

Titre: Recirculation des filtres réactifs pour l'enlèvement des carbonates : effets de l'augmentation du pH sur la déphosphatation dans les filtres à scories d'acier
Title:

Auteur: Allan Costa Nunes
Author:

Date: 2025

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Costa Nunes, A. (2025). Recirculation des filtres réactifs pour l'enlèvement des carbonates : effets de l'augmentation du pH sur la déphosphatation dans les filtres à scories d'acier [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/68858/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/68858/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Dominique Claveau-Mallet
Advisors:

Programme: Génie civil
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Recirculation des filtres réactifs pour l'enlèvement des carbonates : effets de l'augmentation du pH sur la déphosphatation dans les filtres à scories d'acier

ALLAN COSTA NUNES

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie civil

Août 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Recirculation des filtres réactifs pour l'enlèvement des carbonates : effets de l'augmentation du pH sur la déphosphatation dans les filtres à scories d'acier

présentée par **Allan COSTA NUNES**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Émilie BÉDARD, présidente

Dominique CLAVEAU-MALLET, membre et directrice de recherche

Yves COMEAU, membre et codirecteur de recherche

Benoît BARBEAU, membre

Elena TORFS, membre externe

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à la Professeure Dominique Claveau-Mallet pour le soutien indéfectible et l'attention constante qu'elle a accordés à ce projet de doctorat. Au-delà du lien directrice-doctorant, elle m'a toujours accueilli comme une véritable amie. L'opportunité de participer des tâches complémentaires m'a offert une vision plus large du milieu universitaire, notamment à travers un projet pilote mené avec le service de santé et de sécurité au travail, ainsi que l'intégration de la recherche au monde de l'entreprise lors d'un stage MITACS.

J'adresse également mes remerciements à mon codirecteur, le professeur Yves Comeau, qui m'a accompagné dès les phases préparatoires du doctorat et est devenu un ami que j'admire beaucoup. Ses conseils, tant sur le plan académique que personnel, m'ont permis d'approfondir des aspects stratégiques du traitement des eaux usées dans les StaRREs, applicables aux systèmes unifamiliaux de petite échelle.

Ma reconnaissance va aussi à mes collègues techniciens de laboratoire, en particulier Gabriel St-Jean et Mélanie Bolduc, qui ont constitué un pilier essentiel pour les formations, les analyses et la construction des réacteurs. Notre collaboration a toujours été empreinte d'humanité et d'horizontalité.

Je remercie la société Bionest pour l'opportunité offerte dans le cadre du stage MITACS, et plus spécialement Alexandre Moreau, Étienne Boutet, Vahid Salehi, Dominique Boivin et Mehdi Harb. Découvrir la culture de l'entreprise et contribuer à divers projets pilotes ainsi qu'à des installations réelles, tout en assurant le suivi auprès des clients, a enrichi mon expérience professionnelle. La confiance qui m'a été accordée et l'autonomie dont j'ai bénéficié ont été particulièrement appréciées.

Je suis profondément reconnaissant envers mes parents pour le soutien constant tout au long de ma formation. Leur présence, même à distance, et nos appels quotidiens ont été un pilier émotionnel indispensable ; j'espère leur rendre encore plus fiers grâce à cette nouvelle étape franchie.

Je remercie tout particulièrement mon épouse, Cássia Andrade Said, d'être chaque jour à mes côtés et de m'inspirer. Son soutien inconditionnel durant notre période de séparation, puis depuis notre mariage, n'a cessé de nourrir et de renforcer notre amour.

Enfin, je souhaite remercier mes amis et témoins de mariage, Joanderson James et Mariana Honório. Votre amitié et votre présence ont été précieuses bien avant mon arrivée au Canada et le sont restées depuis.

Ce projet a été financé par la Chaire de recherche du Canada sur le traitement de l'eau décentralisé et à petite échelle (numéro de dossier 950-232871).

RÉSUMÉ

Cette thèse répond à la problématique du phosphore présent dans l'eau usée domestique dans les applications d'assainissement autonome. Cette thèse visait à intégrer des filtres réactifs de scories d'aciérie électrique (EAF) dans un traitement secondaire avancé afin de réduire la concentration de carbone inorganique (CI) et de phosphore (P). La première étude a évalué la recirculation comme moyen de prolonger la durée de vie de ces filtres par diminution des carbonates dans un décanteur. Deux configurations de recirculation ont été testées pour précipiter les carbonates en amont du filtre : recirculation de l'effluent vers la fosse septique (en amont du réacteur à biofilm) ou vers un décanteur avant le filtre à scories. Les deux configurations ont maintenu la concentration d'orthophosphate inférieure à 0,06 mg P/L, et la recirculation vers la fosse septique n'a pas compromis l'élimination de la MES ni de la DCO. Cependant, sans isolation de l'air ambiant, la recirculation a accru la concentration de CI à l'entrée du filtre, augmentant le risque de colmatage. Les simulations montrent qu'un filtre exposé au CO₂ peut présenter une longévité de 3,0 ans et l'opération de recirculation vers un décanteurs étanché la longévité peut se prolonger à 6,0 ans. Ces résultats soulignent l'importance d'empêcher l'intrusion de CO₂ pour améliorer la longévité du filtre.

La deuxième étude a évalué si un décanteur isolé de l'air en amont du filtre à scories pouvait réduire le CI. Des barils de filtre en scories ont été testés avec des recirculations de 50 % et 100 % dans ce décanteur. Cependant, même avec ce décanteur scellé, la recirculation n'a pas diminué le CI. Par ailleurs, la concentration en P est passée d'environ 0,2 mg P/L sans recirculation à 0,4 mg/L (50 %) puis 1,6 mg/L (100 %). Ces résultats indiquent que la recirculation seule, même avec un décanteur isolé, est insuffisante pour réduire le CI dans l'alimentation des filtres à scories.

La troisième étude a exploré la plage de pH d'alimentation optimale pour le filtre à scories, en testant des recirculations de 50 % à 125 % et l'ajout de NaOH. Le pH 9,4–10,1 a entraîné une forte libération de Ca²⁺ (59–63 mg/L) et des concentrations finales en P de 0,2–0,3 mg P/L. Cependant, à pH > 10,8 la libération de Ca²⁺ a chuté à 49–53 mg/L et la concentration a atteint 1,6 mg/L. L'alcalinisation par addition de NaOH a montré des tendances similaires : à pH 10,1 et 10,8, les niveaux de Ca et de P sont similaires à ceux trouvés sous la recirculation, et porter le pH à 12,2 a annulé l'élimination du P tout en réduisant la libération de Ca à 2,5 mg/L. Les simulations

suggèrent qu'un pH cible de 8,6 pour l'effluent du décanteur (28 mg C/L, 2,4 mg P/L) porterait a longévité du filtre à environ 2,6 ans.

ABSTRACT

This project aimed to integrate electric-arc furnace (EAF) steel-slag reactive filters into advanced secondary treatment to reduce inorganic carbon (IC) and phosphorus (P) concentrations.

The first study assessed recirculation as a means of prolonging filter life by lowering carbonate levels in a settling tank. Two recirculation configurations were tested for carbonate precipitation upstream of the filter: recirculation to a septic tank (upstream of the biofilm reactor) or to a settling tank located just before the slag filter. Both configurations kept the orthophosphate concentration below 0.06 mg P/L, and recirculation to the septic tank did not compromise TSS or COD removal. However, without isolation from ambient air, recirculation increased the IC concentration at the filter inlet, raising the risk of clogging. Simulations show that a filter exposed to CO₂ may have a lifespan of 3.0 years, while the operation of recirculation to a sealed settler can extend the lifespan to 6.0 years. These results highlight the importance of preventing CO₂ ingress to enhance filter lifespan.

The second study evaluated whether an air-sealed settling tank upstream of the slag filter could reduce IC. Slag-filter barrels were tested with 50 % and 100 % recirculation into this sealed tank. Even with sealing, recirculation did not decrease IC. Moreover, the P concentration increased from about 0.2 mg P/L with no recirculation to 0.4 mg P/L at 50 % recirculation and 1.6 mg P/L at 100 %. These results indicate that recirculation alone, even with a sealed tank, is insufficient to reduce IC in the slag-filter influent.

The third study explored the optimal influent pH window for the slag filter, testing recirculation rates of 50 % to 125 % and NaOH addition. At pH 9.4–10.1, strong Ca²⁺ release (59–63 mg/L) was observed, and final P concentrations of 0.2–0.3 mg P/L were achieved. However, at pH > 10.8, Ca²⁺ release fell to 49–53 mg/L and the P concentration reached 1.6 mg P/L. NaOH alkalization showed similar trends: at pH 10.1 and 10.8, Ca and P levels mirrored those under recirculation, and raising the pH to 12.2 eliminated P removal while cutting Ca release to 2.5 mg/L. Simulations suggest that targeting a pH of 8.6 for the settling-tank effluent (28 mg C/L, 2.4 mg P/L) would extend filter longevity to roughly 2.6 years.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1.1 Structure de la thèse	2
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Traitement autonome des eaux usées pour les résidences isolées.....	4
2.2 Traitement biologique des eaux usées.....	8
2.2.1 Exposition des biofilms au calcium	13
2.3 Enlèvement du phosphore dans le traitement des eaux usées	17
2.3.1 Filtres réactifs pour l'enlèvement du phosphore	19
2.4 Nitrification et tamponnement de l'eau.....	25
2.5 L'effet de la précipitation du CaCO_3 sur la longévité des scories d'aciers	31
2.6 Colmatage calcique dans les champs d'épuration.....	33
2.7 La déprotonation sous l'augmentation du pH des affluents des filtres à scories	34
2.8 Modélisation des filtres à scories en PHREEQC	35
CHAPITRE 3 OBJECTIF GÉNÉRAL DE LA THÈSE.....	38
3.1 Sous objectifs	38

CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : RECIRCULATING STEEL SLAG FILTER IN DECENTRALIZED TERTIARY WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS: ENHANCING OR REDUCING THE LONGEVITY?	42
4.1	Introduction	43
4.2	Material and methods	45
4.2.1	Domestic wastewater characteristics.....	45
4.2.2	Tertiary septic bench-scale systems	45
4.2.3	Analytical determinations	48
4.2.4	Statistical analyses.....	48
4.2.5	Mathematical modeling and simulation	49
4.3	Results	51
4.4	Discussion	55
4.4.1	Recirculation increases the phosphorus recovery potential	55
4.4.2	Recirculation changes biofilm appearance but not TSS removal	56
4.4.3	Exposure to atmosphere cancels the potential of recirculation for clogging mitigation	59
4.4.4	Simulation of longevity and selection of the best configuration.....	61
4.5	Conclusion.....	65
4.6	Acknowledgements	66
CHAPITRE 5	AU-DELÀ DE LA PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM : EFFICACITÉ DE LA FIXATION DU PHOSPHATE, PILOTÉE PAR LA DÉPROTONATION ÉLECTROSTATIQUE, DANS L’AFFLUENT DE COLONNES DE SCORIES D’ACIER À PH ÉLEVÉ.	67
5.1	Contexte	67
5.2	Matériel et méthodes	69

5.2.1	Système de traitement secondaire	69
5.2.2	Système de traitement tertiaire — filtres à scories d'acier.....	71
5.2.3	Analyses sur échantillons de l'eau	73
5.2.4	Modélisation du décanteur et des filtres à scories.....	74
5.3	Résultats et discussions	76
5.3.1	Élévation des concentrations en carbone inorganique observée dans un bassin de décantation scellé	76
5.3.2	Enlèvement du phosphore par les filtres à scories	80
5.3.3	Estimation de l'enlèvement du phosphore par l'intégration de la réaction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	85
5.3.4	Estimation des coûts d'implantation et d'entretien d'un système de traitement tertiaire	89
5.4	Conclusion.....	91
CHAPITRE 6 IMPACT DE L'ÉLEVATION DU PH SUR L'EFFICACITÉ ET LA LONGÉVITÉ DES FILTRES À SCORIES D'ACIER POUR L'ÉLIMINATION DU PHOSPHORE		93
6.1	Contexte	93
6.2	Matériels et méthodes.....	94
6.2.1	Préparation de la solution synthétique	94
6.2.2	Description des colonnes du traitement tertiaire	95
6.2.3	Analyses sur échantillons d'eau	96
6.2.4	Modélisation des filtres à scories et optimisation de la recirculation vers un décanteur	97
6.3	Résultats et discussion.....	97

6.3.1	Impact des régimes de recirculation et d'alcalinisation sur le pH et la libération de Ca^{2+} dans les filtres à scories	97
6.3.2	L'effet de la hausse du pH sur l'efficacité de l'enlèvement du phosphore dans les filtres à scories.....	102
6.3.3	Optimisation des débits de recirculation et de la longévité des filtres à scories .	105
6.4	Conclusion.....	110
CHAPITRE 7	DISCUSSION GÉNÉRALE	111
CHAPITRE 8	CONCLUSION	116
8.1	Recommandations pour les recherches futures	118
RÉFÉRENCES	120
ANNEXES	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Caractéristiques des eaux usées essentiellement domestiques.....	5
Tableau 2-2 Performance des éléments épurateurs (source : adapté de USEPA, 1992).....	7
Tableau 2-3 Limites des polluants selon le niveau de traitement (source : adapté de MDDEFP, 2009).....	8
Tableau 2-4 Précipités de orthophosphate formés (Sedlak, 1991).....	23
Tableau 2-5 Traitement des eaux usées dans réacteurs à membrane, performances de l'ajoute de Ca^{2+} (source : Sehar et al., 2016).....	25
Table 4-1 Synthetic wastewater composition used to feed the septic systems.	46
Table 4-2: Applied steel slag filters effluent recirculation ratios based on the septic tank feeding flow.....	48
Table 4-3 P-Hydroslog model rate equations and equilibrium constants.....	51
Table 4-4 TSS, TP and IC loadings (g/d) at sampling points of the bench-scale units (N=6).....	54
Table 4-5: Simulated longevity under the recirculation into a septic tank (system A) and into a settling tank (system B).....	62
Table 4-6: Comparison of three slag filter configurations for tertiary level P removal in decentralized wastewater treatment	64
Tableau 5-1 Composition des eaux usées influentes de la fosse septique de Grandes-Piles et de l'effluent du biofilm.	70
Tableau 5-2 Débit d'alimentation quotidien du bassin de décantation, provenant du réacteur à biofilm, au cours des trois phases du projet : (1) filtres à laitier sidérurgique en parallèle avec recirculation à 100 % ; (2) configuration en série sans recirculation ; (3) filtre à laitier A avec taux de recirculation de 50 %.....	72
Tableau 5-3 Hydroslog model rate equation and equilibrium constant integrated for calcium hydroxide binding reactions.....	75

Tableau 5-4 Comparaison de l'estimation des coûts annuels entre un système septique de traitement secondaire avancée et une filière de traitement tertiaire avec un filtre à scories en recirculation vers un décanteur.....	90
Tableau 6-1 : Solutions synthétiques pour l'alimentation des décanteurs des systèmes 1, 2 et 3, et du filtre à scories du système 4 (sous alcalinisation par NaOH).....	95
Tableau 6-2 Point de charge zéro des oxydes chimiques présents dans la composition des scories d'acier.....	109
Tableau 6-3 Comparaison de trois pH d'alimentation des filtres à scories pour l'élimination tertiaire du phosphore dans le traitement décentralisé des eaux usées	109
Table A 1 Primary influent wastewater sampled at Repentigny wastewater treatment facility used to feed the septic tanks during the project startup	143
Table A 2 Alkalinity relationships (Pa: partial alkalinity; Ta: Total alkalinity; Hach Co., 2017)	144
Table A 3 Experimental alkalinity (in mg CaCO ₃ /L) monitored in bench scale units A and B for recirculation ratios of 50%, 25% and 75%.....	145

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Système septique conventionnel (source : MDDEFP, 2009)	6
Figure 2-2 Croissance cellulaire et consommation des substrats dans un réacteur discontinu (source : adapté de WEF, 2010)	9
Figure 2-3 Plage de tolérance microbienne au pH (Henze et al., 1997; Seviour et al., 2009; Metcalf et Eddy, 2014)	13
Figure 2-4 Diffusion de substrats et O ₂ (source : adapté de Iwai et Kitao, 1994)	14
Figure 2-5 Exemples de détachement des solides dans les biofilms	16
Figure 2-6 Module de formation (cercle noir) et de perte (cercle blanc) du EPS en fonction du pH du mélange liquide (source : adapté de Seviour et al., 2009)	17
Figure 2-7 Taux de nitrification en fonction de la concentration d'O ₂	28
Figure 2-8 adapté de Hem et al. (1994)	28
Figure 2-9 Taux de nitrification selon le pH (source : adapté de Henze, 1997)	29
Figure 2-10 Démonstration des modèles de taux de nitrification maximum en fonction du pH pour les équations (source : Ekama et al., 2020)	30
Figure 4-1: Schematic of the experimental bench-scale systems showing the recirculation from the steel slag filter to the septic tank (A) and from steel slag filters to the settling tank (B). Sampling points are identified by circles (ST: septic tank effluent; BR: biofilm reactor effluent; SET: settling tank effluent; E: final effluent). Reactors volumes indicated in liters.	47
Figure 4-2 Experimental results for TSS (A), COD (B), pH (C), TIC (D) and o-PO ₄ (E) monitoring in bench-scale units A (shaded bars) and B (patterned bars). Steel slag filters effluent's pH : 11,5 during the project.	52
Figure 4-3: Biofilm shape characteristics and precipitate formation. A: from BR-B volume biofilm reactor at day 63; B: from BR-A under recirculation ratio 50% at day 21; C: from BR-A under	

- recirculation ratio 25% at day 42 and D: from BR-A under recirculation ratio 75% at day 63. Red circles indicate the observed white precipitates on the biomass..... 58
- Figure 4-4: Effluent pH (panel A) and effluent o-PO₄ (panel B) curves from the P-Hydroslag slag filter simulations for exhaustion estimation in steel slags filters. The red line marks the pH threshold for steel slag exhaustion (Figure A. CO₂-sealed simulation represents sealing of the settling tank from atmospheric CO₂). 63
- Figure 5-1 Schéma des pilotes expérimentales montrant le courant latéral recirculé depuis les barils de scories d'acier vers le bassin de décantation. Les points d'échantillonnage et leur identification sont indiqués par des cercles sur le schéma. 71
- Figure 5-2 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents du BR et du SET. Les phases de recirculation sont présentées dans l'ordre 100 % (fûts en parallèle), 0 % (fûts en série) et 50 % (filtre A uniquement)..... 77
- Figure 5-3 Bila de masse du flux de carbone inorganique dans la filière du traitement tertiaire . 80
- Figure 5-4 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents des filtres à scories A et B. Les phases de recirculation sont présentées comme suit : 100 % (barils en parallèle), 0 % (barils en série) et 50 % (filtre A uniquement). 81
- Figure 5-5 Concentrations de phosphore total dans les effluents des filtres à scories sous des taux de recirculation de 100 % (barils en parallèle), 0 % (barils en série) et 50 % (filtre A uniquement)..... 84
- Figure 5-6 Concentration de phosphore dans chaque cellule simulée d'un baril unique (filtre A) selon le modèle P-Hydroslag original (ligne continue - 1) et le modèle P-Hydroslag amélioré (ligne pointillée - 2)..... 86
- Figure 5-7 Concentration simulée en phosphore total dans le filtre A (1–12 h) et le filtre B (13–24 h) durant la phase 2 (barils en série) selon le script P-Hydroslag modifié..... 87

Figure 5-8 Concentration de calcium dans FA et FB selon la modification de modèle proposée et les analyses expérimentales, lors de 100 % de recirculation (barils en parallèle) et 0 % de recirculation (barils en série).....	88
Figure 6-1 Schéma des systèmes pilotes : recirculation des effluents des filtres à scories (systèmes 1 et 2), ajout d'alcalinité au moyen d'une eau saturée issue d'un réservoir de scories d'acier (système 3) et injection directe de NaOH (système 4). Les points d'échantillonnage et leur identification sont indiqués par des cercles sur le schéma.	95
Figure 6-2 Résultats expérimentaux des concentrations de calcium dans les effluents des décanteurs (SET et SETe – source externe de scories) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (SF-NaOH) (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH)	98
Figure 6-3 Résultats expérimentaux des pH dans les effluents des décanteurs selon les débits de recirculation imposés.....	101
Figure 6-4 Résultats expérimentaux des concentrations d'ortho phosphates dans les effluents des décanteurs (SET et SETe) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH).....	103
Figure 6-5 Profil de concentration en phosphore dans les effluents des filtres à scories des conditions pH 8,0, pH 9,0, SF-50 et SF-75, et longévité estimée dans les scénarios exempts de carbone inorganique.	106
Figure 6-6 Profil des concentrations en phosphore le long de l'extension des filtres à scories selon le pH d'alimentation imposé. (SF-50 pH 9,8; SF-75 pH 10,1; SF-100 pH 10,4; SF-125 pH 10,8).....	107
Figure A 1 Conceptual diagram of simulation approach applied in the biological settling tank and biofilm reactor in system B (SUMO), and septic tank A, settling tank and slag filters (PHREEQC)	145
Figure A 2 Experimental results for NH ₄ (a) and NO ₃ (b) monitoring in bench scale units A and B.	146

Figure B 1 Microscopie des biofilms et formation filamenteuse (sans échelle)	147
Figure B 2 Réacteurs pilotes (Chapitre 4)	149
Figure B 3 Filtre à scories dans le 163e jour d'opération	150
Figure B 4 Routine d'analyses en laboratoire.....	150
Figure C 1 Fosse septique et réacteur à biofilms dans le conteneur convertit à laboratoire	151
Figure C 2 Traitement tertiaire : Décanteur, filtres à scories e neutralisation	152
Figure C 3 Scellement du couvercle du décanteur	152
Figure C 4 Filtres à scories.....	153
Figure C 5 Isolement des bouchons de recirculation dans la tête de la station de pompage	153

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BF	Blast furnace
BOD5	Demande biochimique en oxygène après 5 jours
BOF	Basic oxygen furnace
BR	Réacteur à biofilms
CAL	Calcite
CI (IC)	Carbone inorganique
CO ₃ ²⁻	Carbonate
CODs	Demande chimique en oxygène soluble
DCO (COD _t)	Demande chimique en oxygène totale
DPAO	Organismes accumulateurs de polyphosphate dénitrifiants
EAF	Electric arc furnace
EBPR	Élimination biologique améliorée du phosphore
EPS	Substances polymériques extracellulaires
FS	Fosse Septique
HAP	Hydroxyapatite
HCO ₃ ⁻	Bicarbonate

HRT	Temps de séjour hydraulique
TRH _v (HRT _v)	Temps de séjour hydraulique en vide
K	Conductivité hydraulique
k _{sp}	Constante du produit de solubilité
k _T	Constante de vitesse de réaction à la température
MES (TSS)	Solides en suspension totaux
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
MVES (VSS)	Matières volatiles en suspension
n	Porosité
NT	Azote total
o-PO ₄	Orthophosphates
P	Phosphore
PHA	poly(β-hydroxyalcanoates)
PAO	Organismes accumulateurs de polyphosphate
PT	Phosphore total
Q	Débit
SET	Décanteur
SI	Indice de saturation
θ	Coefficient de température (facteur d'Arrhenius)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le traitement des eaux usées est nécessaire pour leur restitution adéquate vers les milieux récepteurs à des niveaux de polluants non nuisibles à l'environnement et la vie humaine. Le phosphore est un élément fondamental pour les êtres vivants, mais les déchets produits par les activités anthropiques peuvent augmenter sa disponibilité dans l'environnement. L'eutrophisation résultant de l'enrichissement en phosphore et azote entraîne la dégradation des sources d'eau, rendant l'environnement favorable à la prolifération accélérée des cyanobactéries (Chambers et al., 2001). Malgré la réglementation canadienne qui prévoit une réduction importante de la concentration de phosphore dans les produits d'entretien ménager à partir de 2010, celui-ci demeure présent dans les fèces et l'urine dans les eaux usées domestiques.

