

- Jin Y., Veiga, M. C. et Kennes, C. (2005) Effects of pH, CO₂, and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter chemical, *Biotechnology and Bioengineering*, 92 (4):463-471
- Khanal, S. K., et Ju-Chang, F. (2003) Anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulfide toxicity, *Journal of environmental engineering, ASCE* 129 (12) :1104-1111
- Kleerebezem, R. et Mendez, R. (2002) Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulphide removal from biogas and post-denitrification, *Water Science & Technology*, 45 (10):349-356
- Lanting, J., et Shah, A. S. (1992) Biological removal of hydrogen sulfide from biogas, *46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings* (1992) 709-714
- Laurson, J. Kr., Karavanov, A. N. (2006) Process for sulphur recovery, regeneration of spent acid, and reduction of NO_x emissions, *Chemical and Petroleum Engineering*, 42 (5-6) : 229-234
- Lee, E. Y., Lee, N. Y., Cho, K-S et Hee, W. R. (2006) Removal of hydrogen sulphide by sulphate-resistant *Acidithiobacillus thiooxidans* AZ11, *Journal of bioscience and bioengineering*, 101 (4): 309-314
- Massé, D. I., Droste, R. L., Kenedy, K. J., Patni, N. K. et Munroe, J. A. (1997) Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor, *Canadian Agricultural Engineering* 39 (1) : 25-33
- Massé, D. I. et Masse, L. (2000) Treatment of slaughterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactors, *Canadian Agricultural Engineering* 42 (3) : 131-137
- Massé, D. I. et Masse, L. (2001) The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors, *Bioresource Technology* 76:91-98
- Nagl, Gary (1997) Controlling H₂S emission, *Chemical Engineering*, 104 (2):125-131
- Nishimura, S. et Yoda, M. (1997) Removal of hydrogen sulphide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, *Water Science & Technology*, 36 (6-7) : 349-356
- Schieder, D., Quicker, P., Schneider, R., Winter, H., Prechti, S. et Faulstich, M. (2003) Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system : experience with technical operation, *Water Science Technology* 48 (4) :209-212
- Shurson, J., Whitney, M. et Nicolai, R., (1999) Manipulating diets may reduce hydrogen sulphide emissions, *Feedstuffs*, 71 (4) : 12-17
- Soreanu, G., Al-Jamal, M. et Bland, M. (2005) Biogas treatment using an anaerobic biosystem, *Proceedings of the 3rd Canadian Organic Recycling Conference Calgary, Canada* 1 au 4 juin 2005
- Syed, M. A., Henshaw, P. F., (2003) Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur, *Water research*, 37:1932-1938
- Syed, M. A., Soreanu, G., Falletta, P. et Béland, M. (2006) Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological process – A review, *Canadian Biosystems engineering* 48 :2.1-2.14
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. et Stensel, H. D. (2003), *Wastewater Engineering Treatment and Reuse - Metcalf & Eddy*, 4^e édition, New York, États-Unis, Mc Graw- Hill, 1819 p.
- Truong, Linda Van-Anh (2004) *Purification du biogaz provenant de la digestion anaérobie du lisier de porc*, mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Département de génie chimique, Sherbrooke, Canada, 73 p.

- Tsai, J. , Jeng, F-T. et Chiang, H-L, (2001) Removal of H₂S form Exhaust Gas by Use of Alkaline Activated Carbon, *Adsorption*, 7:357-366
- Van der Zee, F. P., Villaverde, S., García, P. A. et Fdz.-Polanco, F. (2007) Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments, *Bioresource Technology* 98 :518-524
- Van Haren, M. et Fleming, R., Electricity and heat production using biogas from the anaerobic digestion of livestock manure – Literature review
[http://www.ridgetownc.com/research/documents/fleming Electricity and Heat from manure.pdf](http://www.ridgetownc.com/research/documents/fleming_Electricity_and_Heat_from_manure.pdf), page consultée le 19 décembre 2009
- Varani F., The H₂S removal system, <http://www.odorfilter.com/Biogas%20Final%20doc.pdf>, page consultée le 20 décembre 2009, conversation téléphonique et échange de courriel avec le president de l'entreprise le 11 avril 2008
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Rytov, S.V. et Ponomarev A.V. (1994) Simulation model “Methane” as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter, *Bioresource Technology*, 48:1-8