Les systèmes septiques conventionnels sont des installations peu complexes conçues pour desservir une résidence unifamiliale ou un petit bâtiment. La configuration la plus commune comprend une fosse septique et un champ d'infiltration. Une étude du gouvernement du Canada (2011) a montré que la population du pays desservie par des systèmes septiques particuliers était d'environ 14 %. Entre les années 2002 et 2018, une augmentation significative d'environ 100 000 installations portant ce type de traitement a été observée dans la seule province de Québec, totalisant environ 800 000 fosses septiques (FQM, 2018), néanmoins, le taux de la population desservie par l'assainissement municipal entre les années de 2014 et 2017 est resté stable à 86% (Canada, 2017).

Récemment, l'utilisation de technologies passives pour l'élimination du phosphore a suscité l'intérêt des milieux universitaires et des entreprises pour des solutions réalisables dans les systèmes individuels de traitement des eaux usées domestiques (Drizo et al., 1999 ; Vohla et al., 2011). L'une des solutions économiquement intéressantes et de faible complexité opérationnelle est l'utilisation des matériaux réactifs alcalins (Forget, 2001; Bowden et al., 2009 ; Claveau-Mallet et al., 2018 ; Penn et al., 2020). Cependant, les problèmes liés à l'épuisement et au colmatage des filtres à scories d'acier de four à arc électrique (EAF) exigent de nouvelles solutions pour augmenter leur longévité (Claveau-Mallet et al., 2020). Notamment, la recirculation de ces effluents vers les procédés en amont favorise la précipitation du phosphate de calcium et réduit les

charges de carbone inorganique qui accélèrent le colmatage des filtres. Dans ce projet, des filtres à scories d'acier en recirculation sont intégrés dans une chaîne de traitement des eaux usées décentralisée contenant également un réacteur secondaire à biomasse attaché afin de réduire les charges de polluants qui provoquent les obstructions de nature physiques, physico-chimiques et biologiques dans les filtres et un réservoir de neutralisation de l'effluent traité à CO_2 pour le contrôle du pH au-dessous de 9,0.

L'emploi des scories d'aciérie électrique (EAF) pour la déphosphatation des eaux usées domestiques demeure une approche encore peu explorée, qui nécessite des recherches supplémentaires afin de combler les lacunes scientifiques existantes.

1.1.1 Structure de la thèse

La présente thèse, rédigée sous forme d'articles, comprend un article par sous-objectif (un soumis et deux en préparation). Les chapitre 2 et 3 présentent la revue de la littérature et les objectifs de la thèse. D'abord, la revue traite des fondements du traitement autonome et décentralisé des eaux usées domestiques, des études ayant démontré le succès des filtres à scories d'acier, ainsi que des effets de l'élévation du calcium et de l'alcalinité dans les fosses septiques et les réacteurs à biofilm. Ensuite, elle examine les effets indésirables de la présence de carbonates dans les filtres à scories d'acier et les principales sources de carbone inorganique au sein d'une filière septique. Enfin, la revue présente les bases de la modélisation conceptuelle du traitement physico-chimique dans les filtres à scories soumis à une recirculation latérale.

Le chapitre 4 présente l'article 1 et il répond au sous-objectif 1. Deux chaînes pilotes, chacune dotée d'une fosse septique et d'un réacteur aérobique à biofilm, ont été construites à l'échelle de laboratoire. Dans le système A, le filtre à scories d'acier a été installé directement à la suite du traitement secondaire et la recirculation appliquée à la fosse septique. Dans le système B, un décanteur a été intercalé entre le réacteur à biofilm et le filtre à scories afin de permettre une recirculation post-traitement biologique. Une eau synthétique, reproduisant les caractéristiques des eaux usées domestiques, a alimenté les fosses septiques. L'article 1 est actuellement en révision :

Nunes, A. C., Comeau, Y., Claveau-Mallet (soumis le 9 juillet 2025). « Recirculating Steel Slag Filters in Decentralized Tertiary Wastewater Treatment Systems: Enhancing or Reducing the Longevity? ». *Process Safety and Environmental Protection*

Le chapitre 5, qui correspond aux résultats complémentaires, répond au sous-objectif 2. Il présente un décanteur isolé au moyen d'un couvercle étanche et alimenté par pompage depuis le réacteur à biofilm. L'isolement du décanteur est essentiel pour empêcher le piège de CO₂ de l'air ambiant et conduire à la réduction des carbones inorganiques dans les filtres à scories.

Le chapitre 6 présente résultats complémentaires qu'investigue les taux de recirculation sont imposés aux décanteurs pour l'augmentation du pH de l'alimentation des filtres au-dessus de 9,0 pour évaluer les impacts de ce paramètre sur l'enlèvement du phosphore. L'alcalinisation par NaOH a été également utilisée pour la hausse du pH directement dans un des filtres. Le projet a montré les impacts de l'augmentation des ratios de recirculation sur l'enlèvement du phosphore dans les filtres à scories.

Les chapitres 7 et 8 proposent enfin une discussion générale et critique de l'ensemble du travail, ainsi que les conclusions et recommandations pour des recherches futures.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Traitement autonome des eaux usées pour les résidences isolées

Compte tenu des grandes distances entre les résidences les plus éloignées dans les petites villes ou à la campagne, la construction et l'entretien d'un réseau d'égouts centralisé deviennent économiquement impraticables, ce qui exige des solutions compactes qui desservent l'accès à l'assainissement à un seul ou un petit groupe de bâtiments (USEPA, 1997). Selon le règlement sur l'évacuation et le traitement des eaux usées des résidences isolées applicable au Québec, sont classées dans cette catégorie les habitations comprenant jusqu'à six chambres à coucher ou des bâtiments de service ou commerciaux dont les eaux rejetées ne dépassent pas un débit quotidien de 3 240 litres (MDDEFP, 2009).

Les eaux usées générées dans un bâtiment sont envoyées directement à la fosse septique afin de séparer les matières particulaires qui s'y trouvent et qui pourraient entraver le processus biologique et l'écoulement en aval. La fraction facilement décantable s'y accumule, formant une couche de boues, tandis que les composés flottants, tels que les huiles et les graisses, ont tendance à flotter et à former une couche d'écume (Crites et Tchobanoglous, 1998). Une chicane est installée aux deux tiers du réservoir, concentrant un plus grand volume de boues dans la première chambre. (Seabloom, 1982). Un piège à graisse doit être prévu en amont de la fosse pour les établissements commerciaux dont les flux de cuisson sont importants, tels que les restaurants, les cantines, les haltes routières, les hôtels, etc. (MDDEFP, 2009).

La variation du débit en assainissement autonome peut être moins prévisible que dans les réseaux communautaires et produire une influence plus importante aux traitements avancés (MDDEFP, 2009). Cependant, le temps de rétention hydraulique élevé des fosses septiques permet d'égaliser les charges polluantes, réduisant ainsi les variations de charges importantes pour les procédés qui suivent (Lettinga, 1996).

Dans un logement ordinaire, les effluents proviennent des chasses d'eau, des bains, de la lessive, des déchets de vaisselle et des déchets de nettoyage domestique. L'absence de broyeurs à déchets dans les éviers de cuisine réduit d'environ 30 %, 25 % et 1,7 % la charge en matières en suspension

(MES), la demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO5) et le phosphore total (Pt), respectivement (Université de Wisconsin, 1978). L'étanchéité des réservoirs en béton et des conduits en PVC, empêche l'intrusion ou la fuite d'eau souterraine dans le système, simplifiant ainsi les limites de l'étude pour le bilan massique. Le Tableau 2-1 montre les concentrations de polluants dans les effluents domestiques mesurés en DBO5, MES, phosphore total et coliformes fécaux.

Tableau 2-1 Caractéristiques des eaux usées essentiellement domestiques

Paramètres	Tchobanglous et Burton, 1991	EPA, 2002	Burks et Minnis, 1994	BNQ, 2004	Otis, 1975
DBO5 (mg/L)	210-530	155-286	100-400	100-300	142-174
MES (mg/L)	237-600	153-330	100-400	100-350	-
Pt (mg/L)	10-27	6-12	5-20	-	11-18
Colif. fécaux (UFC/100 mL)	106-1010	106-108	106-108	-	-

Le niveau d'enlèvement des polluants requis doit répondre aux caractéristiques du site où les installations se trouvent et des sources d'eau affectées. La configuration conventionnelle est composée d'une fosse septique, décrite ci-dessus, et d'un élément épurateur (Figure 2-1). Le traitement par infiltration dans le sol constitue un procédé biologique aérobie pour la dégradation des polluants qui s'écoulent vers les eaux souterraines. Ils sont construits en respectant les variations saisonnières de la hauteur du niveau de la nappe phréatique, la composition du sol et les distances minimales par rapport aux éléments sensibles, tels que les puits d'eau potable, les zones de loisirs, les bâtiments, les marais et les eaux de surface (MDDEFP, 2009). Comme ces systèmes

ne sont pas dimensionnés pour l'élimination des nutriments, ils deviennent des sources de pollution diffuse (Claveau-Mallet et Comeau, 2020).

La percolation dans les sols est effective pour l'enlèvement de la matière organique et partiellement effective pour l'enlèvement des nutriments (Tableau 2-2). Dans une analyse à long terme de 10 systèmes septiques, Robertson et Ptacek (1998) ont montré des concentrations entre 0,5 et 5,0 mg P/L dans un panache qui coulait vers la nappe phréatique. Compte tenu de ces résultats, l'opportunité d'étudier et de développer de nouvelles technologies qui pourraient être installées au démarrage ou facilement adaptées aux structures existantes, pour le rejet d'effluents de meilleure qualité.

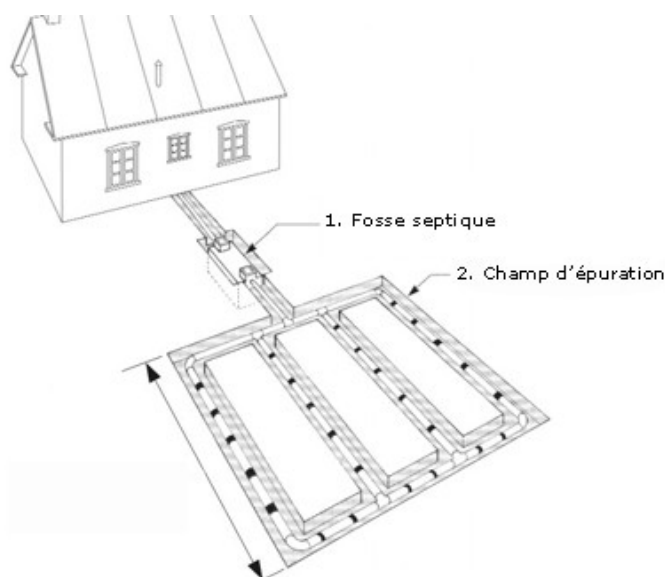


Figure 2-1 Système septique conventionnel (source : MDDEFP, 2009)

Tableau 2-2 Performance des éléments épurateurs (source : adapté de USEPA, 1992)

Paramètre	Concentration à sortie de la fosse septique (mg/L)	Enlèvement des polluants dans les sols	Références
DBO5	130-150	90-98%	Siegrist et al., 1986
Nt	45-55	10-40%	Reneau, 1997
Pt	8-12	85-95%	Sikora et al., 1976

Le traitement secondaire se caractérise par l'application d'un procédé biologique aux effluents du procédé primaire décrit précédemment. Les réacteurs doivent être dimensionnés pour supporter un débit égal ou supérieur au débit journalier, tel que décrit dans la norme NQ 3680-910. Quant à la norme sur les effluents, l'article 16.6 (Q-2, r. 22) indique que les effluents d'un système de traitement secondaire ne peuvent rejeter des eaux contenant des concentrations en MES supérieures à 30 mg/L et des concentrations en BOD5C supérieures à 25 mg/L. Le traitement tertiaire se décline en deux variantes, soient la réduction de la charge en phosphore ou la désinfection, selon les limites normées montrées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 Limites des polluants selon le niveau de traitement (source : adapté de MDDEFP, 2009)

Concentrations maximales selon le type de système de traitement

Paramètre	Traitement secondaire	Traitement secondaire avancé	Traitement tertiaire avec déphosphatation	Traitement tertiaire avec désinfection	Traitement tertiaire avec déphosphatation et désinfection
DBO _{5C} (mg/L)	25	15	15	15	15
MES (mg/L)	30	15	15	15	15
Pt (mg/L)	NA	NA	1	NA	1
Coliformes fécaux	NA	50 000 UFC/100 ml après réactivation		200 UFC/100 ml après réactivation	

NA : non applicable

2.2 Traitement biologique des eaux usées

Les micro-organismes responsables de la biodégradation des polluants dans les eaux usées domestiques sont naturellement présents dans celles-ci (Duncan et Nigel, 2003). Les composés organiques et inorganiques, ou donneurs d'électrons sont transformés chimiquement par des réactions d'oxydoréduction et utilisés dans le métabolisme des bactéries, c'est-à-dire pour obtenir de l'énergie pour leurs activités vitales (catabolisme) et pour la production de nouvelles cellules (anabolisme) (Madigan, 2019). D'autre part, certains organismes ont besoin d'accepteurs d'électrons que sont nécessaires pour que ces réactions se produisent, par exemple O₂, nitrite (NO₂-), nitrate (NO₃-), CO₂, SO₄²⁻ et Fe³⁺ (Rittman et McCarty, 2020).

La croissance de la biomasse dans un réservoir comprend quatre étapes de base : la phase d'adaptation, la phase de croissance exponentielle, la période stationnaire et la désintégration

cellulaire (Figure 2-2) dans un cycle d'alimentation discontinu (WEF, 2010). Pendant la première étape, les cellules sont exposées aux nouvelles conditions du milieu comme la disponibilité de l'espace, des sources de carbone, des nutriments, au pH, à la température, etc. (Rittman et McCarty, 2020) et produisent des protéines et des enzymes (Garbutt, 1997). Ensuite, la croissance exponentielle est due à la sélection des individus ayant la plus grande capacité à concourir pour les substrats disponibles. Lors de la limitation des ressources, une réduction abrupte du taux de division cellulaire est observée, allant de pair avec la mort bactérienne (Akerlund et al., 1995). Enfin, le manque de substrats ou l'inhibition aboutit à la mort des cellules (Qasim, 1999) et la courbe de décroissance est prononcée, car il y a consommation du carbone stocké dans les cellules mortes.

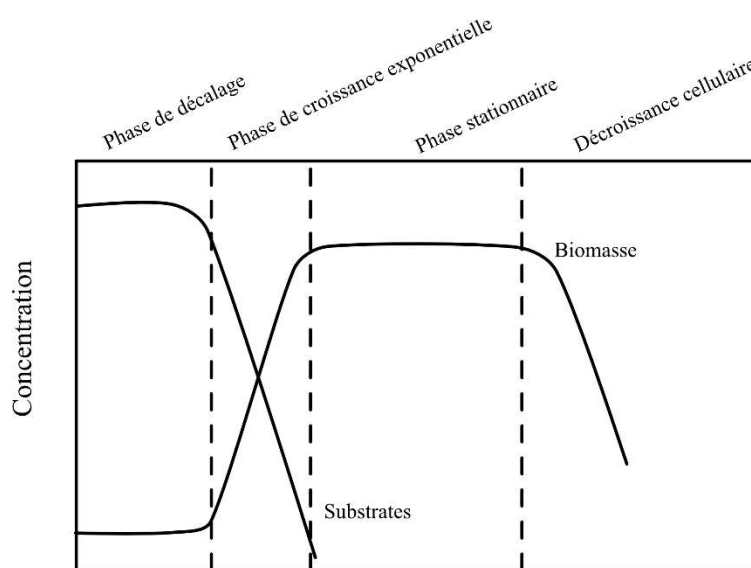
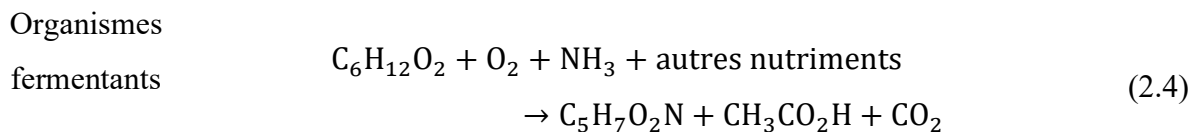
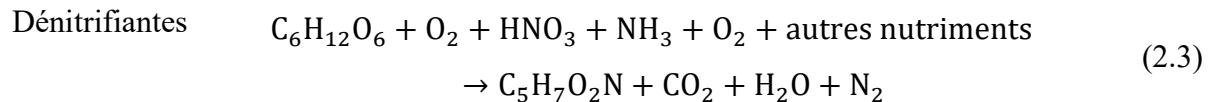
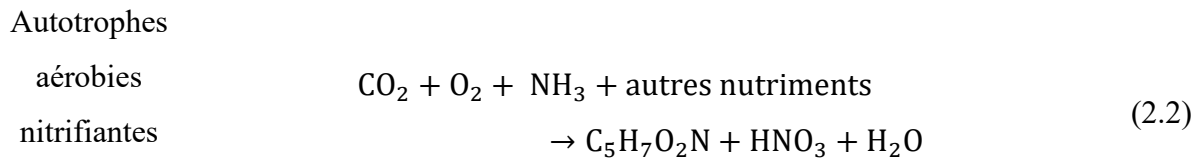
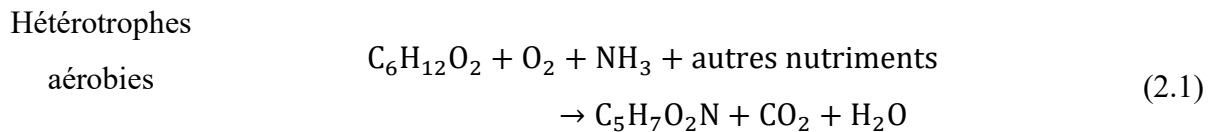
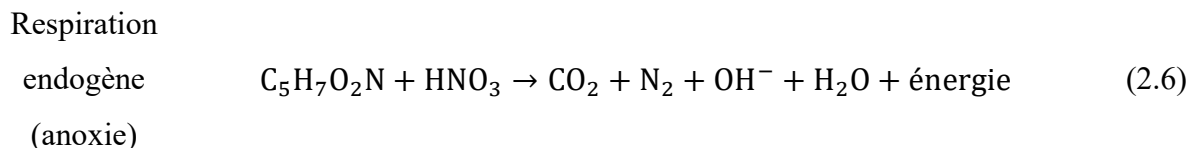
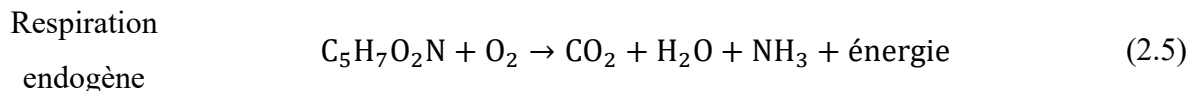


Figure 2-2 Croissance cellulaire et consommation des substrats dans un réacteur discontinu (source : adapté de WEF, 2010)

Dans le bilan stœchiométrique pour illustrer l'utilisation de substrats pour la production de biomasse, la formule empirique de la composition de la cellule microbienne par $C_5H_7O_2N$ proposée par Hoover et Porger (1952) est considérée comme une approximation satisfaisante pour une simplification pratique, et qu'en présence de phosphore, $C_60H_{87}O_{23}N_{12}P$ peut être utilisé (Tchobanoglous et al., 2003). Les caractéristiques de fonctionnement d'un réacteur biologique sont fondamentales pour la formation microbienne à favoriser, comme la présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu. Les organismes strictement aérobies ont besoin de O_2 comme accepteur

d'électrons, comme les bactéries hétérotrophes aérobies (eq. 1), les bactéries oxydant l'ammoniac (AOB) (eq. 1) et les bactéries oxydant les nitrites (eq. 12). En revanche, les individus obligatoirement anaérobies sont intolérants à l'oxygène, même sous forme de NO₂⁻ et NO₃⁻ (Madigan, 2019). En génie sanitaire, le concept d'anoxie est appliqué aux réservoirs sans oxygène libre, mais qui le contiennent à la forme associée (nitrite et de nitrate) dans le mélange liquide (David, 2020). Il convient également de souligner l'existence de micro-organismes facultatifs, tels que les organismes accumulateurs de polyphosphates (PAO). Ceux-ci, en présence d'O₂, sont très efficaces pour utiliser leurs réserves de poly-β-hydroxyalcanoates (PHA) pour la croissance cellulaire et la capture de PO₄³⁻. Dans un environnement anaérobie, ils utilisent le polyP et le glycogène pour la décomposition des acides gras volatils (AGV) en produisant des stockages de carbone sous forme de PHA. Ainsi, dans les traitements biologiques où il est prévu d'augmenter l'élimination du phosphore, l'alternance entre les conditions aérobies et anaérobies est nécessaire.





La température du mélange liquide est un facteur important à prendre en compte dans la cinétique microbienne (Zekker et al., 2016). Les températures maximales et minimales supportées par les groupes microbiens vont de -15°C à 122°C, et ceux-ci sont classés selon les plages qu'ils tolèrent : les psychrophiles de températures inférieures à 0° à environ 15°C, les mésophiles entre 10 et 40°C, les thermophiles entre 40 et 68°C, et les hyperthermophiles jusqu'à 65 à 115°C (Madigan, 2019). L'équation de van't Hoff-Arrhenius (eq. 9) est généralement utilisée dans les études et certains modèles mathématiques pour le calcul d'un coefficient cinétique à une température donnée (k_T), en prenant comme référence la cinétique de réaction (k_{20}) à 20°C, sur la base d'une constante de réaction (θ) comprise entre 1,02 (WEF, 2010) et 1,07 (Metcalf et Eddy, 2014) :

$$k_T = k_{20}\theta^{(T-20)} \quad (2.7)$$

Dans les endroits nordiques où les faibles températures sont récurrentement enregistrés, un réchauffeur peut être installé dans la voie de recirculation des effluents du traitement secondaire, garantissant que les températures soient maintenues à 10°C ou plus (BNQ, 2015). Daija et al. (2015), dans une comparaison des impacts sur les réactions anaérobies dans les fosses septiques, ont conclu que pour les temps de rétention hydraulique (TRH) élevés (supérieurs à 36 d), il n'y avait pas de réduction significative de l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) soluble et de MES en opération entre 5 et 15°C, donc le refroidissement de l'eau peut réduire l'efficacité du traitement biologique.

La réduction de l'activité microbienne dans les réservoirs dimensionnés pour un TRH plus faible peut se traduire par un effluent inadéquat. Les organismes hétérotrophes et nitrifiantes peuvent avoir leur taux de croissance maximal réduit d'environ 50 % ($\theta = 1,07$) pour une diminution de 10°C du mélange liquide (Metcalf et Eddy, 2014). Dans le traitement des eaux usées municipales, une plage entre 25 et 35°C est considérée optimale. Cela peut constituer un facteur de complication dans les régions tempérées, où la température des eaux usées peut varier de 3 à 27°C. La production de méthane, par exemple, cesse à environ 15°C, tandis que les organismes autotrophes sont dormant à des températures autour de 5°C (Costa et al., 2002; Leverenz et al., 2001). D'un autre côté, les micro-organismes occupant les couches plus profondes des biofilms peuvent bénéficier d'une solubilité accrue de l'oxygène dans l'eau, comme l'ont démontré Rusten et al. (1995) dans des réacteurs MBBR exploités entre 7 et 18°C.

Les micro-organismes sont résistants à une large gamme de pH, mais la plage de fonctionnement optimale pour les espèces les plus courantes dans les réacteurs biologiques utilisés dans le traitement des eaux usées domestiques est proche de la neutralité, entre 6,0 et 8,0 (Comeau, 2008), et certains d'entre eux peuvent tolérer des environnements légèrement alcalins de pH 9,0 (Henze, 1997) ou acides (WEF, 2010) (Figure 2-3).

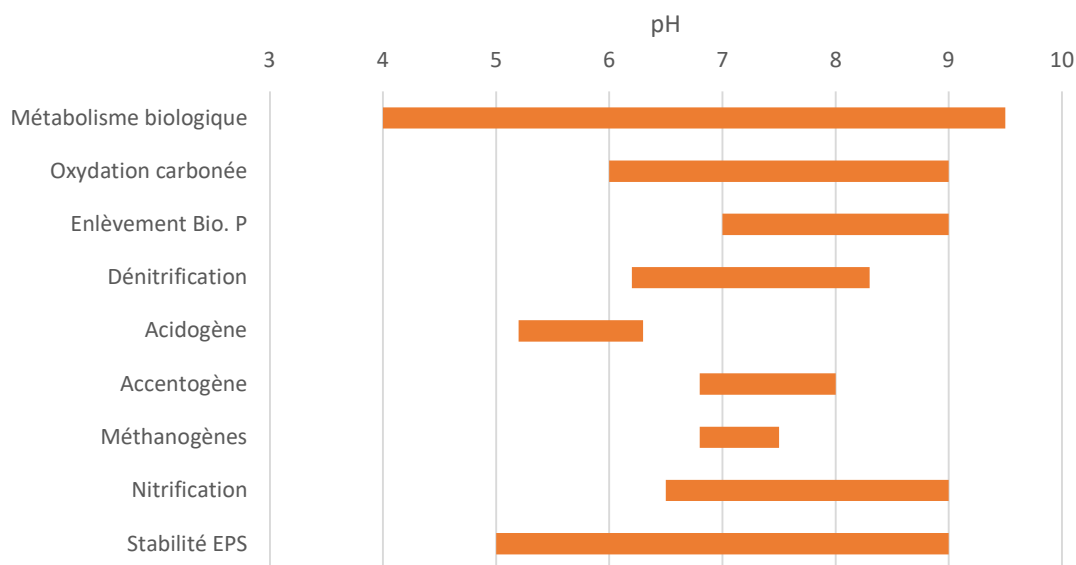


Figure 2-3 Plage de tolérance microbienne au pH (Henze et al., 1997; Seviour et al., 2009; Metcalf et Eddy, 2014)

2.2.1 Exposition des biofilms au calcium

Les biofilms sont des congglomérats microbiens denses qui s'établissent sous une surface rigide fixe ou un support inerte mobile, et entouré d'une matrice gélatineuse (Verma et al., 2006). Pour les cultures attachées, il est courant d'utiliser la terminologie de profondeur pour caractériser la dimension de sa structure physique, tandis que les solides en suspension sont généralement calculées en fonction du diamètre des floes ou des granules. Bien que les processus métaboliques soient similaires entre eux, l'accès aux substrats au sein des biofilms est modélisé essentiellement comme étant unidirectionnel et la région directement connectée au média dépend des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des couches qui la forment pour l'accès à l'oxygène, aux substrats et aux nutriments (Sørensen et Morgenroth, 2020).

Ce transport des composés nécessaires au maintien vital des cellules s'effectue par diffusion moléculaire. Ainsi, l'augmentation de son épaisseur ou la densité des couches peut limiter les ressources en certains points et profondeurs (Stewart 2003). Dans certaines expériences, il a été démontré que le manque d'O₂ à l'intérieur de la biomasse déclenchait la formation de zones

anoxiques et/ou anaérobies (Bassin et Dezotti, 2012; Shahot et al., 2015). Dans les systèmes où il est prévu d'effectuer principalement l'élimination de la matière organique, la concentration minimale de 2 mg O₂/L doit être maintenue (Rusten et al. 2006).

Selon le traitement en place, la stratification des couches de la biomasse des biofilms peut entraîner une amélioration de la qualité de l'effluent traité dans le procédé biologique, comme la présence du CO₂ pour les autotrophes, des accepteurs d'électron NO₂⁻, NO₃⁻ ou nécessiter de l'exposition anaérobie (Yilmaz et al., 2008). Une autre caractéristique rapportée dans la littérature est la distribution des consortiums microbiens. Les bactéries hétérotrophes aérobies sont très compétitives pour les sources de carbone et d'oxygène, et s'accumulent généralement dans les couches les moins profondes, alors que d'autres organismes ont tendance à se trouver dans des parcelles plus éloignées de la surface, comme les ANO et le NNO (Wang et al., 2020). Malgré la compétition pour l'oxygène et l'espace entre les bactéries hétérotrophes et autotrophes, dans un environnement fortement aéré (sans limitation de ce gaz à la surface du matériau support), les biosolides situés dans les zones périphériques sont plus sujets au détachement (Furumai et Rittman 1994). Il est possible d'observer brièvement la nature du processus de transport des composés vitaux au développement du biofilm à partir d'un diagramme de profil transversal (Figure 2-4).

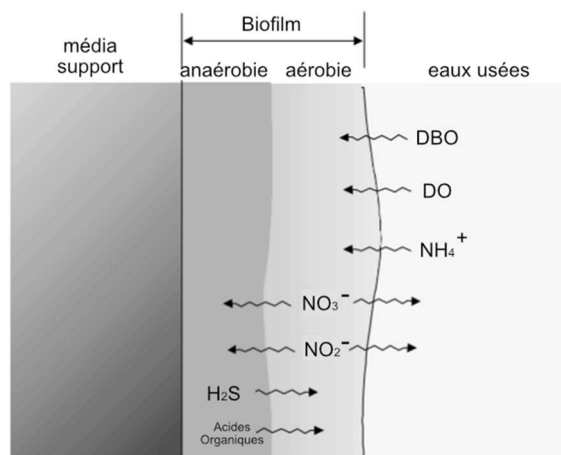


Figure 2-4 Diffusion de substrats et O₂ (source : adapté de Iwai et Kitao, 1994)

La formation des biofilms englobe des processus physiques, chimiques et biologiques (Nicoletta et al., 2000). L'étape d'établissement de la biomasse pendant le démarrage des réacteurs est lente, ce qui exige que les cellules microbiennes doivent entrer en contact avec le matériau support (Henze, 1997). Dans les réacteurs à fort taux d'aération, l'excès de turbulence à l'état initial ralentit ou même empêche l'adhésion microbienne (Hori et Matsumoto, 2010 ; Marshall, 1985 ; Peterson et al., 2015). La présence de cations monovalents et divalents peut faciliter l'adhésion primaire (réversible) sur les supports en réduisant les forces répulsives (Wang et al., 2018).

L'un des facteurs cruciaux pour le succès des bioréacteurs est la matrice de substances polymères extracellulaires (EPS) dans laquelle les micro-organismes sont immergés et se reproduisent (Camarota et Sant'anna 1998), et qui est caractéristique de l'adhésion secondaire, ou effective (Dunne, 2002 ; Liu et al., 2020 ; Wang et al., 2020). L'EPS est essentiellement composée de matériaux organiques tels que des polysaccharides, des acides nucléiques, des protéines et des lipides (Frølund et al. 1996). Cette structure gélatineuse agit comme un abri pour les bactéries, les protégeant ainsi d'une exposition directe à un changement brusque du volume du liquide de pH, de température, de toxicité, de matières organiques et de débits. Des études soulignent que les biofilms dont l'épaisseur est inférieure à 100 μm ne présentent généralement pas de limitation du substrat dans les proximités du matériau de support (Bassin et Dezotti, 2018). Les matériaux de support soumis à des contraintes hydrodynamiques plus élevées ont tendance à présenter des couches plus compactes et moins peuplées de bactéries filamenteuses (Rusten et al., 2006). Dans les réacteurs sur média fixe et soumis à de faibles turbulences, les forces de cisaillement sont moins efficaces au contrôle de l'agrandissement irrégulière de la biomasse, et se développent sous forme de branches.

Les biofilms ne se développent pas indéfiniment, et la perte de matières solides est le résultat de la complexité entre les facteurs internes à leur structure, les conditions du milieu dans lequel ils sont intégrés et l'existence de prédateurs (WEF, 2010). Il a été mentionné précédemment que les efforts hydrodynamiques (par exemple la turbulence causée par les bulles d'air) sont des facteurs à prendre en compte dans la formation des biofilms, cependant l'excès d'énergie appliquée peut produire un détachement (Tavares et al., 1995). Ce phénomène est classé en fonction de la nature du processus qui le déclenche. L'érosion et l'abrasion sont généralement responsables de la perte de particules

superficielles de manière étendue. L'érosion est causée par le stress des forces de cisaillement provenant de la turbulence des liquides, tandis que l'abrasion découle des chocs constants entre les particules en suspension et les biofilms (Boltz et al., 2008). Le détachement de grands fragments ponctuels est le résultat de la fragilité de la structure, ce qui entraîne la perte d'organismes situés à différentes profondeurs (Figure 2-5).

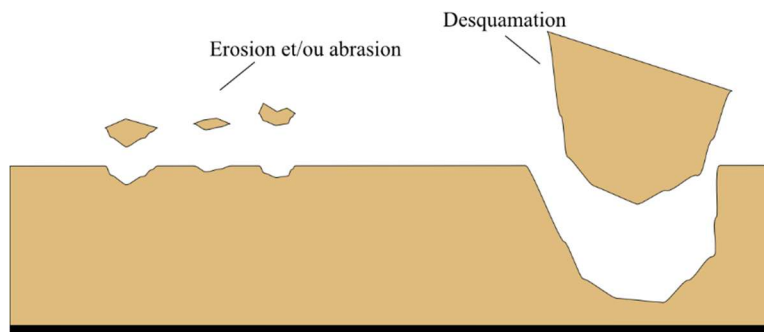


Figure 2-5 Exemples de détachement des solides dans les biofilms

Comme l'ont noté Ødegaard et al. (1994), les systèmes exploités par cultures fixes ont de plus faibles pertes de solides dans leurs effluents que les réacteurs à boues en suspension, ne nécessitant pas de décanteurs secondaires. Le TRB élevé des réacteurs à biofilms favorise la propagation des micro-organismes à croissance lente tels que les nitrifiants (Chaali et al., 2018 ; Choi et al., 2008). Comme mentionné précédemment, la plage de pH optimale pour l'action de ces bactéries se situe autour de 7,0 et 8,5, avec une réduction du taux de croissance à des valeurs plus élevées. La recirculation de l'effluent du filtre à scories d'acier à 75 % du débit d'entrée a fait passer le pH moyen des chambres de la fosse septique à 9,0 (Claveau-Mallet et al., 2015).

La stabilité de l'EPS dépend du pH du milieu, et dans les solutions fortement alcalines, une solubilisation de la matrice se produit. Seviour et al. (2009) ont élaboré une analyse du module de formation (G') et de la perte (G'') de l'EPS, dans laquelle ils ont résumé les structures en trois sections. À un pH inférieur à 9,5, il a été signalé que $G' > G''$ les solides se perpétuaient forts. Pour $9,0 < \text{pH} < 12,0$, l'EPS est eu état de transition et peut se solubiliser. À $\text{pH} > 12,0$, il n'est pas capable de maintenir sa structure collante (Figure 2-6).

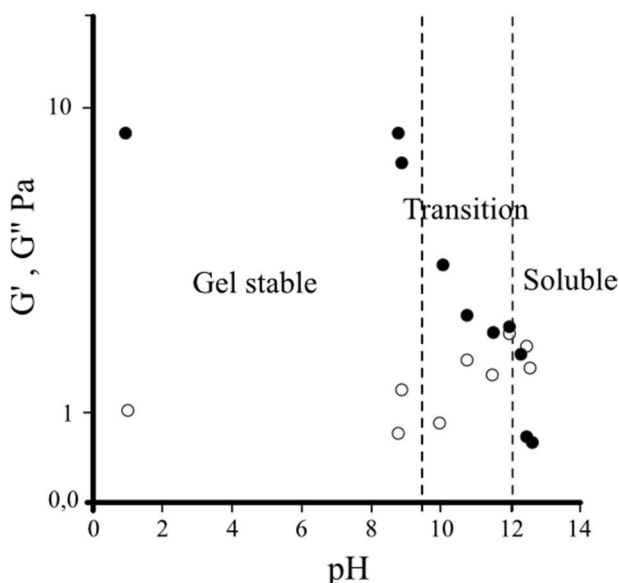


Figure 2-6 Module de formation (cercle noir) et de perte (cercle blanc) du EPS en fonction du pH du mélange liquide (source : adapté de Seviour et al., 2009)

2.3 Enlèvement du phosphore dans le traitement des eaux usées

La réduction du rejet de phosphore dans les StaRRE à boues activées a été étudiée depuis les premières conclusions de Shapiro et Hogan (1957). Contrairement aux systèmes de traitement centralisés, le contrôle de la qualité des eaux épurées n'est pas fréquemment suivi dans les bâtiments résidentiels unifamiliaux (Lutterbeck et al., 2017). Dans le cadre du traitement de l'eau percolée provenant d'éléments épurateurs, le risque de contamination des eaux souterraines et des lacs est sous-estimé (May et al., 2015). En particulier, les eaux stagnantes sont trop sensibles à la croissance exponentielle des cyanobactéries, causée par leur enrichissement en nutriments et substrats (Barca et al., 2013).

Contrairement à d'autres constituants dans l'égout tels que le carbone et l'azote, le phosphore n'a pas de forme gazeuse émise à l'atmosphère (de Kreuk, 2005) et son bilan massique est calculé en fonction des formes particulières et solubles observées à l'entrée, à la sortie et les réactions internes à chaque volume de contrôle (Metcalf et Eddy, 2014). Une gamme de technologies est employée

afin de garantir que les concentrations cibles de Pt dans l'effluent soient inférieures à 1 mg P/L, comme exigé pour attendre les exigences du traitement tertiaire du phosphore. Les principaux processus d'élimination sont les méthodes biologiques, physico-chimiques ou une combinaison des deux (Yeoman et al., 1988). Au cours des dernières décennies, l'abaissement des concentrations du phosphore a pris de l'importance dans le traitement autonome décentralisé menant à l'emploi des matériaux aptes à enlever ce nutriment de façon passive et à coût réduit (Weber et al., 2008).

Le phosphore est présent sous forme particulaire, colloïdale et soluble (orthophosphates, polyphosphates et phosphates organiques) dans les eaux usées. Dans certains traitements biologiques, les phosphates peuvent être accumulés par une quantité importante de bactéries (López-Vázquez et al., 2020) et sont disponibles pour une incorporation métabolique pour stocker les polyphosphates. Par exemple, les organismes hétérotrophes ordinaires (OHO) peuvent contenir entre 0,06 et 0,015 mg P/mg MVES et l'utilisation du P étant principalement destinée à la croissance cellulaire. L'efficacité de l'enlèvement par ceux-ci est de l'ordre de 10 à 20% (Metcalf et Eddy, 2014), insuffisante pour répondre à la concentration cible (1 mg Pt/L) pour des égouts domestiques au-dessus de 1,25 mg Pt/L. Deux autres groupes de bactéries d'une grande importance dans les traitements biologiques sont les PAO et les organismes dénitrifiant accumulateurs de polyphosphates (DPAO), en raison de leur grande capacité de réserve de ces composants intracellulaire. La sélection de ceux-ci dans les réacteurs demande de l'alternance (ou exposition) entre conditions aérobies et anaérobies (pour le PAO) ou anoxiques (pour le DPAO) (Bassin et Dezotti, 2018).

Dans des conditions anaérobies, les bactéries hétérotrophes aérobies strictes sont incapables de compétitionner pour le DCO rapidement biodégradable en raison de l'absence d'accepteurs d'électrons, favorisant la capture des acides gras volatils (AGV) par les PAO, qui utilisent le polyP et le glycogène stockés comme source d'énergie pour la production de PHA. La production d'ATP par la dégradation du polyP entraîne à son tour la formation d'orthophosphates qui peuvent rester piégés dans les cellules ou être libérés dans l'environnement (Smolders et al., 1994). Dans des conditions aérobies, le processus inverse est observé, la réserve de carbone (PHA) en présence de O₂ est utilisée pour la régénération du glycogène, le polyP et la croissance cellulaire. Si on les compare aux OHO, les PAO peuvent accumuler jusqu'à 0,38 mg de P/mg de matières volatiles en

suspension (MVES) et des éliminations de phosphore dans le traitement des eaux usées peuvent être supérieures à 80 % (De Kreuk et al., 2005 ; Pronk et al., 2015 ; Smith et al., 2012 ; Sun et al., 2013). Dans les bioréacteurs à membrane (MBR), Johir et al. (2015) ont démontré l'existence des PAO sans l'application de conditions anaérobies, cependant l'élimination moyenne du P était de 53%.

L'autre groupe précédemment mentionné, le DPAO, effectue simultanément la dénitrification et l'accumulation de phosphore. Ainsi, la complexité pour que les transformations biochimiques se produisent est moins restrictive, un environnement anoxique (un réacteur ou une biomasse stratifiée) étant suffisant et dans des conditions aérobies, ils utilisent l'O₂ dans la consommation de PHA (Kapagiannidis et al., 2013 ; López-Vázquez et al., 2008 ; Schuler et Jenkins, 2003 ; Zeng et al., 2003). L'étape anoxique de ce processus n'utilise pas de substances organiques (Flowers et al., 2009 ; Oehmen et al., 2010). Les DPAO sont des micro-organismes qui ne sont pas encore complètement décrits dans la littérature, sans qu'il y ait de consensus concernant la quantité de P éliminée, allant de 40% (Hu et al., 2001) à des valeurs aussi proches que celles des PAO (Kuba et al., 1996 ; Murnleitner et al. 1997).

En ce qui concerne les procédés physiques, la nanofiltration et l'osmose inverse sont des technologies très robustes dans le processus d'élimination des impuretés de l'eau, mais les coûts ajoutés à celles-ci sont irréalistes dans de petits systèmes autonomes. De même, la précipitation physico-chimique avec le dosage de sels métalliques (par exemple, le fer, l'aluminium et le calcium), qui est largement utilisée dans les StaRRE municipales, ajoute à la complexité du travail avec l'installation de réservoirs dédiés, d'équipements de dosage, la disponibilité de réactifs chimiques et la forte dépendance de la main-d'œuvre spécialisée pour les manipuler (Metcalf et Eddy, 2014).

2.3.1 Filtres réactifs pour l'enlèvement du phosphore

Récemment, la promotion des technologies passives pour la précipitation et l'adsorption du P gagne en importance dans le domaine académique (Drizo et al., 2006 ; Gustafsson et al., 2008). Dans ce contexte, l'élimination physico-chimique du phosphore s'effectue au moyen du ruissellement de

l'eau à travers des milieux réactifs, qui favorisent la précipitation de l'orthophosphate, soit à sa surface, soit par nucléation des composées en suspension à formation des particules (Herrmann et al., 2014).

Les filtres réactifs sont remplis de matériaux granulaires qui, en milieu aqueux, permettent la précipitation de phosphate de calcium sous l'élévation du pH (Claveau-Mallet et Comeau, 2020). Cependant, les mêmes auteurs soulignent que l'application de cette technologie en situation réelle manque encore de réponses quant à l'efficacité de l'élimination de ce nutriment à long terme, la longévité des filtres, la neutralisation du pH de l'effluent des filtres et le colmatage des vides, ces facteurs peuvent influencer directement les coûts d'acquisition et de maintenance.

Une longue liste de matériaux de remplissage pour les filtres réactifs est présentée par Vohla et al. (2011), qui peuvent être naturels (apatite, bauxite, calcite, sable), des sous-produits industriels (cendres de pétrole, scories de four électrique, scories de haut fourneau) ou des produits commerciaux. La comparaison du potentiel de traitement de ces produits est difficile, étant donné la variété des effluents et médias employés dans les travaux examinés jusqu'à présent. À titre d'exemple, les études les plus récentes menées au CREDEAU de Polytechnique Montréal portent sur le colmatage des filtres alcalins de trois types : physique, chimique et biologique.

Les scories d'acier sont obtenues comme sous-produit des fours de fabrication de l'acier, contenant des quantités élevées de calcium, ainsi que des oxydes d'aluminium et de fer en moindres concentrations (Bird et Drizo, 2009). On peut les trouver dans des tailles inférieures à 1 mm ou supérieures à 10 mm (Vymazal, 2018). Le choix de la grandeur des particules est un facteur important tant pour le dimensionnement des réservoirs que pour la formation d'obstructions interstitielles (courts-circuits, chemins préférentiels ou zones mortes). Les particules plus petites offrent une plus grande surface de contact et une plus grande efficacité pour l'élimination du P que les agrégats grossiers (Vu et al., 2021). En revanche, la taille des pores est proportionnelle au matériau de remplissage, et le colmatage est accéléré dans les scories fines (Postila et al., 2017).

Dans des travaux antérieurs, Claveau-Mallet et al. (2015) ont démontré le potentiel de l'utilisation de filtres à scories d'acier en recirculation pour précipiter le phosphore sous forme d'hydroxyapatite. Le pH de l'effluent de leurs filtres était d'environ 11,0, ce qui est supérieur à la limite de pH 9,0 imposés par le MDDEFP (2009) pour l'élimination dans les champs d'infiltration

afin de prévenir l'inhibition du traitement biologique dans les sols. Les réacteurs fonctionnant en recirculation équipés de filtres à scories favorisent la précipitation de phases calciques lorsque le pH de l'eau s'élève. Autrement dit, la recirculation peut prolonger la durée de vie des scories en limitant, par conséquent, la formation de précipités à l'intérieur des filtres.

Nilsson et al. (2013) ont montré que la Polonite a une élimination de P plus faible à une concentration élevée de matière organique, tandis que les scories de haut fourneau n'ont pas montré de résultats concluants pour le même paramètre. Comme il s'agit d'un type de remplissage, le matériau rocheux est susceptible de former des cultures fixées. Bien que le pH à l'intérieur des filtres soit suffisamment élevé pour l'instabilité de l'EPS et inhiber le métabolisme de la plupart des micro-organismes présents dans les eaux usées, la direction du flux à l'intérieur du filtre peut créer une zone d'interface dans son alimentation (Seifert et al., 2007), avec la disponibilité des substrats et des nutriments nécessaires à la colonisation. Dans des conditions favorables à la croissance cellulaire, l'expansion de la matrice gélatineuse et la présence d'organismes filamenteux peuvent progressivement provoquer le colmatage de certaines régions des filtres. Ce processus peut être accéléré par d'autres particules existant dans le milieu qui viennent s'adsorber sur les biofilms ou l'apparition de précipités superposés à leur surface.

Dans une étude récente des matériaux réactifs pour l'écoulement horizontal dans les zones humides, Matos et al. (2017) ont montré que les solides causant le colmatage étaient principalement inorganiques, mais que la petite fraction en matière organique peut produire une obstruction 9 fois supérieur. Dans ce contexte, Weber et al. (2007) ont suggéré l'hypothèse de prolonger le temps de vie des réacteurs passifs par l'installation du matériau réactif en amont d'un traitement biologique.

Les scories de four à arc électrique présentent des concentrations en calcium, fer et aluminium de l'ordre de 30 à 50 %, 5 à 25 % et 10 à 18 %, respectivement. Schmidtke (1980) dans une expérience où l'on cherchait à éliminer le phosphore combiné dans une station d'épuration des eaux usées, l'ajout de coagulants à base de fer et d'aluminium a augmenté la production de boues de 26 et 35 %, respectivement.

Cependant, le pH de solubilité la plus faible pour la précipitation des phosphates de fer est d'environ 5,5 et 6,5 pour les sels d'aluminium. Dans un système conditionné à un pH alcalin, les précipités provenant de la forte concentration de calcium devraient être favorisés avec la formation

d'apatite et calcite principalement (Sedlak, 1991). Une liste des principaux produits de la précipitation chimique des orthophosphates par les cations de fer, aluminium et calcium est montré dans le Tableau 2-4

Le calcium, d'intérêt dans ce projet, est trouvé naturellement dans les eaux usées domestiques (Huang et Pinder, 1995; Goode et Allen, 2011) dont la concentration peut varier selon la source d'approvisionnement (Claveau-Mallet et al., 2020).

En percolant l'eau à travers le filtre alcalin la dissociation de CaO en milieu aqueux entraîne l'augmentation du pH de sorte que pour chaque cation Ca^{2+} libéré, deux hydroxydes sont relâchés (éq. 10) (Barca et al., 2012). La précipitation des phosphates de calcium est attendue en milieu alcalin, de $\text{pH} > 9$. En plus de la capture d'orthophosphate, la formation de calcite est rapportée et malgré l'aspect positif d'une réduction des émissions de CO_2 (et même de leur capture) dans l'atmosphère, la formation de calcite est indésirable car elle réduit la disponibilité de Ca^{2+} pour l'élimination du phosphore et accélère l'épuisement des filtres (Claveau-Mallet et al., 2020).

Tableau 2-4 Précipités de orthophosphate formés (Sedlak, 1991)

Cation	Précipités attendus	K _{sp} (25°C)	Référence
Ca (II)	β- phosphate tricalcique : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10-28,9	(Dow Water Solutions, 2009)
	Hydroxyapatite : $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	10-57,7	(McDowell et al., 1977)
	Dicalcium de phosphate : CaHPO_4	10-6,9	(Gregory et al., 1974)
	Carbonate de calcium : CaCO_3	10-8,5	(Dow Water Solutions, 2009)
Fe (II)	Phosphate ferreux : $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	10-36,0	(Dow Water Solutions, 2009)
	Phosphate ferrique : $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3$	10-26,4	(Dow Water Solutions, 2009)
	Hydroxyde ferreux : $\text{Fe}(\text{OH})_2$	10-14,4	(Dow Water Solutions, 2009)
	Hydroxyde ferrique : $\text{Fe}(\text{OH})_3$	10-37,1	(Dow Water Solutions, 2009)
Fe (III)	Phosphate ferrique : $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$	10-26,4	(Dow Water Solutions, 2009)
	Hydroxyde ferrique : $\text{Fe}(\text{OH})_3$	10-37,1	(Parkhurst & Appelo, 2013)
Al (III)	Phosphate d'aluminium : $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3$	10-30,5	(Dow Water Solutions, 2009)
	Hydroxyde d'aluminium : $\text{Al}(\text{OH})_3$	10-33,9	(Dow Water Solutions, 2009)

Le calcium, d'intérêt dans ce projet, est trouvé naturellement dans les eaux usées domestiques (Huang et Pinder, 1995; Goode et Allen, 2011) dont la concentration peut varier selon la source d'approvisionnement (Claveau-Mallet et al., 2020).

En percolant l'eau à travers le filtre alcalin la dissociation de CaO en milieu aqueux entraîne l'augmentation du pH de sorte que pour chaque cation Ca^{2+} libéré, deux hydroxydes sont relâchés (équ. 10) (Barca et al., 2012). La précipitation des phosphates de calcium est attendue en milieu alcalin, de $\text{pH} > 9$. En plus de la capture d'orthophosphate, la formation de calcite est rapportée et malgré l'aspect positif d'une réduction des émissions de CO_2 (et même de leur capture) dans l'atmosphère, la formation de calcite est indésirable car elle réduit la disponibilité de Ca^{2+} pour l'élimination du phosphore et accélère l'épuisement des filtres (Claveau-Mallet et al., 2020).



En plus de la formation des précipités physicochimiques, l'addition de calcium dans les étapes de traitement biologique a le potentiel de lier les protéines et l'EPS via des ponts de cations divalents (DCB) à de faibles concentrations (jusqu'à 0,1 M), et peut causer l'inhibition à des valeurs plus élevées (0,5 M) (Dixon et al., 2018). Aux expositions entre 50 et 200 mg Ca/L, les biofilms deviennent plus denses et plus épais. Ce phénomène augmente la complexité du consortium microbien en fonction des formations des zones pauvres en oxygène et substrats. Sehar et al. (2016) lors de l'analyse de la croissance microbienne dans des cultures sur gélose, ont noté que l'exposition au calcium accélérât l'étape initiale d'agrégation cellulaire en plus d'obtenir des effluents traités moins chargés (Tableau 2-5). En ce qui concerne la perte de la biomasse, les concentrations comprises entre 120 et 240 mg Ca/L peuvent entraîner en moyenne 80 % de perte de particules en moins que les réacteurs à biofilms soumis à des concentrations plus faibles, cependant pour les valeurs de 180 et 240 mg/L, Eldyasti et al. (2013) ont signalé un raidissement et des fractures dans la biomasse. Dans les eaux à concentrations supérieures à 300 mg Ca/L la précipitation entraîne la calcification de l'EPS et peut causer la perte de la biomasse (Goode et Allen, 2011).

Cependant, des cas où la formation de l'HAP dans les eaux usées dont la fraction molaire Ca/Mg est égal ou supérieur à 5:1, sa formation peut être obtenue à un pH inférieur à 9,0 (Ferguson et al., 1973). Dans une étude comparant la formation d'hydroxyapatite dans des plages de pH alcalins, Hermassi et al. (2014) ont non seulement montré qu'à pH 8,0, ce minéral était formé, mais aussi qu'il y avait une augmentation du diamètre des cristaux de 22 nm à 30 nm par rapport à pH 11,5.

Lors de l'ajout de CaCl_2 , il a constaté la présence d'hydroxyapatite à un pH moyen de 7,5 (Boskey et Posner, 1974; Du et al., 2013).

Tableau 2-5 Traitement des eaux usées dans réacteurs à membrane, performances de l'ajoute de Ca^{2+} (source : Sehar et al., 2016)

Paramètres	Concentration dans l'affluent	Concentrations dans l'effluent	
		Sans utilisation de Ca^{2+}	Avec le dosage de Ca^{2+}
DCO (mg/L)	209	39	10
DBO5 (mg/L)	145	40	8
MES (mg/L)	480	144	83
o-PO_4^{3-} (mg/L)	2,30	0,60	0,25
NO_3^- (mg/L)	2,87	0,56	0,21
Coliformes fécaux (UFC/100 mL)	1630	265	64,2

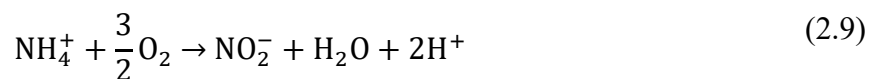
2.4 Nitrification et tamponnement de l'eau

Dans le cycle de l'azote, les composés sont présents sous forme liquide, solide ou gazeuse. Deux principales classes de réactions régissent la décomposition de ce nutriment dans le traitement des eaux usées, la nitrification et la dénitrification. Dans ce projet, les analyses de ces processus

biochimiques impliqués visent à comprendre la résilience des micro-organismes en cas d'exposition à l'élévation de l'alcalinité due à la recirculation de l'eau des filtres à scories d'acier et la neutralisation du pH dans les bioréacteurs secondaires.

L'excès d'azote peut être extrêmement nuisible à la vie aquatique par l'appauvrissement en oxygène dû à la nitrification et la toxicité du NH_3^+ pour les poissons (Lin et Lee, 2007), en plus de contribuer à l'eutrophisation de l'environnement. Dans une fosse septique, entre 10 et 30% de l'azote total est retenu avec la matière particulaire (Crites et Tchobanoglous, 1998). La décomposition de l'azote organique non assimilé dans les nouvelles cellules (par exemple, les acides aminés et les nucléotides) dans ces chambres entraîne une augmentation de la concentration d'azote ammoniacal (NH_4^+) dans le mélange liquide (eq. 7) (Wilhelm et al., 1994). Dans la séquence des réactions biochimiques, la nitrification se caractérise par la conversion de l'ammoniac dans un milieu aérobie en nitrate en deux étapes : la nitritation (eq. 11) et la nitratisation (eq. 12) régies principalement par des bactéries des genres *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* respectivement (Rittman et McCarty, 2020).

Organismes oxydant d'ammoniac (ANO)



Organismes oxydant de nitrite (NNO)



Le taux de conversion du nitrite en nitrate est rapporté dans la littérature comme étant plus rapide que l'oxydation de l'ammoniac en nitrite, avec des concentrations inférieures à 1 mg NO_2^-/L dans le mélange liquide (Sawyer et al., 1994). Les bactéries et archées autotrophes nitrifiantes se reproduisent plus lentement que les organismes hétérotrophes aérobies dans les réacteurs

biologiques, ce qui demande du TRH et du temps de rétention de boues (TRB) plus élevés pour la réduction des échappes prématuré des particules qui les contiennent (Kim et al., 2010).

La nitrification se produit dans les réacteurs à cultures fixées et en suspension quand les conditions sont favorables, par exemple les charges appliquées, la température, la concentration d'oxygène dissous (OD) ou le pH (Moretti, 2015). Le taux de croissance spécifique maximum peut avoir une réduction significative en fonction de la baisse des températures. À une constante de sensibilité au changement de température (θ) de 1,123, il s'ensuit qu'une variation de 6°C peut conduire à la réduction de 50% de la vitesse métabolique.

$$\mu_T = \mu_{\max, 20^\circ\text{C}} \cdot \theta^{T-20} \rightarrow T = \log_{\theta} \frac{1}{2} + 20 \rightarrow T = 14^\circ\text{C} \quad (2.11)$$

Le coefficient de température est toutefois sensible au traitement des eaux usées utilisé. Dans les disques rotatifs par exemple, une constante de 1,11 a été calculée par Pano et Middlebrooks (1983), alors que des valeurs de 1,06 ont été obtenues pour les MBBR (Salvetti et al., 2006). Dans un environnement refroidi, Delatolla et al. (2010) ont démontré à l'aide de leur modèle Theta que la nitrification est influencée par le temps d'exposition. Ce modèle a démontré sa robustesse pour des températures inférieures à 5°C (Hoang, 2013).

Selon la proposition de Stenstrom et Poduska (1980) en utilisant la structure de l'équation de Monod, les concentrations élevées d'OD ($> 4,0$ mg O₂/L) dans la masse liquide ne produisent pas de grandes interférences dans le taux de nitrification, mais dans des conditions où ce gaz est faible ($< 0,3$ mg O₂/L), les taux sont plus susceptibles d'être inhibés.

$$\mu_{AO} = \mu_{\max, AO} \frac{O_2}{K_o + O_2} \quad (2.12)$$

Pour un coefficient de demi-vitesse pour l'OD (K_o) de 0,5 mg/L, on constate que les concentrations au-dessus de 2 mg O₂/L de ce gaz sont préférables pour les taux de nitrification moins réduits (

Figure 2-7). Hem et al. (1994) ont montré que l'oxygène devient limitant à la nitrification à un ratio autour de 3,0 g O₂/g NH₄⁺ e pour des OD plus élevés les ratios limites sont légèrement réduits (Figure 2-8)

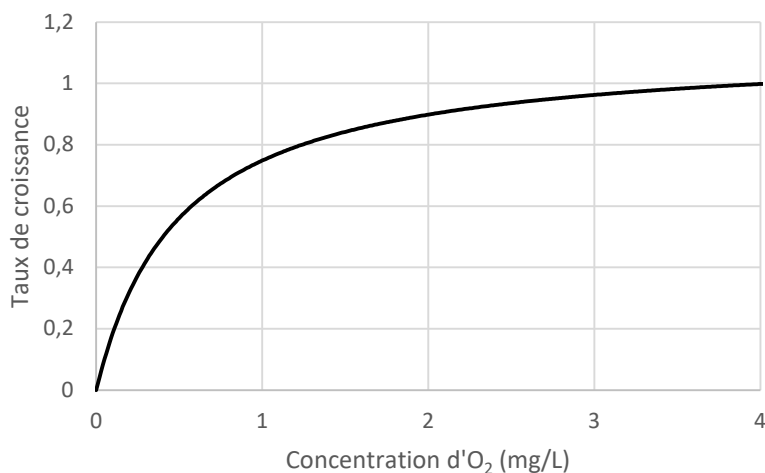


Figure 2-7 Taux de nitrification en fonction de la concentration d'O₂

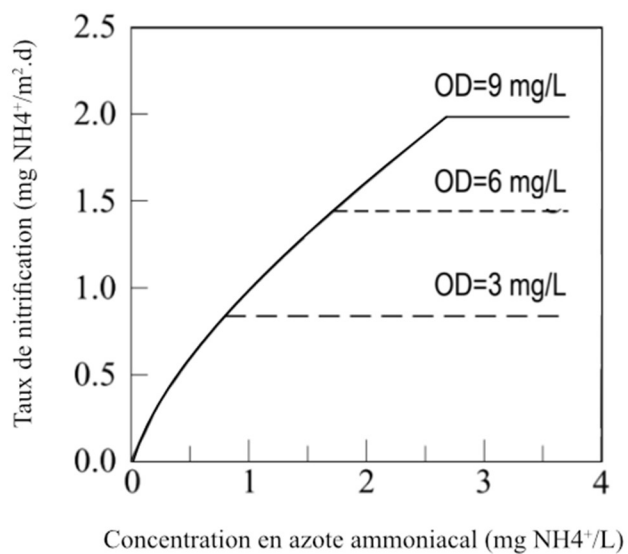


Figure 2-8 adapté de Hem et al. (1994)

Sur le sujet du pH, la nitrification présente sa fonction maximale dans une plage légèrement alcaline, entre 7,0 et 8,5 (Ekama et al., 2020), mais dans les réacteurs à biofilms à pH 9,5, elle a été observée (WEF, 2010) (Figure 2-9Figure 2-10). Le pH des eaux usées domestiques se situe entre 7,0 et 8,0, favorable au développement de ces organismes (Downing et al. 1964). D'autre part, l'équation stœchiométrique (eq. 11), on observe que deux ions H^+ sont libérés. Cela signifie que les calculs théoriques (sans tenir compte l'utilisation de l'azote métabolisé) pour chaque 1 mg de NH_4^+ oxydé, 7,14 g d'alcalinité sous forme de carbonate de calcium ($CaCO_3$) seront consommés (van Haandel et Marais, 1999), ou 7,09 mg $CaCO_3$ /mg N (Metcalf et Eddy, 2014), et une baisse de l'alcalinité peut entraîner une acidification du milieu.

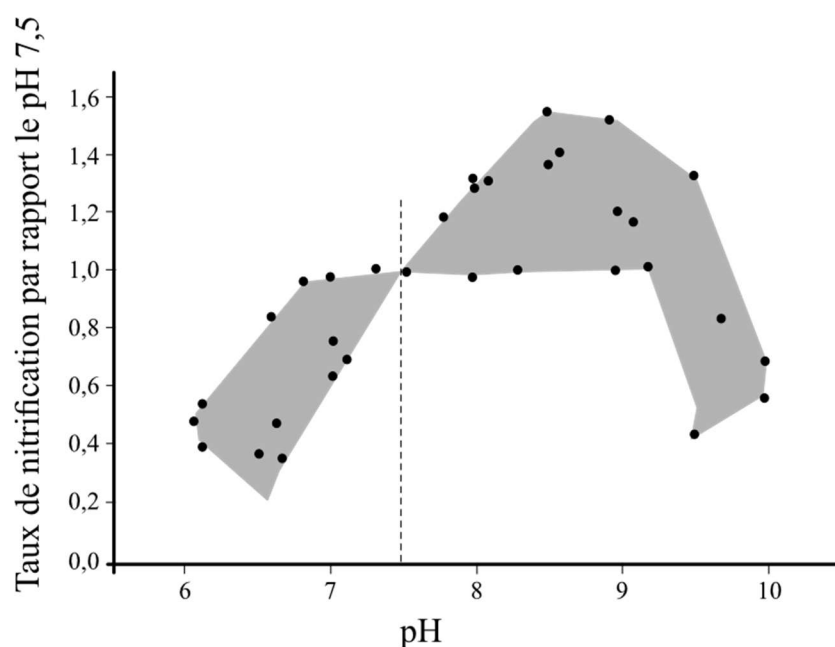


Figure 2-9 Taux de nitrification selon le pH (source : adapté de Henze, 1997)

Par exemple, dans des eaux usées contenant une alcalinité d'environ 240 mg $CaCO_3$ /L et une production de nitrates de 28 mg N/L, le bilan final de la phase oxydative serait de 40 mg $CaCO_3$ /L, et on pourrait s'attendre à un pH compris entre 7,0 et 8,0 (Ekama et al., 2020). Sötemann et al.

(2005) ont proposé un modèle prédictif du taux de croissance des organismes nitrifiants pour des plages de pH < 7,2 et entre 7,2 et 9,5 (Figure 2-10) :

$$\mu_{\text{ANO,pH}} = \mu_{\text{ANO,max,7,2}} \theta_{\text{ns}}^{\text{pH}-7,2} \quad (2.13)$$

$$\mu_{\text{ANO,pH}} = \mu_{\text{ANO,max,7,2}} K_I \frac{K_{\text{max}} + \text{pH}}{K_{\text{max}} + K_{\text{II}} - \text{pH}} \quad (22.14)$$

ou:

θ_{ns} : 2,35

K_I : 1,13

K_{max} : 9,5

K_{II} : 0,3

Par rapport aux résultats obtenus par Antoniou et al (1990), le $\mu(\text{ANO})$ à pH 9,0 représentait environ 65 % du $\mu(\text{ANO,max})$ et la nitrification était complètement inhibée à 9,5.

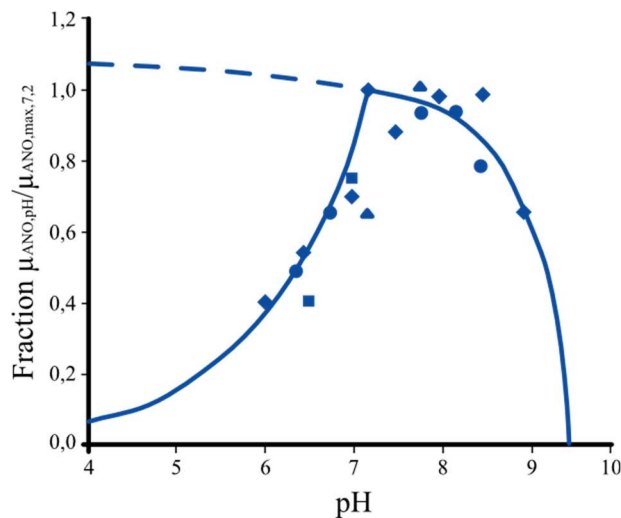


Figure 2-10 Démonstration des modèles de taux de nitrification maximum en fonction du pH pour les équations (source : Ekama et al., 2020)

2.5 L'effet de la précipitation du CaCO_3 sur la longévité des scories d'aciers

Dans les résidences isolées du Québec, l'alimentation provient majoritairement de puits individuels (eaux souterraines), dont la chimie est largement contrôlée par les caractéristiques géologiques. Les eaux souterraines présentent des médianes en Ca^{2+} de l'ordre de 14 à 28 mg/L selon l'aquifère, avec Mg^{2+} entre 1,9 et 9,95 mg/L. Ces teneurs correspondent grossièrement à des duretés douces à modérément dures d'environ 40 à 90 mg CaCO_3/L (Santé Canada, 2025; MELCCFP, 2024). La dureté médiane au Québec varie largement selon les bassins et s'étendent de valeurs inférieures à 20, ainsi que des puits d'eau à plus de 200 mg CaCO_3/L . Ce gradient provincial implique, pour un même procédé domestique ou de petite installation, des conditions divergentes dans la composition des eaux usées produites (MELCCFP, 2024; Tremblay et al., 2021).

Pour la précipitation du phosphore en hydroxyapatite dans des contextes installations septiques munies d'un traitement tertiaire, deux sujets sont structurants : activité en Ca^{2+} et pH. Des essais à l'échelle pilote montrent qu'une disponibilité élevée en Ca^{2+} et un milieu alcalin favorisent la formation d'hydroxyapatite dans des rapports molaires $\text{Ca}/\text{P} > 1,4$ et de $\text{pH} > 9,0$ permettent d'abaisser le P dissous (Christensen et al., 2022; Cichy et al., 2019). En pratique, dans les résidences isolées, des eaux à dureté élevée peuvent exiger un apport calcique moins faible que dans les eaux à modérées concentrations en Ca pour atteindre les rapports Ca/P et le pH propices la précipitation de HAP.

Envisager l'utilisation des scories d'acier dans des systèmes autonomes, outre l'avantage de leur grande efficacité pour l'élimination du phosphore, implique également l'inconvénient d'un remplacement dû à leur épuisement (Claveau-Mallet et al., 2018). La plupart des réacteurs de laboratoire emploient des solutions synthétiques préparées avec de l'eau déminéralisée reproduisant les caractéristiques des eaux usées domestiques de bâtiments isolés. Dans ces installations, la qualité de l'effluent est directement liée à celle de l'eau potable d'alimentation. Les habitations situées dans des bassins calcaires peuvent présenter une alcalinité supérieure à 400 mg CaCO_3/L , correspondant à environ 60 mg C/L.

Lors de l'hydratation des scories dans une eau riche en oxyde de calcium, le CaO se dissocie en Ca^{2+} et OH^- , élevant le pH à des valeurs pouvant dépasser 11,5 (Drizo et al., 2006). Dans ce milieu, le carbone inorganique peut devenir un obstacle à l'opération des filtres à scories. D'une part, il

réagit avec le calcium dissous pour former du CaCO_3 , dont l'ion CO_3^{2-} entre en concurrence pour le Ca^{2+} disponible, ce que peut réduire la précipitation du phosphate de calcium (hydroxyapatite et phases intermédiaires) (Penn et al., 2020).

À l'intérieur des filtres à scories, la précipitation de carbonate de calcium entraîne l'accumulation de solides dans les pores et sur les surfaces des scories. Cette réaction réduit la porosité effective et peut diminuer la conductivité hydraulique du filtre réactif au fil du temps (Penn et al., 2020). Le CaCO_3 forme en effet un revêtement qui isole chimiquement les sites réactifs des scories. En conséquence, l'efficacité d'élimination du phosphore peut diminuer non seulement en raison de la concurrence chimique, mais aussi à cause de la barrière qui limite le contact entre l'eau et le matériau réactif.

Par exemple, les eaux de drainage agricole peuvent présenter une alcalinité comprise entre 200 et 300 mg CaCO_3/L (Penn et al., 2020). La précipitation rapide de CaCO_3 remplit les pores du milieu, et peut demander les remplacements aux 4-6 mois. Ce blocage progressif des pores et la perte de réactivité s'inscrivent dans le processus d'épuisement du filtre : les scories neuves maintiennent un pH élevé et une élimination efficace du P, mais l'accumulation de CaCO_3 et la consommation/lixiviation du CaO abaissent progressivement le pH de l'effluent et la capacité de rétention du phosphore. Lorsque le phosphore commence à percer le filtre et à apparaître dans l'effluent à des concentrations indésirables, le matériau est considéré comme épuisé et doit être remplacé ou régénéré.

Les études de simulation et les essais pilotes rapportés par Claveau-Mallet et al. (2018) illustrent l'impact de l'alcalinité sur les filtres à scories en recirculation. Dans des eaux usées présentant une alcalinité de 50 mg CaCO_3/L , l'accumulation de calcite demeure faible, et la longévité d'un filtre sans remplacement est estimée à environ de 7 ans. En revanche, l'alcalinité de 210 mg CaCO_3/L , la longévité chute drastiquement à peu plus de 2 ans.

Une option pour atténuer la concentration de carbone inorganique consiste à opérer les filtres en recirculation en amont, par exemple vers une fosse septique (Claveau-Mallet et al., 2020). L'élévation du pH et la présence de Ca^{2+} dans l'effluent des filtres peuvent y conduire le milieu à saturation et précipiter le CaCO_3 , stratégie prometteuse qui sera explorée dans le cadre de ce projet. En somme, la teneur en carbone inorganique de l'affluent influe non seulement sur la performance

d'élimination du phosphore, mais détermine aussi la fréquence de remplacement du milieu et la viabilité à long terme des filtres à scories. Des outils de modélisation intégrant le bilan carbonaté constituent donc des instruments essentiels pour le dimensionnement et l'exploitation de ces filtres dans des conditions réelles.

2.6 Colmatage calcique dans les champs d'épuration

Les effluents partiellement traités provenant des fosses septiques sont généralement infiltrés dans le sol, qui agit comme filtre naturel. Le sol retient les matières en suspension tandis que la biomasse du sol dégrade la matière organique soluble (MELCC, 2023). En revanche, les matières minérales dissoutes (sels) précipitent et s'accumulent irréversiblement dans les pores du sol, provoquant un colmatage progressif du milieu poreux (MELCC, 2023). Cette accumulation minérale ne se « re-régénère » pas lorsque le champ est mis au repos, car les précipités restent piégés dans la matrice du sol.

La dureté de l'eau favorise la formation de précipités minéraux. En particulier, la présence de bicarbonates ou de carbonates ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) et du CO_2 atmosphérique dans l'eau entraîne la précipitation du carbonate de calcium. Autrement dit, lorsque l'eau est « dure » et riche en bicarbonates une partie du calcium libre se transforme en CaCO_3 solide. Ces précipités peuvent se déposer sur les grains de sol ou dans les pores du lit filtrant, réduisant progressivement la perméabilité.

La chimie des carbonates est d'autant plus critique que le pH augmente. Au-dessus d'environ pH 9–10, les bicarbonates se convertissent en carbonate libre (CO_3^{2-}), favorisant ainsi la cristallisation de CaCO_3 (Johansson & Gustavsson, 2000). La réglementation québécoise impose que tout effluent rejeté ait un pH compris entre 6,0 et 9,5 (MDDEFP, 2009). En pratique, cela signifie que les dispositifs de prétraitement ne doivent pas produire de solution extrêmement alcaline. Cette limite de pH aide à minimiser les impacts nuisibles aux écosystèmes aquatiques et les microorganismes présents dans le milieu filtrant. Néanmoins, même sous pH 9,5, des précipités peuvent se former localement. La neutralisation préalable du pH et la précipitation calcique peuvent réduire l'obstruction des pores.

2.7 La déprotonation sous l'augmentation du pH des affluents des filtres à scories

Les scories d'acier ont été largement étudiées comme milieu réactif pour l'élimination du phosphore dans les systèmes de traitement des eaux, principalement parce qu'elle combine deux mécanismes synergiques : (i) l'adsorption des anions phosphate à la surface des oxydes métalliques et (ii) la précipitation de minéraux phosphatés de calcium générés à partir du CaO libre (Penn et al., 2020). La présence de calcium confère une charge nette positive à l'interface des scories, ce qui favorise l'attraction électrostatique de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Comme indiqué précédemment, l'hydrolyse initiale du CaO libère Ca^{2+} et OH^- , élevant rapidement le pH de la solution. Cependant, l'augmentation du pH de l'alimentation des filtres à scories peut provoquer la déprotonation de la surface des matériaux réactifs (Xue et al., 2009).

Dans ce contexte, le point de charge zéro (PCZ) correspond à la condition où la charge nette est nulle. Des mesures de PCZ indiquent des valeurs moyennes de 10,5 pour des scories enrichies en Fe_2O_3 et de 11,7 pour des scories plus calcaires, confirmant le caractère fortement basique du matériau (Zu et al., 2018). Ces valeurs se situent dans la plage des pH de saturation des scories d'acier EAF, par conséquent, l'élévation du pH dans les filtres peut réduire les attractions électrostatiques pour les anions phosphate (Park et al., 2016 ; Xue et al., 2009). Ce phénomène explique la tendance générale à la diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH augmente (McBride, 1994).

Lorsque le pH dépasse de 9,0, l'élimination du phosphore est dominée par la précipitation de phosphates de calcium. Cependant, des alcalinités initiales $> 250 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ réduisent la vitesse de dissolution de la scorie et, par conséquent, la libération de Ca^{2+} , retardant la formation de ces précipités par rapport à des systèmes alimentés à $100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (Edgar et al., 2020). Des expériences en solution tampon montrent que maintenir un pH initial moins basique accélère la dissolution du CaO et augmente l'élimination globale du phosphore, car la concentration de Ca^{2+} disponible pour la précipitation subséquente est maximisée (Vu et al., 2021).

L'influence du pH n'est toutefois pas linéaire. Vu et al. (2021) ont observé deux plages distinctes de comportement : (i) en dessous du PCZ, l'efficacité d'élimination décroît progressivement de pH

2,0 à 11,0, reflétant la diminution de l'adsorption. La rétention du P est tombée de 5,0 mg P/g à 3,7 mg P/g dans cette condition. (ii) Au-dessus du PCZ, l'adsorption devient marginale et l'élimination dépend presque exclusivement de la sursaturation des phases Ca-P. À pH très élevé, les ions OH⁻ peuvent entrer en compétition directe avec le phosphate pour les sites actifs, aggravant la perte de capacité absorbative (Xue et al., 2009) et favorisant la formation de complexes hydroxylés de calcium à charge réduite, moins susceptibles de coprécipiter avec le phosphate (Agyei et al., 2002).

La minéralogie des scories module également ces processus. Les scories de convertisseur (BOF) présentent généralement une plus grande capacité de précipitation de Ca-P, tandis que les scories de four à arc électrique (EAF) atteignent un pH final légèrement inférieur et combinent ainsi une adsorption significative dans des eaux proches de la neutralité avec une précipitation modérée en milieu basique (Xue et al., 2009 ; Park et al., 2016).

Bien que l'on s'accorde à considérer l'adsorption comme la voie prédominante à pH neutre à acide et la précipitation comme le mécanisme principal à pH alcalin, la répartition quantitative entre ces modes d'élimination reste mal comprise. Des études récentes suggèrent que la capacité d'élimination du phosphate décroît avec l'augmentation du pH même au-delà de 9,5, indiquant que la seule disponibilité de Ca peut ne pas compenser la répulsion électrostatique croissante (Xue et al., 2009). En synthèse, l'optimisation des filtres à scories pour l'élimination du phosphore exige une compréhension approfondie de la manière dont le pH gouverne simultanément la dissolution du CaO, la charge de surface et la sursaturation des phases Ca-P.

2.8 Modélisation des filtres à scories en PHREEQC

Le logiciel PHREEQC est utilisé pour simulations numériques d'une grande variété de processus physico-chimiques en solution (Parkhurst & Appelo, 2013). Il met en œuvre différents modèles d'activité ionique et offre des fonctionnalités complètes pour la spéciation chimique, le calcul d'indices de saturation, les calculs en batch (réactions en cuve fermée) et le transport réactif unidimensionnel (Charlton & Parkhurst, 2011). PHREEQC gère à la fois les réactions à l'équilibre (échanges ioniques, complexation de surface, précipitation/minéralisation et dégazage) et les

réactions cinétiques (dissolution/précipitation minérales non-instantanées, réactions microbiennes, dégradation d'organique, etc.) (Charlton & Parkhurst, 2011; Claveau-Mallet, 2017).

Ses entrées sont définies par blocs de mots-clés, ce qui offre une grande flexibilité pour formuler des scénarios complexes et chaîner des simulations (ajout de réactifs, variations de pH/T, transferts spécifiés de composés). Par exemple, Parkhurst et Appelo (2013) soulignent que PHREEQC peut gérer des transferts de masse spécifiés, des réactions cinétiques multiples sur différents pas de temps, ainsi que la modélisation inverse pour déterminer quels transferts minéraux/gazeux expliquent les différences entre deux compositions d'eau.

Une des avantages majeurs de PHREEQC réside dans son intégration avec d'autres langages de programmation et outils de calcul. En effet, Charlton et Parkhurst (2011) décrivent les modules dérivés de PHREEQC, notamment le module COM (IPhreeqcCOM) et la librairie C++ (IPhreeqc), qui permettent d'exploiter les capacités de PHREEQC dans des environnements externes. Sur Windows, l'interface COM sert de serveur de calcul : un utilisateur peut créer une instance d'IPhreeqc dans MATLAB (ou dans Excel/VBA, ou Python) pour charger une base de données, définir des solutions et réactions, exécuter la simulation et récupérer les résultats. Cet enrobage rend ainsi possible l'appel de PHREEQC de manière flexible, par exemple dans des boucles d'optimisation ou pour traiter de grandes quantités de cas en batch depuis MATLAB facilitant la création de simulations réactives (Parkhurst & Wissmeier, 2015).

Cette capacité d'intégration est particulièrement utile dans le domaine des filtres à scories d'acier, où les réactions physiques, chimiques et de transport sont étroitement couplées, et qui exploitent la forte alcalinité pour précipiter le phosphore présent dans les eaux. Par exemple, Claveau-Mallet (2017) utilise PHREEQC pour implémenter un modèle cinétique où la dissolution du CaO des scories est paramétrée en fonction du pH, et où les précipitations phosphatées (hydroxyapatite, apatite fluorée ou phases précurseurs amorphes) sont décrites par des équations de précipitation définies dans la base de données. Dans ce modèle il est pris en compte l'état de saturation de la scorie, un taux de réaction empirique (calibré par itérations successives), et inclut la conversion d'une phase phosphatée transitoire en hydroxyapatite stable.

Dans les travaux de Claveau-Mallet et al. (2018), les résultats expérimentaux de test en colonne ont pu être reproduits avec précision (concentrations d'ortho-phosphate et pH) grâce à ces

simulations en ajoutant les caractéristiques du milieu sous le changement des coefficients stœchiométriques. Ils montrent notamment que la longévité du système est très sensible à l'alcalinité de l'eau d'affluent : les simulations PHREEQC prédisent ainsi qu'avec une alcalinité d'entrée d'environ 50 mg CaCO_3/L , le filtre peut fonctionner pour 7 ans avant épuisement, alors qu'à 210 mg CaCO_3/L la durée chute à environ 2 ans. Ces résultats mettent en évidence l'importance du pH et de la concentration en carbonates.

En conclusion, l'ensemble de ces travaux souligne que PHREEQC, via ses modules de calcul et ses interfaces multiples, est un outil particulièrement adapté à la modélisation des réactions physico-chimiques complexes. Il permet d'aborder de façon quantitative la spéciation chimique, la cinétique et le transport réactif dans un cadre unifié (Parkhurst & Appelo, 2013). L'utilisation de PHREEQC avec MATLAB offre en outre la flexibilité nécessaire pour faire varier automatiquement les conditions expérimentales, effectuer des optimisations ou coupler le solveur géochimique à des modèles d'écoulement externes.

CHAPITRE 3 OBJECTIF GÉNÉRAL DE LA THÈSE

Dans ce projet, des filtres à scories ont été utilisés dans le but de rendre des eaux usées conformes aux normes du Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, en soumettant ces filtres à différentes conditions de variation du pH de l'alimentation. L'objectif général de cette thèse est d'évaluer la faisabilité d'un système passif d'élimination du phosphore basé sur les scories d'acier, au sein d'une filière de traitement destinée aux résidences isolées et comprenant une fosse septique ainsi qu'un réacteur à biofilm. Dans les filtres à scories, le pH élevé favorise la précipitation de minéraux tels que la calcite (CaCO_3) et l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Le retour de l'effluent vers un réservoir en amont peut conduire ces réactions hors filtre, prolongeant ainsi la durée de vie et la réactivité des scories d'acier. La littérature existante n'aborde pas l'intégration d'un réacteur biologique secondaire à biofilm soumis à la recirculation alcaline des filtres à scories ni les répercussions de cette configuration sur l'élimination du carbone inorganique.

3.1 Sous objectifs

Sous-objectif 1 : Optimisation d'une filière de traitement tertiaire des eaux usées domestiques, incluant un réacteur à biofilms Bionest, un filtre à scories d'acier en recirculation et un réservoir de neutralisation de pH à CO_2 afin d'atteindre les exigences suivantes :

- Comparer les effets de deux configurations distinctes de recirculation — l'une au sein d'une fosse septique, l'autre dans un décanteur dédié — sur la réduction des concentrations de carbone inorganique dans l'affluent du filtre à scories.
- Évaluer l'impact de la recirculation du filtre à scories sur le traitement biologique dans le réacteur à biofilm aérobie.

- Estimer la longévité des filtres à scories d'acier et déterminer comment prolonger leur durée opérationnelle en conditions de recirculation à l'aide du modèle P-Hydroslog pour les estimations de longévité.

Hypothèse scientifique 1 : Une boucle de recirculation favorise la capture de carbonates par précipitation en amont du filtre et réduit le colmatage dans le filtre et augmente sa longévité.

Hypothèse scientifique 2 : Une hausse de l'alcalinité dans la fosse septique favorise la calcification des biofilms du traitement secondaire, et un pH élevé déstabilise ces biofilms, entraînant des pertes de solides.

L'emploi des scories d'aciérie comme média réactif a été largement étudié en combinaison avec divers procédés de traitement des eaux usées, attestant de leur grande polyvalence. Cependant, aucune réglementation ni certification n'encadre encore leur utilisation à l'échelle industrielle, ce qui freine leur déploiement en conditions réelles. Comme indiqué précédemment, la précipitation et l'adsorption de composés indésirables dans la matrice poreuse peuvent compromettre l'efficacité du procédé en provoquant l'obstruction partielle ou totale des pores (zones mortes, colmatage), la formation de courts-circuits hydrauliques et, in fine, une déphosphatation insuffisante. La recirculation en amont vise à précipiter les carbonates afin de réduire la compétition avec le phosphore et de préserver la réactivité des filtres à scories. Dans cette optique, l'étude cherchera d'abord à déterminer comment différents débits de recirculation influencent la dynamique des réactions dans les fosses septiques, réacteur à biofilms et un décanteur et si la diminution des carbones inorganiques sera atteinte.

Sous-objectif 2 : Investiguer les causes fondamentales responsables de la perte d'efficacité des filtres réactifs pour l'élimination du phosphore.

- Évaluer le potentiel de la recirculation vers décanteur isolé (à l'air ambiant et de la tête du réacteur à biofilms) pour réduire l'apport de carbone inorganique dans un filtre à scories.
- Identifier les mécanismes qui gouvernent l'élimination du phosphore dans les filtres à scories régis par la précipitation Ca-P, en mettant l'accent sur les rôles de Ca^{2+} et OH^- .

Hypothèse scientifique 1 : Le scellement du couvercle du décanteur et le pompage d'eau depuis le réacteur biologique réduisent le transfert de CO_2 dans l'eau de procédé.

Hypothèse scientifique 2 : À paramètres d'exploitation constants, une alimentation à fort débit de recirculation (pH élevé) réduit davantage les teneurs en phosphore en sortie des filtres, que l'opération à faible débit de recirculation (pH moins élevé).

Les scories d'aciérie ont démontré une efficacité notable pour l'élimination du phosphore). Dans ces études, les réacteurs sont alimentés par des eaux présentant les caractéristiques d'effluents de fosses septiques ou de traitements secondaires. Bien que la littérature rapporte des concentrations finales inférieures à 1 mg P/L, la performance des scories reste fortement conditionnée par la disponibilité du Ca^{2+} nécessaire à la précipitation des phosphates de calcium. La capture de CO_2 atmosphérique constitue un facteur nuisible dans les cuves soumises à un pH élevé, rendant nécessaire l'isolation hermétique des réacteurs. Plus récemment, le pH a été identifié comme un paramètre clé de l'exploitation des filtres à scories. L'élévation du pH dans les affluents de ces filtres peut causer la déprotonation de la surface des scories, pouvant conduire à des concentrations accrues de P dans les effluents. Ce deuxième sous-objectif vise donc à approfondir la compréhension des mécanismes d'élimination du phosphore dans des matériaux réactifs soumis au stress de déprotonation de la surface active des scories d'acier.

Objectif 3 : Quantifier l'impact de différents taux de recirculation (50 %, 75 %, 100 % et 125 %) et de deux modes d'alcalinisation (eau saturée en scories et injection de NaOH) sur l'élimination du phosphore dans des colonnes de scories EAF pour :

- Caractériser l'évolution du pH, de la libération de Ca^{2+} et de l'efficacité de précipitation/adsorption au cours du temps
- Calibrer un modèle mécaniste basé sur P-Hydroslag afin de déterminer le pH initial optimal d'alimentation des filtres à scories.

Hypothèse scientifique : Le mécanisme de passivation de la surface des scories d'acier permet de bien représenter l'enlèvement du phosphore, par rapport à un modèle mécanistique basé uniquement sur la précipitation d'hydroxyapatite

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : RECIRCULATING STEEL SLAG FILTER IN DECENTRALIZED TERTIARY WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS: ENHANCING OR REDUCING THE LONGEVITY?

By Allan Costa Nunes, Yves Comeau, and Dominique Claveau-Mallet

Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Polytechnique Montreal, 2500 Chemin
de Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada H3T 1J4

Article submitted on 10th July 2025 to Process Safety and Environmental Protection Journal

Abstract

Steel slag filters are efficient for the removal of phosphorus from wastewater, but their longevity is reduced by carbonate precipitation clogging the media. The objective of this project was to use recirculation to improve filter longevity. Two configurations were investigated to precipitate carbonates upstream of the filter: one recirculating the filter effluent back into a septic tank (upstream of an aerobic biofilm reactor), and another recirculating into a dedicated settling tank after the biofilm reactor. Both configurations kept orthophosphates concentration below 0.06 mg P/L. Recirculation within the septic tank did not hinder the TSS and COD removal efficiency of the biofilm reactor but led to an accumulation of precipitates on the biofilm. Without efficient sealing from the atmosphere, both configurations increased the inorganic carbon (IC) concentration entering the slag filter, instead of reducing it, increasing the clogging potential. Simulations of sealed settling tank resulted in 6.1 to 6.4 years of steel slag filter longevity, compared to 2.5 to 3.0 years with tanks exposed to external CO₂ sources and 4.5 years without recirculation. Efficient sealing from air CO₂ sources is critical to benefit from longevity improvements.

4.1 Introduction

Autonomous wastewater treatment is commonly employed for the removal of pollutants from the wastewater of residences not connected to a centralized sewer system. Single-family buildings and small community waters are treated with less rigor (Lutterbeck et al., 2017), underestimating the impact on the acceleration of eutrophication followed by algae blooms and water quality degradation in aquatic ecosystems (May et al., 2015). Conventional septic tanks followed by a drainfield are designed for the removal of suspended solids and soluble organic matter, but they are relatively ineffective at nutrient removal. Precipitation and sorption may produce a supplemental removal of phosphorus (P) in the vadose zone and the aquifer immediately below the drainfields (Lusk, 2017). These processes are insufficient to ensure adequate and long-term phosphorus removal, which can result in phosphorus leaching into surface waters. P pollution of groundwater and surface waters is a constraint that can influence the choice of decentralized wastewater treatment technologies (Iverson et al., 2018).

The removal of P can be achieved through physical, chemical and biological processes, or a combination of them (Qasim, 1999). Adapting required processes for small decentralized septic systems requires providing systems with a low operational complexity that are economically accessible. For this purpose, the development of effective passive technology for P removal is interesting for onsite systems. In this context, steel slag reactive filters offer a promising solution for P removal and is considered "eco-economic" for autonomous wastewater treatment systems. The use of steel slags, which are metallurgical waste by-products with high CaO content, have gained prominence in the design of tertiary treatment systems for domestic wastewater P reduction emissions (Brix et al., 2001; Drizo et al., 2006; Bowden et al., 2009). In steel slag filters, the release of Ca^{2+} and OH^- ions raises the water pH above 10, which promotes the precipitation of phosphate, effectively removing it from the water and retaining it in the filter. With electric arc furnace (EAF) steel slag applications, effluent concentrations of less than 1 mg P/L have been reported (Claveau-Mallet et al., 2015; Penn et al., 2017).

High-alkalinity wastewater poses a risk of premature exhaustion due to Ca^{2+} and OH^- needs for the precipitation of inorganic carbon (IC) during pH rise, which accelerates void clogging of porous

media (Ádám et al., 2006) and slag coating (Claveau-Mallet and Comeau., 2020). It is essential to reduce the carbonate alkalinity at the inlet of the slag filter to extend the longevity of filters.

The objective of this project was to propose an upgrade to the tertiary treatment of domestic wastewater, including a septic tank and an aerobic secondary biofilm reactor. The project focused on the use of recirculation within a steel slag filter to reduce IC concentrations at the inlet of the reactive filter, thereby extending its longevity. The performance target was to meet an effluent discharge criterion of 1 mg P/L total phosphorus, with a 2-year interval between periodic media replacement for 140 mg CaCO₃/L affluent.

Two approaches were considered for the steel slag filter recirculation: recirculation within the septic tank, or recirculation within a dedicated settling tank downstream of the aerobic secondary biofilm reactor (Figure 4-1). The first approach benefit is to avoid the need for a new tank, which limits space needs; but it involves feeding the aerobic secondary biofilm reactor with a septic tank effluent with an alkaline pH of 8.5 or above. Biofilm reactors depend on diverse microbial communities, including bacteria and archaea, to degrade organic matter and nutrients (Butler and Boltz, 2014). Most wastewater treatment bacteria thrive within a pH range of 6.5 to 8.5, and pH levels outside this range, particularly above 8.5, can create hostile conditions that reduce microbial activity and lead to the loss of sensitive species, potentially impairing processes such as nitrification (Ekama et al., 2020). The biofilm matrix, primarily composed of extracellular polymeric substances (EPS), serves as a critical physical and chemical barrier, mitigating the effects of environmental stressors. However, if the pH target of 9.0 is imposed for carbonate precipitation in septic tanks, it may cause solubilization of EPS (Seviour et al., 2009) and may compromise biofilm stability and the overall efficiency of biofilm reactors.

The sub-objectives of the project were to:

- Compare the effects of two distinct recirculation configurations—one within a septic tank and the other within a dedicated settling tank—on the reduction of inorganic carbon (IC) concentrations in the slag filter influent.
- Evaluate the impact of slag filter recirculation on the biological treatment in the aerobic biofilm reactor.

- Assess the longevity of the steel slag filters, with a focus on extending their operational life under recirculation conditions, using simulation models to estimate filter longevity.

4.2 Material and methods

4.2.1 Domestic wastewater characteristics

A synthetic wastewater was prepared by adding $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (192.5 mg/L), $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_2$ (47.1 mg/L), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (128.3 mg/L), MgSO_4 (37.1 mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (110.0 mg/L), KH_2PO_4 (10.5 mg/L), K_2HPO_4 (35.4 mg/L), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (74.8 mg/L), NH_4Cl (63.8 mg/L), yeast extract (0.001 mg/L), and a solution of trace elements to demineralized water (van Loosdrecht et al., 2016). Its composition is shown in Table 4-1.

4.2.2 Tertiary septic bench-scale systems

Two parallel bench-scale tertiary septic treatment systems consisting of a septic tank, a biofilm reactor, a steel slag filter and a neutralization tank (Figure 4-1) were operated. Septic tanks and biofilm reactors were made of two rectangular 15 L reservoirs (22 cm height, 38 cm length and 18 cm width), each divided by a barrier interface in a 2:1 ratio. The hydraulic retention time (HRT) of the septic tanks and biofilm reactors was 2.3 days. Bottom fed slag filters of 13.9 liters were made from a transparent cylinder of 20.3 cm in diameter and of 43 cm in liquid height. Electric arc furnace slag of 3 – 5 mm was used to fill the columns (bulk density 3.8 g/cm³, total porosity 45%). The void hydraulic retention time (HRT_v) of slag filters was 15.4, 18.4 and 13.2 h for recirculation ratios of 50, 25 and 75%, which correspond to 0,038, 0,023 and 0,032 m/h respectively.

Prior to the experiment, both units were fed over a period of 105 days, using pre-screened real municipal wastewater through a 1 mm sieve, for inoculation and biomass development purposes. No biomass was added with biofilms growing naturally from the existing microorganisms in the wastewater. The experiment started with the synthetic wastewater solution after stabilization of TSS and COD results in primary and biofilm reactors after the 105th day of biomass development.

The composition of the wastewater used for biomass development is provided in Table S1 of Supplementary Information Document (Annexe A).

Table 4-1 Synthetic wastewater composition used to feed the septic systems.

Parameter	Units	Value
CODt	mg/L	420 ± 28
CODs	mg/L	293 ± 12
TSS	mg/L	198 ± 9
VSS	mg/L	186 ± 14
NH ₄ ⁺	mg N/L	29.0 ± 1.4
o-PO ₄	mg P/L	8.7 ± 1.4
pH	-	7.3 ± 0.4
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	138 ± 23
IC	mg C/L	28.7 ± 12

The wastewater was fed four times per day using peristaltic pumps for a total flowrate of 6.5 L/d in each of two parallel systems. At the start of each cycle, pumping at 30 mL/min was carried out for 54 minutes. The wastewater influent barrel was renewed every 2 days and kept refrigerated at 4 °C to minimize bacterial activity. A Bionest support medium with a specific surface area of 92.5 m²/m³ was installed in the biofilm reactor. The Bionest support media is composed by a non-reactive polymeric film packed in a nest-like shape. This unattached elongated material is self-supporting for the development of fixed films. Continuous pumping of air through a fine bubble diffuser was adjusted manually each week to maintain the concentration at 4.0 mg O₂/L inside the first compartment of the biofilm reactor. The bubble diffuser was carefully removed every two weeks for cleaning and replacement if needed. Access to the effluent from the steel slag filters was made by installing a collection point below the effluent flow level to the neutralization tank and

pumping in a continuous flow by a peristaltic pump. The CO₂-enriched air of the headspace of each aerated biofilm reactor was pumped into the neutralization tank and bubbled to reduce the pH of the slag filter effluent to a near-neutral value. A 10 h HRT was selected to ensure sufficient neutralization, based on Bove et al. (2018).

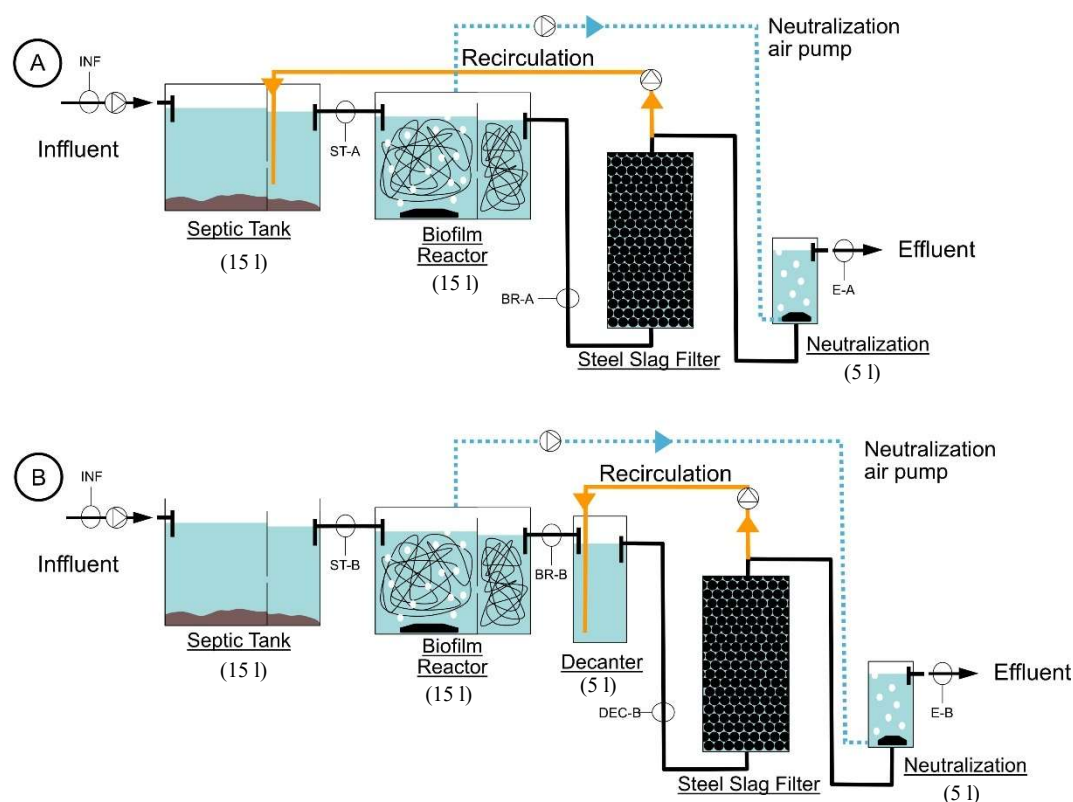


Figure 4-1: Schematic of the experimental bench-scale systems showing the recirculation from the steel slag filter to the septic tank (A) and from steel slag filters to the settling tank (B). Sampling points are identified by circles (ST: septic tank effluent; BR: biofilm reactor effluent; SET: settling tank effluent; E: final effluent). Reactors volumes indicated in liters.

In system “A”, a recirculation from the steel slag filter to the second compartment of the septic tank was used, while in system “B” a recirculation from the steel slag filter was sent to a settling tank installed between the biofilm reactor and the filter. The settling tank was designed in the shape of a septic tank dwelling.

Each operating conditions lasted 3 weeks with a sequential change of the recirculation ratios of 50, 25, and 75% (Table 4-2) to raise the pH and induce precipitation of phosphorus and carbonates in the upstream stages of the treatment train (Claveau-Mallet, et al. 2015, Claveau-Mallet, et al. 2018).

Table 4-2: Applied steel slag filters effluent recirculation ratios based on the septic tank feeding flow.

Period (d)	Recirculation ratio
0 - 21	50%
22 - 42	25%
43 - 63	75%

4.2.3 Analytical determinations

Samples of the synthetic influent and of the reactor were collected weekly at sampling points indicated in Figure 4-1. Analyses for chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), volatile suspended solids (VSS), pH and alkalinity were conducted according to standard procedures: methods 5220-D, 2540-D and 2540-E, 4500H+ and 2320B (APHA et al., 2012). IC concentration was determined by calculations using alkalinity relationships (Table S2 and Table S3).

Orthophosphates (o-PO₄), ammonia (NH₄⁺) and Ca²⁺ were measured by Ionic Chromatography (ICS 5000 AS-DP DIONEX Thermo Scientific). CO₂ concentration was measured using a Wöhler CDL 120 probe installed in the headspace of the biofilm reactor.

4.2.4 Statistical analyses

To assess whether the treatment units (septic tanks, biofilm reactors, and settling tanks) differed significantly in terms of water-quality performance, the monitored parameters (TSS, pH, IC, and o-PO₄) were analyzed using a one-way ANOVA. When assumptions of normality and

homoscedasticity were met, ANOVA results were reported with corresponding p-values, and statistical significance was established at $p < 0.05$.

4.2.5 Mathematical modeling and simulation

The septic tank and biofilm reactor (system B) were modeled and simulated using the SUMO simulator (Dynamita) for biological processes. The wastewater composition parameters of the influent to the primary tank were calibrated based on values obtained from laboratory analytical results and the temperature of 20°C was inserted. Septic tanks were simulated using primary separators calibrated for sludge removal to correspond to COD and TSS concentrations measured at the septic tank effluents. The Sumo 1 full plant model library was used to simulate the primary and secondary treatment reactors without water recirculation. Modules for gas phase calculations, pH and physicochemical reaction precipitation were used.

For modeling processes taking place within the steel slag filters, PHREEQC modules integrated with MATLAB for iterative optimization (Charlton and Parkhurst, 2011) were used to simulate precipitation in the recirculation reactors (ST-A and SET-B) and the slag filters. Dynamic mixing was used to simulate the cyclic 6-hour sequential operation of the feeding process (30 mL/min for 54 min) while recirculation was kept at a continuous flow into ST-A and SET-B. The iterative loop was programmed for 360 steps corresponding to 1 minute for each iteration. The model was set to constant volume for ST-A and SET-B. For the equilibrium processes involving calcite (CAL) and hydroxyapatite (HAP) precipitation, an EQUILIBRIUM_PHASE block was configured. pH calibration was achieved through the addition of a REACTION block, dosing CO₂ as a diffuse source of inorganic carbon. The influents of the septic tank and of the settling tank were calibrated using the REACTION block in equilibrium with hydroxyapatite and calcite using the EQUILIBRIUM_PHASE block to reproduce the synthetic wastewater composition and the secondary treatment effluents.

The exhaustion of the slag filter was modeled using the P-Hydrosrag model (Claveau-Mallet et al., 2018) to predict the dynamic behavior of CaO dissolution and phosphorus (P) removal. The chemical composition of the slag was simplified to CaO_{0.3}CaCl₂. The rate equations and

equilibrium constants used in the P-Hydrosrag model are presented in Table 4-3. The maximum pH of 11.2 observed in the steel slag filter during the experimental analyzes was used as the initial saturation pH. The influent solution for each filter was simulated using K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $CaCl_2$, $NaHCO_3$, and Na_2CO_3 dissolved in pure water to replicate the P, Ca, and inorganic carbon (IC) concentrations observed in experimental analyses BR-A and SET-B. The influent pH was adjusted using NaOH and HCl. To ensure the stability of the solution composition, an equilibrium phase iteration was conducted prior to simulating slag column exhaustion. The simplified model includes intermediate P precipitation phases, specifically monetite ($CaHPO_4$) and a stable form as hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$). Calcite ($CaCO_3$) was selected as the stable IC mineral. The steel slag columns were simulated using the RATES, KINETIC, and TRANSPORT blocks, with 10 numerical cells and a tolerance of $1E-6$. The exhaustion criteria for the reactive filters were chosen when the pH of their effluents was lower than 10 or the P concentrations were higher than 1 mg P/L. The total phosphorus concentrations were estimated by applying an o- PO_4 /Pt of 0.90 conversion factor as proposed by Gu et al. (2014) for biofilm reactor effluents, thereby enabling the PHREEQC simulations to be carried out using o- PO_4 as the representative phosphorus species. Validation of the batch mixing model of the recirculation reactors (septic tank and settling tank) was performed using experimental data from a pilot-scale project with recirculation in a septic tank (Claveau-Mallet et al., 2015). Results of this validation are shown in Supplemental Material (Annexe A).

The calibrated model was employed to simulate a settling-tank configuration that was completely isolated from ambient air. To do so, the SET-B reactor was modelled without any external atmospheric CO_2 input. For every run, the water-quality parameters measured in the biofilm reactor effluent BR-B and in the slag filter effluent for each operating period were held constant. Simulations were run using the SET-B output values generated for the sealed settling tank mixtures with 0%, 50 % or 75 % recirculation ratios.

Table 4-3 P-Hydrosrag model rate equations and equilibrium constants

Phase	Dissociation equation	Saturation index	p Ksp
Hydroxyapatite (HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	$\text{SI}_{\text{HAP}} = \log \left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\}^5 \{\text{PO}_4^{3-}\}^3 \{\text{OH}^-\}}{K_{\text{spHAP}}} \right)$	46
Monetite (MON)	$\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SI}_{\text{MON}} = \log \left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{HPO}_4^{2-}\}}{K_{\text{spMON}}} \right)$	7
Calcite (CAL)	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{SI}_{\text{CAL}} = \log \left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{CO}_3^{2-}\}}{K_{\text{spCAL}}} \right)$	7
Phase	Rate equation (M/s)		k
HAP	$r_{\text{HAP}} = 0.001 \cdot k_{\text{HAP}} S \frac{(1-n)}{n} \text{SI}_{\text{HAP}} \frac{1}{1 + e^{-50(\log(\text{SI}_{\text{HAP}}) - \log(\text{SI}_c))}}$		10^{-11}
MON	$r_{\text{MON}} = 0.001 \cdot k_{\text{MON}} S \frac{(1-n)}{n} \text{SI}_{\text{MON}}$		$10^{-8.7}$
MON to HAP	$r_{\text{MONtoHAP}} = k_{\text{MONtoHAP}} \text{SI}_{\text{HAP}} [\text{MON}]$		10^{-8}
CAL	$r_{\text{CAL}} = 0.001 \cdot k_{\text{CAL}} S \frac{(1-n)}{n} \text{SI}_{\text{CAL}}$		10^{-9}

4.3 Results

Water quality and contaminant loadings within the bench-scale units are shown in Figure 4-2 and Table 4-4, respectively. Treated effluents in E-A and E-B showed comparable water quality with minimal differences in TSS, COD, pH TIC and o-PO4 (Figure 4-2). COD was used as monitoring parameter for organic matter, with an average treated effluent concentration of 16 mg/L. The COD concentration in the effluents from the septic tanks and biofilm reactors were similar throughout

the experiment, at 112 mg/L and 18 mg/L, respectively. Using typical ratios for COD/CBOD5 of 2.04 and CBOD5/BOD5 of 0.84, a CBOD5 value of 9 mg/L was calculated, which is lower than the Quebec regulatory limit of 25 mg/L for secondary-level effluents (MDDEFP, 2009). TSS concentrations complied with regulatory standards, averaging 15 mg/L. As intended, o-PO₄ levels were maintained below 0.06 mg P/L in effluents throughout the experiment.

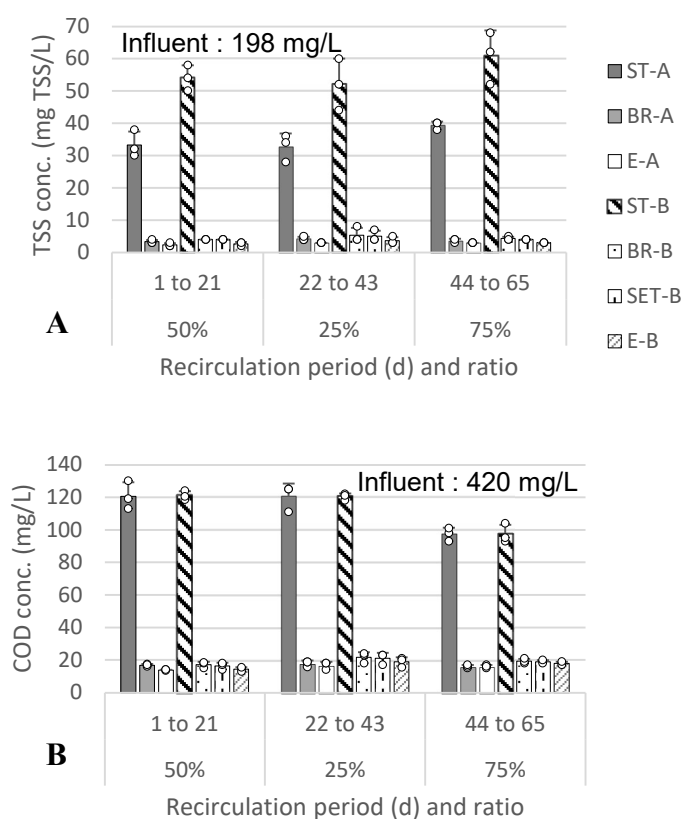


Figure 4-2 Experimental results for TSS (A), COD (B), pH (C), TIC (D) and o-PO₄ (E) monitoring in bench-scale units A (shaded bars) and B (patterned bars). Steel slag filters effluent's pH : 11,5 during the project.

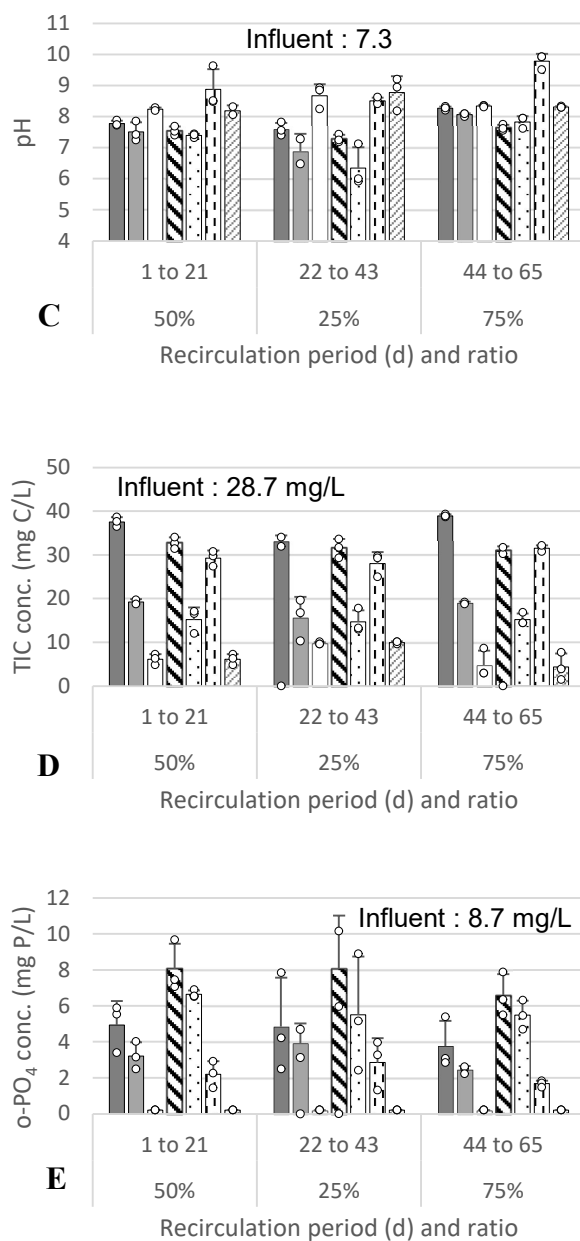


Figure 4-2 Experimental results for TSS (A), COD (B), pH (C), TIC (D) and o-PO₄ (E) monitoring in bench-scale units A (shaded bars) and B (patterned bars). Steel slag filters effluent's pH : 11,5 during the project. (follow)

Table 4-4 TSS, TP and IC loadings (g/d) at sampling points of the bench-scale units (N=6)

Recirc. ratio	Influent (INF)			ST-A			BR-A					
	TSS	PO4-P	IC	TSS	PO4-P	IC	TSS	PO4-P	IC			
50%	1.30	0.063	0.20	0.32	0.048	0.37	0.027	0.031	0.18			
25%	1.25	0.058	0.18	0.27	0.049	0.28	0.034	0.032	0.13			
75%	1.30	0.053	0.18	0.45	0.044	0.44	0.027	0.028	0.21			
Recirc. ratio	Influent			ST-B			BR-B			SET-B		
	TSS	PO4-P	IC	TSS	PO4-P	IC	TSS	PO4-P	IC	TSS	PO4-P	IC
50%	1.30	0.063	0.20	0.35	0.052	0.21	0.028	0.043	0.10	0.026	0.021	0.29
25%	1.25	0.058	0.18	0.34	0.052	0.20	0.035	0.036	0.10	0.032	0.023	0.27
75%	1.30	0.053	0.18	0.39	0.049	0.20	0.028	0.042	0.10	0.027	0.019	0.31

CO₂ concentration in the biofilm reactor confined headspace was initially 1440 ppm, dropping to 750 ppm after air was pumped to the neutralization tanks. A stable pH below 9.0 was achieved at the effluent E-A and E-B with an air flow rate of 0.46 L/min.

A pH increase was observed in ST-A and BR-A during the application of recirculation ratios of 25%, 50%, and 75%, compared to the results obtained in ST-B and BR-B from the reactors in system B (Figure 4-2). At 25% recirculation ratio, the pH slightly raised from 7.3 to 7.6 in ST-A while pH 7.9 and 8.3 were observed under the influence of 50% and 75%, respectively. Although a greater pH elevation was observed in ST-A under the 75% recirculation ratio, the results remained below the targeted value of 9.0. A pH below 9.0 is less prone to inducing inhibitory effects on microbial metabolism in the subsequent biofilm reactor (Seviour et al., 2009). This is comparable to results reported in which pH 9.0 was achieved with a 50% recirculation ratio in the second chamber of a conventional septic tank (Claveau-Mallet et al., 2015). The wastewater used in this project was less alkaline than the influent reconstituted in previous projects, which could influence the pH of the septic tank. In ST-B the average measured pH was 7.3.

The concentration of nitrogen species in the reactors is provided in Supplemental Information (Annexe A).

4.4 Discussion

4.4.1 Recirculation increases the phosphorus recovery potential

Conventional septic tanks are not designed to remove soluble phosphorus. Consequently, the o-PO₄ concentration reduction in ST-B was low (from 8.7 to 7.2 mg/L, Figure 4-2) with a removal efficiency of 17% efficiency which is consistent with values reported for conventional septic tanks (Crites et Tchobanoglous, 1998). A lower o-PO₄ concentration was measured in ST-A (with recirculation) in which the average concentrations for each sampling period were 4.9, 6.0, and 3.9 mg/L for the flow rates of 50%, 25%, and 75%, respectively. This reduction of concentration is explained by the dilution caused by the recirculation. This has been observed in decentralized systems equipped with secondary treatment with recirculation for denitrification, where dilution can result in lower P concentrations at the outlet of a septic tank. On an o-PO₄ loadings basis, ST-A and ST-B had a similar removal performance (0.044 to 0.049 g PO₄-P/d for ST-A and 0.049 to 0.052 g PO₄-P/d for ST-B). Thus, the addition of a recirculation loop did not influence the o-PO₄ removal capacity in the septic tank.

The use of a recirculation loop improved the o-PO₄ removal efficiency of the downstream reactors bioreactor BR-A and settling tank SET-B. The P concentrations measured in BR-A were 3.2, 3.9, and 2.4 mg/L for the 50%, 25% and 75% recirculation ratios, respectively. Bioreactor B showed a higher average o-PO₄ concentration of 5.6 mg/L in BR-B along all the experimental analyses. The o-PO₄ loading at the outlet of BR-A was lower than that of BR-B (p-value of 0.029), especially at a recirculation ratio of 75% (Table 4-4). Similarly, in SET-B, the o-PO₄ concentration consistently remained lower than that recorded in BR-B across all tested flow rates (p-value of 0.004). Specifically, concentrations of 2.2, 2.8, and 1.7 mg P/L were measured in SET-B during the 50%, 25%, and 75% recirculation periods, respectively. These results highlight the efficiency of a recirculation loop for improving phosphorus capture before the wastewater reaches the steel slag filters. Phosphorus being captured within biological reactors or settling tanks is desirable because it will eventually be pumped during maintenance events and sent to a centralized facility, in which phosphorus recovery is possible. Such phosphorus recovery remains a challenge when it is captured in slag filters, which tend to cement. Compared to a conventional septic tank followed by a biological reactor, the recoverable phosphorus capture (defined as phosphorus capture in septic

tank or biological reactor sludge) was increased by 48 % in unit A and 67 % in unit B. From this perspective, the recirculation in a downstream settling tank (unit B) was more efficient than the recirculation within the septic tank (unit A).

4.4.2 Recirculation changes biofilm appearance but not TSS removal

Both septic tanks were efficient for particulate matter removal, reaching TSS concentration below 70 mg/L at its effluent. Lower TSS concentrations were found in ST-A during the three recirculation periods (between 33 and 40 mg/L), whereas 55 mg/L was measured in ST-B. TSS loadings were slightly higher in ST-B compared to ST-A (p-value of 0.059) at 50% and 25% recirculation ratios (0.32 and 0.27 g TSS/d in ST-A; 0.35 and 0.34 g TSS/d in ST-B). This increased the solids retention in the septic tank by 3% and 6% for ratios of 50% and 25%, respectively. Conversely, a 4% solids loss was observed during the 75% recirculation ratio period (p-value of 0.086 with 0.45 g TSS/d in ST-A and 0.39 g TSS/d in ST-B). This may indicate that the reduction of hydraulic retention time (HRT) in this reactor could be a limiting factor in the settling of particulate matter. Calcium addition to assist a primary treatment targeted carbonate and phosphate precipitation can induce coagulation and flocculation processes leading to improved solids separation (Dixon et al., 2018). Septic tank sludge is periodically emptied at intervals of 2 years for residential installations and of 4 years for seasonal sites (MDDEFP, 2009). The 30 cm sludge height at the reactor bottom also constitutes a parameter to consider for the maintenance frequency. Considering this constraint of sludge height reached within a 2-year interval, the additional 6% sludge retention would result in approximately 0.7 mm/month (in a homogeneous distribution), not significantly impacting sludge height.

The solids concentrations in BR-A and BR-B ranged from 3 to 8 mg TSS/L. A slightly lower concentration of 1 to 2 mg/L was reported in BR-A during the first 14 days after the recirculation startup. This indicates that the reduction in HRT did not compromise the removal of particulate matter in bioreactor A. The solids mass balance showed a 5% higher TSS removal in BR-A (p-value of 0.11). TSS can lead to pore obstruction and become a challenge for the steel slag filters on the long term. Reducing TSS concentration is advantageous due to the inherent presence of particulate phosphorus. While slag filters remove efficiently soluble phosphorus, they have a

limited capacity for solids retention through filtration, therefore an effective secondary treatment is essential to achieve lower total phosphorus levels in treated effluents (Claveau-Mallet et al., 2018).

White spots of mineral deposits in the biofilm reactor BR-A suggested the presence of precipitation reactions (Figure 4-3). The slag filter recirculation added OH^- and Ca^{2+} ions to BR-A. In biofilm reactors, two effects can be expected depending on the calcium concentration in water: modification of the biomass structure or accumulation of precipitates. First, divalent cations play an important role in biofilm structure (Ahimou et al., 2007) by bridging negative charges on the EPS surface. The volume of biofilms on the media surface in the reactor with recirculation was greater than the volume of biofilms without recirculation, as shown in Figure 4-3. Recirculation ratios of 50% and higher showed a less filamentous shape, which was also reported by Goode and Allen (2011). These authors demonstrated that biofilms subjected to concentrations between 50 and 200 mg Ca^{2+}/L presented dense layers and greater microbial diversity. However, biofilm thickening may lead to layer stratification, limiting substrate and oxygen diffusion in deeper sections.

Second, VSS concentrations (results not presented) in ST-A were lower than those obtained in ST-B. Additionally, the VSS/TSS ratio decreased from 0.7 (ST-B) to 0.3, 0.4, 0.2 (ST-A) for recirculation ratios of 50%, 25% and 75%, respectively. This indicated that a mineralized fraction accumulated in the biological reactor, which led to an accumulation of inorganic compounds in the biofilm.

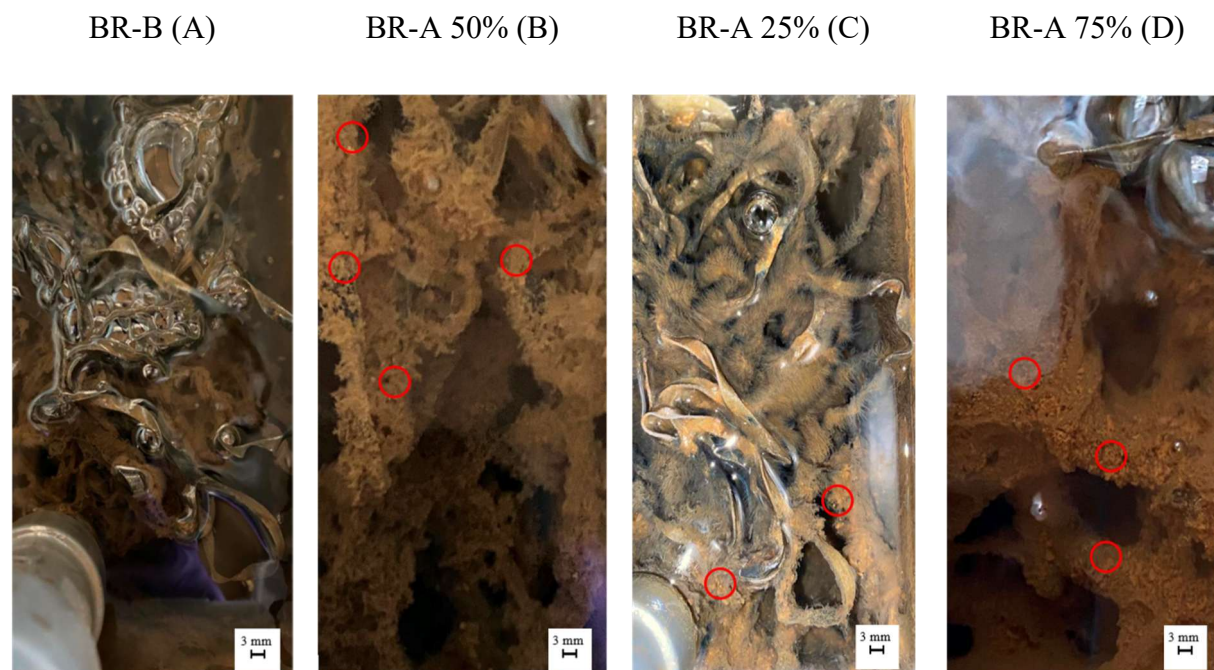


Figure 4-3: Biofilm shape characteristics and precipitate formation. A: from BR-B volume biofilm reactor at day 63; B: from BR-A under recirculation ratio 50% at day 21; C: from BR-A under recirculation ratio 25% at day 42 and D: from BR-A under recirculation ratio 75% at day 63. Red circles indicate the observed white precipitates on the biomass.

The VSS/TSS ratio remained between 0.6 to 0.7 in BR-B, while the same average values in BR-A were found during the periods of recirculation ratios of 50 and 25%. For the 75% recirculation ratio period this ratio dropped to 0.3, and was the same as those measured in ST-A. The presence of a higher fraction of inorganic material in the effluent from the biofilm reactor under the 75% recirculation ratio suggested an increased mineral precipitation on the biofilms (Goode and Allen, 2011). This may lead to a rapid reduction of the active surface area of the biofilms, as well as an increase in the density of the attached biomass and the support media, potentially causing the material to sink (Mbamba et al., 2015).

COD analyses indicated no improvement for organic matter removal. In fact, a greater mass of COD was sent to the bioreactor due to the recirculation. This parameter did not match with the particulate matter removal, indicating a possible inhibition of organic matter degrading microorganisms. One such factor could be linked to the alkalization of the reactor. There were

also less odors noticed in the septic tank A headspace during its sampling. This odor reduction could be due to the flowrate increase which reduced the HRT and increased the pH, reducing the solubility of H₂S and partially inhibiting anaerobic metabolism.

The pH in biofilm reactor A (BR-A) ranged from 7.2 to 7.8, while in biofilm reactor B (BR-B), it ranged from 6.9 to 7.5. The pH variation between the two biofilm reactors was smaller than those obtained in the septic tank effluents, indicating effective pH buffering in BR-A (Eldyasti et al., 2013). In addition, a nitrogen shock load during the first week of the 50% flowrate period resulted in rapid alkalinity depletion, leading to a pH drop to 6.9 in BR-A and 6.3 in BR-B. This suggests that the alkaline recirculation may have mitigated shock effects in BR-A (Mbamba et al., 2019).

Overall, the use of a recirculation loop changed the biofilm appearance, but the biological processes were found to be resistant to a reduction of hydraulic retention time and a pH increase. Future investigations should include a long-term evaluation of biofilms and support media, with an emphasis on measuring biofilm mineralization over extended periods. Such investigations should include the measurement of settling properties, reduction of biofilm surface due to mineral phases, distinguishing the respective influences of pH and calcium, and characterizing the accumulation of sludge in biofilm reactor.

4.4.3 Exposure to atmosphere cancels the potential of recirculation for clogging mitigation

The expected role of SET-B was to induce carbonate precipitation by increasing pH in the settling tank. Carbonate precipitation would decrease the IC concentration sent to the slag filter, which would mitigate clogging and exhaustion by carbonate precipitation. pH levels reached 8.5 in SET-B during the 25% recirculation ratio period, which was higher than the pH levels recorded in septic tank A. Even higher values, such as 9.7, were observed during the 75% recirculation ratio period. Recirculation through the settling tank increased the pH in SET-B to higher values than obtained in septic tank A. This was mainly due to the lower buffering effect in downstream treatment processes (Metcalf & Eddy-AECOM, 2014).

A notable increase in inorganic carbon (IC) concentration was observed in SET-B. While BR-A exhibited IC concentrations of 18.2, 15.2, and 18.5 mg C/L during the recirculation periods of 50%, 25%, and 75%, respectively, in SET-B, the IC concentrations reached 29.3, 28.0, and 31.5 mg C/L for the same recirculation ratios. Thus, recirculation to the settling tank resulted in a higher IC concentration in filter inlet, compared to the results obtained in BR-A. Therefore, SET-B did not reach its expected performance of reducing IC concentration, as the reverse was observed. One possible hypothesis is the presence of atmospheric CO₂ input from air transfer between the secondary treatment and the settling tank by the free space in the connecting pipe.

An increase in IC concentration was observed in unit A as well. The influent had an IC concentration of 28.7 mg C/L. In ST-A, with the 50% and 75% recirculation ratio periods, the IC concentrations reached 37.6 and 39.0 mg C/L, respectively. A lower increase was observed in ST-A during the 25% recirculation ratio period, resulting in 33.0 mg C/L (p-value of 0.025) whereas in the septic tank B it was 31.8 mg C/L (p-value of 0.081). Overall, the recirculation implementation led to an increase in IC concentrations in the septic tank, which could accelerate steel slag filter chemical clogging. Hussain et al. (2015) proposed to trap atmospheric CO₂ in slag reactors due to the alkaline conditions and increased calcium concentrations. The complete isolation the headspace of a septic tank from CO₂ is a challenge due to the presence of vents and access caps (MDDEFP, 2009) which are pathways for atmospheric air entry. Additionally, anoxic and anaerobic metabolisms can become a source of CO₂ in septic tanks due to denitrification of NO₃ from recirculation in system A and to sludge hydrolysis, acidogenesis and acetogenesis. A pH increase to 8.3 should not induce too much atmospheric CO₂ capture (Dippong and Resz, 2022) suggesting that the increase in IC in this septic tank could be due both to the inorganic carbon released during denitrification, fermentation and input from atmospheric CO₂.

At a 25% recirculation ratio, the inorganic carbon levels in both BR-A and BR-B remained near 15.2 mg C/L. Samples collected during the 50% and 75% recirculation ratio periods presented average inorganic carbon (IC) concentration of 18.5 mg C/L, nearly 50% lower than those in ST-A. Nitrification was observed in both biofilm reactors (Figure S.1) in which H⁺ ions are released, buffering the alkaline environment. Most suitable pH conditions for this reaction range from 7.0 to 8.0, decreasing the nitrifiers metabolic rate to 60% of its maximum rate at pH 9.0 (Ekama et al.,

2020). A stable environment for nitrification was observed in the aerobic reactor of system A was obtained, where the pH ranged between 7.5 and 8.1 for recirculation ratios of 50% and 75%. Water acidification alters the chemical equilibrium of IC from HCO_3^- to CO_2 , which can lead to gas stripping. According to Henry's Law, the concentration of a gas in a liquid is proportional to the partial pressure in gas phase. Extracting the concentrated CO_2 air from the top of the bioreactor to the neutralizing reactor eases CO_2 stripping from the bioreactor water. The IC concentrations in BR-A remained 15% higher than those in BR-B (p-value of 0.079), however the IC concentration doubled in SET-B due to recirculation. This indicates that recirculation in a septic tank (system A) is less susceptible to the transport of dissolved inorganic carbon to a steel slag filter than a settling tank exposed to atmospheric air (system B).

We postulate that clogging mitigation of slag filters with the use of a recirculation loop, reducing the inorganic carbon concentration upstream of the filter by carbonate precipitation, is not possible if the whole reactor is not completely sealed from the atmosphere. The results of this experiment show that even with capped reactors, the recirculation loop creates CO_2 -trap zones which increases the IC concentration entering the slag filter. It is therefore recommended to test recirculation configuration with an effective air isolation between the biofilm reactor and settling tank, reducing the atmospheric air contact and reach the IC reduction in steel slag filters.

4.4.4 Simulation of longevity and selection of the best configuration

The impact of system configuration on simulated pH and o- PO_4 concentration in the effluent of the slag filter is shown in Figure 4-4, for both systems A and B, with or without recirculation, with or without CO_2 sealing. The corresponding longevity (established when the pH reaches 10) is shown in Table 4-5. In both configurations without sealing, the longevity of the filters was over 2 years. The longevity was between 2.3 and 3.0 years for system A and between 2.5 and 3.0 years for B. In addition, the pH decrease curve reasonably corresponded to the pH results variation for the laboratory analysis of less than 240 days. The o- PO_4 concentrations also remained below 0.3 mg P/L during the whole simulation period corresponding to a TP concentration lower than 0.4 mg/L.

Table 4-5: Simulated longevity under the recirculation into a septic tank (system A) and into a settling tank (system B).

System	Rec flowrate	Longevity (years)
A	25%	3.0
	50%	2.7
	75%	2.3
B	0%	4.5
	25%	2.5
	50%	2.5
	75%	3.0
	50% CO ₂ -sealed	6.1
	75% CO ₂ -sealed	6.4

Under non recirculating conditions with system B, the filter longevity was estimated at 1650 days (≈ 4.5 years), while simulated o-PO₄ concentrations remained below 0.20 mg P/L throughout this period. This longevity was much longer than that of systems A and B with recirculation (2.3 to 3.0 years). This illustrates the impact of a recirculation system without efficient sealing: the potential for carbonate precipitation upstream of the filter is cancelled by increased capture of atmospheric CO₂. Indeed, steel slag filters receive a substantial inorganic carbon load that is first captured in an upstream settling tank exchanging gases either with the atmosphere or with CO₂-enriched air from the headspace of another reservoir. This gas exchange markedly shortens the predicted operational life of the filters. In the sealed settling tank simulations, however, the simulated longevity was above six years—30% longer than without recirculation. Therefore, it is possible to increase the longevity of the slag filter if appropriate atmospheric sealing is implemented.

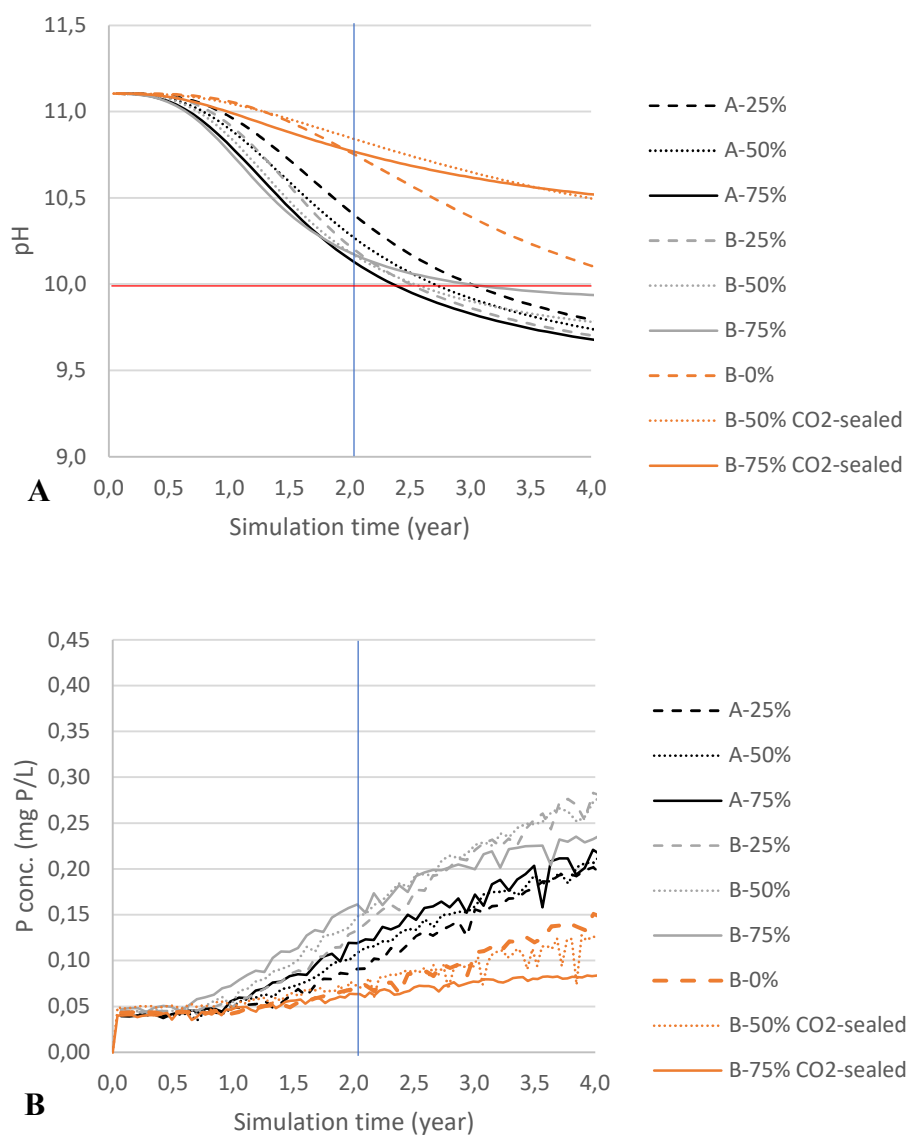


Figure 4-4: Effluent pH (panel A) and effluent o-PO₄ (panel B) curves from the P-Hydroslag slag filter simulations for exhaustion estimation in steel slags filters. The red line marks the pH threshold for steel slag exhaustion (Figure A. CO₂-sealed simulation represents sealing of the settling tank from atmospheric CO₂).

The comparison of three recirculation configurations is provided in Table 4-6. Based on this table, the recommended configuration is the recirculation within a sealed settling tank. The sealed settling tank configuration is the one allowing the longest filter longevity, e.g. 6.1 years. In addition, the sealed settling tank configuration does not influence the biofilm reactor compared to the septic tank

recirculation configuration, which avoids the need to assess the long-term biofilm stability. The settling tank configuration, however, requires extra space compared to a configuration relying on existing reactors (septic tank and biofilm reactor). In the present design, the supplementary reservoir volume amounted to approximately one third of a conventional septic tank. More importantly, the settling tank configuration requires careful sealing from external CO₂ sources, otherwise its performance will be worse than for a system without recirculation. Further research is needed to evaluate the practical feasibility of operating such systems with efficient sealing.

Table 4-6: Comparison of three slag filter configurations for tertiary level P removal in decentralized wastewater treatment

Type of system and recirculation	Expected longevity	Biofilm stability	Space needs (in addition to the slag filter)	Atmospheric CO ₂ trap risks
No recirculation, no settling tank	4.5 years	No impact	No additional space needed	Low risks
Within a septic tank (50% ratio)	2.7 years	Impact of a long-term decrease of VSS/TSS ratio to be evaluated	No additional space needed	Contact with atmosphere reducing longevity
Within a sealed dedicated settling tank (50% ratio)	6.1 years	No impact	Need for a dedicated space for the settling tank	Need to carefully seal from atmosphere

4.5 Conclusion

The objective of this project was to propose an upgrade of the phosphorus removal from domestic wastewater based on recirculation in steel slag filters into the septic tank or into a dedicated settling tank. The main outcomes of the study are the following.

- Both recirculation configurations kept o-PO₄ below 0.06 mg P/L.
- Bubbling headspace air (≈ 750 ppm CO₂) through a 10 h neutralization tank reliably reduced slag effluent pH to < 9 , lower than the maximum target value of 9.5.
- In both configurations, phosphorus capture before the wastewater reaches the steel slag filters was increased. Phosphorus being captured within biological reactors or settling tanks is desirable because it will eventually be pumped during maintenance events and sent to a centralized facility, in which phosphorus recovery is possible. Compared to a conventional septic tank followed by a biological reactor, the recoverable phosphorus capture was increased by 48 % in a system with recirculation within the septic tank, and 67 % in a system with recirculation within a dedicated settling tank.
- The recirculation within the septic tank did not hinder the TSS and COD removal of the biofilm reactor.
- In presence of a recirculation within the septic tank, the biofilm reactor showed pH buffering capacities: its pH ranged from 7.2 to 7.8. No loss of nitrification capacity was observed; alkaline recirculation even buffered acidification due to nitrification.
- In presence of a recirculation within the septic tank, accumulation of precipitates on the biofilm of the secondary reactor was visible. The VSS/TSS ratio of the biofilm dropped to 0.3 at a 75% recirculation ratio. Long term evaluation of sludge settling is needed to validate the innocuity of slag filter recirculation.
- Without efficient sealing, both configurations increased CO₂ capture, raising inorganic carbon concentration instead of reducing it by precipitation. The results demonstrated the importance of sealing alkaline waters from CO₂ sources including ambient air.
- Simulations of a system with a sealed settling tank resulted in 6.1 to 6.4 years of steel slag filter longevity, compared to 2.5 to 3.0 years with tanks exposed to external CO₂ sources, and to 4.5 years without recirculation.

- A configuration with recirculation within a sealed settling tank is recommended because of its longer longevity, however, efficient sealing of the reactor from air CO₂ is needed to benefit longevity improvements.

These conclusions synthesize experimental and modelling results of the study, providing design guidance for engineers upgrading or installing decentralized P polishing systems that rely on steel slag filters.

4.6 Acknowledgements

We thank technicians Gabriel St-Jean and Mélanie Bolduc for their support in laboratory training and ion analysis. We also thank Bionest's follow-up support and provision of the biofilm media and steel slag. This project was funded by the Canada Research Chair for Decentralized and Small-Scale Water Treatment (file number 950-232871).

CHAPITRE 5 AU-DELÀ DE LA PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM : EFFICACITÉ DE LA FIXATION DU PHOSPHATE, PILOTÉE PAR LA DÉPROTONATION ÉLECTROSTATIQUE, DANS L’AFLUENT DE COLONNES DE SCORIES D’ACIER À PH ÉLEVÉ.

5.1 Contexte

Les matériaux réactifs ont suscité un intérêt considérable pour l'élimination du phosphore dans le traitement décentralisé des eaux usées domestiques. Des expériences de laboratoire menées en essais à l'échelle réduite (Bowden et al., 2009), en essais de réactivité en colonne (Cha et al., 2006 ; Claveau-Mallet et al., 2015 ; Yang et al., 2009) et à l'échelle du terrain (Shilton et al., 2006) ont rapporté des concentrations résiduelles de phosphore inférieures à 1 mg P/L dans des eaux traitées sur site. La complexité et les coûts relativement faibles (construction et exploitation) de ces réacteurs les rendent particulièrement attractifs pour des systèmes autonomes de traitement tertiaire des eaux usées tels que les fosses septiques.

Parmi les matériaux les plus étudiés dans ce contexte figurent des sous-produits industriels, notamment les cendres volantes (Cheung & Venkitachalam, 2000 ; Li et al., 2006), les boues d'alun déshydratées (Yang et al., 2006), les scories de charbon (Wang et al., 2010), les résidus d'oxydes de fer (Zeng et al., 2004) et les scories sidérurgiques (Kostura et al., 2005). Les scories sidérurgiques, sous-produits de l'industrie de l'acier, sont classés selon leurs procédés de fusion respectifs et sont principalement composés de silicates de calcium, de fer et de magnésium (Barca et al., 2013). On peut citer à titre d'exemples les laitiers de four à arc électrique, de convertisseur à l'oxygène et de haut fourneau. Ces scories présentent des propriétés alcalines au contact de l'eau en raison principalement de la dissolution du CaO, ce qui élève le pH du système à des valeurs supérieures à 11,0. L'augmentation du pH dans une solution riche en Ca favorise la précipitation physico-chimique du carbonate de calcium. Ces composés non seulement entrent en compétition pour les ions calcium libérés par les laitiers, mais peuvent également affecter le fonctionnement du filtre en formant des dépôts superficiels et en provoquant un colmatage par obstruction interstitielle.

Dans certains cas, les filtres deviennent totalement inopérants en moins de deux mois en raison d'un colmatage minéral et biologique combiné (Bird et Drizo, 2010).

Dans ce contexte, il est recommandé de minimiser la charge en carbone inorganique à l'entrée des filtres à scories d'acier afin prolonger la stabilité opérationnelle des réacteurs. Les résidences isolées alimentées par des eaux souterraines issues de bassins calcaires présentent souvent une alcalinité carbonatée élevée dans les eaux usées domestiques, ce qui accroît le risque de précipitation prématurée de CaCO_3 . Bien que la nitrification dans les réacteurs biologiques aérobiques soit un processus reconnu pour consommer l'alcalinité en amont, des températures plus basses peuvent altérer le métabolisme des archées (Metcalf & Eddy/AECOM, 2014), limitant la fiabilité de la réduction de l'IC avant l'étape de traitement tertiaire. La conductivité hydraulique et l'élimination du P peuvent être compromises dès que le colmatage du filtre survient, et la remise en état peut être exigeante en main-d'œuvre, nécessitant le remplacement des scories. La recirculation de l'effluent à pH élevé provenant de filtres à laitier sidérurgique vers une fosse septique a montré une réduction de 10 à 40 mg/L de la concentration en carbone inorganique (Claveau-Mallet et al., 2020). En revanche, ces auteurs ont signalé que des débits de recirculation élevés piègeaient le CO_2 atmosphérique. Dans le chapitre précédent il est montré que l'espace de tête du réacteur biologique aérobie peut devenir une source de CO_2 transportée par la tuyauterie du système jusqu'au bassin de décantation recirculé, augmentant l'IC dans l'eau. Un bassin de décantation isolé de l'air pourrait limiter cet échange gazeux, conduisant à une précipitation de CaCO_3 en amont. La recirculation d'une fraction de l'effluent des filtres réactifs peut constituer une approche efficace, en élevant les niveaux de pH et en améliorant la disponibilité du calcium dans les cuves en amont. Dans des conditions de débits de recirculation idéaux, un filtre à scories a conduit à une concentration en IC plus faible, toutefois, la hausse du pH dans les fosses septiques a montré que l'eau peut devenir une source de CO_2 , augmentant la concentration en IC (Claveau-Mallet et al., 2020).

Les objectifs de ce travail étaient les suivants :

- Évaluer le potentiel de la recirculation vers un bassin de décantation clos pour réduire la charge en carbone inorganique entrant dans un filtre à scories d'acier.
- Identifier les mécanismes régissant l'élimination du phosphore dans les filtres à scories

sidérurgique dominés par la précipitation Ca–P, en mettant particulièrement l’accent sur les rôles de Ca^{2+} et de OH^- .

- Développer un cadre de modélisation capable d’estimer la longévité opérationnelle des filtres à scories en conditions de recirculation vers un décanteur.

5.2 Matériel et méthodes

Un système tertiaire de traitement septique sur site a été construit à Grandes-Piles (Québec, Canada). Le module de traitement tertiaire a été intégré à une fosse septique conventionnelle à l’échelle pilote, suivie d’une unité de traitement secondaire. Les réacteurs ont été opérés d’octobre 2023 à janvier 2024, durant les saisons d’automne et d’hiver, à l’intérieur d’un conteneur converti en laboratoire. La température interne du conteneur a été maintenue entre 10 et 15 °C. Des eaux usées résidentielles typiques (Tableau 5-1), ont été pompées depuis une station de relevage raccordée à une branche du réseau d’égouts municipal.

5.2.1 Système de traitement secondaire

Le système pilote est illustré à la Figure 5-1. La fosse septique conventionnelle et les réacteurs à biofilm ont été fabriqués à partir de réservoirs en polymère haute densité de 485 L, compartimentés en deux chambres, et exploités avec un temps de rétention hydraulique de 1,5 j. Le support de biofilm de 165 m^2/m^3 utilisé dans les réacteurs à biofilm était le média Bionest, fabriqué par Bionest. La technologie de support de biofilm Bionest est un ruban polymère inerte, fixe et autoportant, conçu pour maximiser la surface spécifique d’attachement microbien. Un système d’aération à fines bulles, situé à la base de la première chambre du réacteur de traitement secondaire, a maintenu une concentration en oxygène dissous constante de 4,0 $\text{mg O}_2/\text{L}$ tout au long du projet. Une pompe d’aspiration d’air a été installée sur la partie supérieure du réservoir afin d’acheminer l’air riche en CO_2 vers le réacteur de neutralisation.

Tableau 5-1 Composition des eaux usées influentes de la fosse septique de Grandes-Piles et de l'effluent du biofilm.

Paramètre	Unités	Eaux usées (WW)	Effluent du réacteur à biofilms (BR)
DCO	mg/L	580	40
DBO5	mg/L	165	4
MES	mg/L	259	5
NH4+	mg N/L	20	4.3
PT	mg P/L	4.3	3.2
o-PO4	mg P/L	2.3	3.2
Ca2+	mg Ca/L	-	11.3
pH	-	7.2	7.1
Alcalinité	mg CaCO3/L	167.7	84.6
Coliformes fécaux	UFC/100mL	14,370,000	38,461

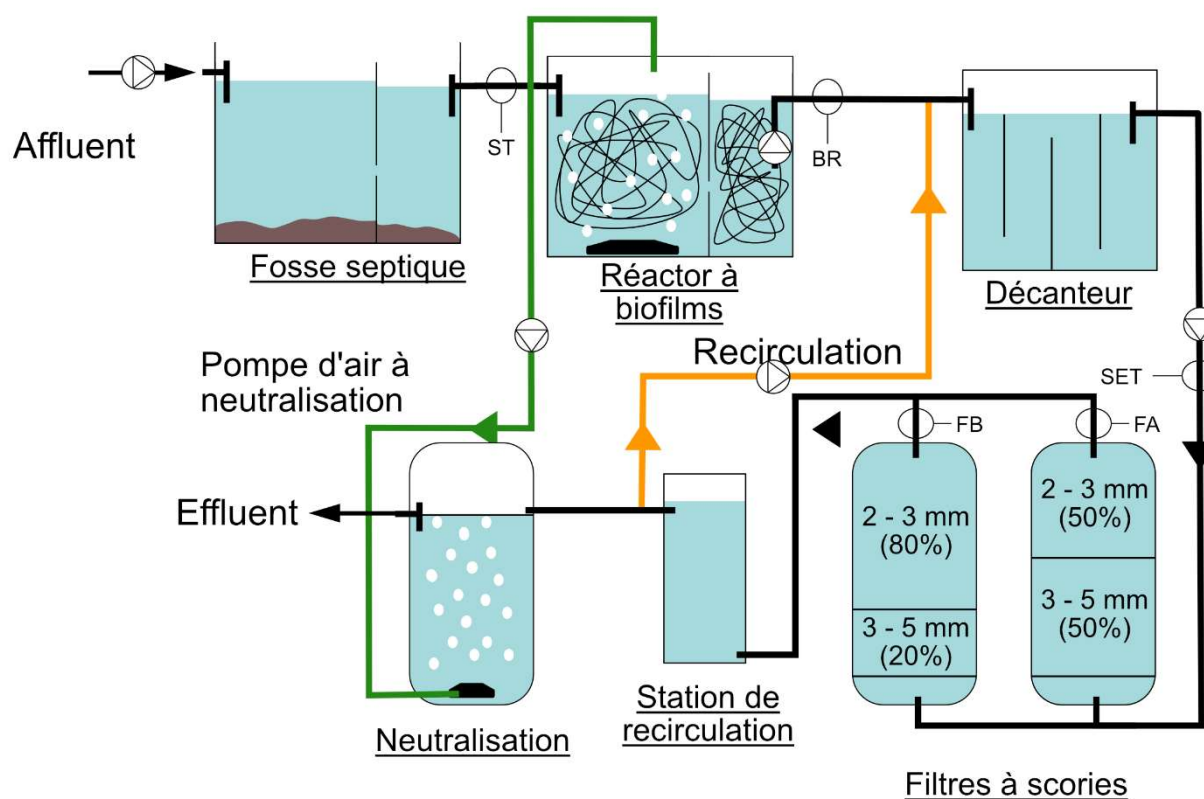


Figure 5-1 Schéma des pilotes expérimentales montrant le courant latéral recirculé depuis les barils de scories d'acier vers le bassin de décantation. Les points d'échantillonnage et leur identification sont indiqués par des cercles sur le schéma.

5.2.2 Système de traitement tertiaire — filtres à scories d'acier

Un réservoir rectangulaire en polypropylène d'une capacité de 146 L a été installé en aval du réacteur biologique afin de favoriser les interactions physico-chimiques entre l'effluent secondaire et les eaux recirculées provenant des filtres réactifs. Une pompe submersible a été installée dans le compartiment non aéré du réacteur à biofilm, limitant ainsi les échanges avec l'air lors du transfert de l'eau vers le bassin de décantation. Un clapet anti-retour a été placé à la sortie du réacteur biologique pour empêcher tout flux montant en provenance du système tertiaire. Le décanteur était alimenté en deux périodes quotidiennes, reproduisant les pics d'utilisation typiques des systèmes de traitement sur site : 40 % du volume quotidien total durant la période matinale (9 h 00–12 h 00),

et les 60 % restants l'après-midi (15 h 00–17 h 00). Les filtres à scories ont été exploités différemment au cours de l'expérience, comme l'indique le Tableau 5-2

Tableau 5-2 Débit d'alimentation quotidien du bassin de décantation, provenant du réacteur à biofilm, au cours des trois phases du projet : (1) filtres à laitier sidérurgique en parallèle avec recirculation à 100 % ; (2) configuration en série sans recirculation ; (3) filtre à laitier A avec taux de recirculation de 50 %.

Phases	Duration (d)	Ratio de Recirculation (%)	Débit de l'affluent (L/d)	Filtres à scories
1	37	100	220	A and B parallèle
2	31	0	220	A and B série
3	23	50	150	A

À l'intérieur du bassin de décantation, trois chicanes verticales ont été installées en série afin d'augmenter le temps de retention hydraulique et de limiter les courts-circuits hydrauliques. Un couvercle en acrylique a été scellé à l'époxy sur la partie supérieure du réservoir pour l'isoler de l'air ambiant. L'effluent clarifié du bassin de décantation était acheminé par gravité vers deux filtres à laitier sidérurgique à flux ascendant et introduit à la base de chaque filtre afin d'assurer un écoulement ascendant uniforme. Un débitmètre a été placé sur chaque conduite pour enregistrer le débit, et le réglage du débit était effectué manuellement chaque jour afin de maintenir une répartition équivalente de la charge en fonctionnement parallèle. Cette procédure a permis d'éviter les écoulements préférentiels, d'assurer une charge hydraulique superficielle stable et de faciliter l'évaluation comparative entre les filtres au cours des périodes des travaux.

Les filtres à scories étaient des barils étanches en PVC de 220 L. Un collecteur perforé, noyé dans une couche de répartition en gravier de 26 mm, assurait une distribution homogène de l'eau d'alimentation dans le baril et empêchait le colmatage à l'entrée du filtre. Le baril 1 était rempli de 200 L de laitier de four à arc électrique, disposé en deux strates égales : des granules de 3–5 mm

en dessous, puis des granules de 2–3 mm au-dessus. Le baril 2 contenait 20 % (v/v) de laitier de 3–5 mm dans la zone inférieure et 80 % de laitier de 2–3 mm dans la section supérieure. La porosité moyenne du lit était de $0,50 \pm 0,03$, ce qui donnait un temps de retention hydraulique des vides calculé de 12 h, maintenu tout au long des phases grâce à l'activation automatisée des pompes d'alimentation et de recirculation. La recirculation des effluents a été mise en œuvre via une station de recirculation en aval et assurée par un système péristaltique renvoyant les effluents des filtres à laitier vers le bassin de décantation. Des taux de recirculation de 100 %, 0 % et 50 % ont représenté respectivement les Phases 1, 2 et 3 de l'étude. Pour neutraliser le filtrat alcalin avant le rejet, un baril de 220 L a été équipé d'un diffuseur à bulles. De l'air enrichi en CO_2 (≈ 800 ppm), prélevé dans l'espace de tête du réacteur à biofilm, était injecté à 45 L/min, favorisant la dissolution rapide du CO_2 , la formation d'acide carbonique et l'ajustement du pH. Une petite chambre transparente a été construite pour installer le moniteur de CO_2 Wöhler CDL 210 et placée sur le couvercle du bassin de décantation au moyen d'un raccord de tuyauterie étanche à l'air.

5.2.3 Analyses sur échantillons de l'eau

Des échantillons des réacteurs ont été prélevés chaque semaine aux points d'échantillonnage INF, ST, BR, SET, FA, FB et EFF, dont l'emplacement est indiqué à la Figure 5-1. Les analyses des matières en suspension totales (TSS), des orthophosphates (o- PO_4) et de l'alcalinité ont été réalisées au laboratoire local de Bionest conformément aux méthodes normalisées 2540-D, 4500-P-E et 2320B (APHA et al., 2012). Les concentrations en carbone inorganique ont été déterminées à partir des fractions d'alcalinité carbonatée et bicarbonatée, comme présenté dans le chapitre 4. Les échantillons destinés à la demande chimique en oxygène (DCO), au phosphore total (P_t), au calcium (Ca^{2+}) et aux coliformes fécaux ont été envoyés à un laboratoire externe (Eurofins) pour analyse. Le pH et la température de l'eau ont été mesurés dans le conteneur converti en laboratoire au moment de l'échantillonnage à l'aide d'un pH-mètre/conductimètre YSI Pro 1030.

5.2.4 Modélisation du décanteur et des filtres à scories

La modélisation physico-chimique du bassin de décantation et des filtres à scories d'acier a été réalisée à l'aide de modules PHREEQC intégrés à MATLAB (Charlton et Parkhurst, 2011). Afin de reproduire les caractéristiques des eaux usées domestiques, le phosphate a été représenté par K_2HPO_4 et KH_2PO_4 , le carbone inorganique par $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 , et le calcium par $CaCl_2$. En outre, $NaOH$ et HCl ont été ajoutés pour l'étalonnage du pH. Une injection de CO_2 a été utilisée pour représenter l'intrusion gazeuse dans le bassin de décantation durant les phases 1 et 3. Les frontières du réacteur ont été définies par le volume du réacteur et par des bilans de masse entre les flux influents et effluents, ce qui a permis, via des scripts de calcul, de déterminer les conditions d'équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse (équ. 5.1). Le bassin de décantation a été simulé sur des cycles de 8 h, l'alimentation s'effectuant pendant les 3 premières heures à partir des eaux BR et du débit de recirculation continu.

$$V_{BR} + V_{recirc} = V_{SET} \quad (\text{eq. 5.1})$$

$$Q_{BR} \cdot C_{BR} + Q_{recirc} \cdot C_{recirc} = Q_{SET} \cdot C_{SET}$$

Où V représente le volume d'eau à chaque pas d'itération, Q le débit d'eau et C la concentration ionique. Le modèle P-Hydroslog (Claveau-Mallet et al., 2018) a été employé pour simuler l'élimination du phosphore (P) et du carbone inorganique (IC). Ce modèle a constamment montré des résultats fiables pour évaluer l'efficacité d'élimination du phosphore par les filtres et estimer la longévité opérationnelle des filtres à scories à court et à moyen termes, notamment en ce qui concerne les courbes de pH, l'alcalinité et le comportement de lixiviation du calcium. Les produits de solubilité de l'hydroxyapatite (HAP) et de la calcite (CAL) ont été fixés à 10^{-46} et $10^{-7.5}$, respectivement, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (Jiang et al., 2017). Le pH initial pour chaque phase de simulation a été ajusté sur la base des données expérimentales obtenues au point d'échantillonnage SET. La composition chimique des scories a été simplifiée en $CaO \cdot 0,3 CaCl_2$. Un bloc EQUILIBRIUM_PHASE a été défini pour prendre en compte la précipitation de

l'hydroxyapatite et de la calcite. Le pH maximal de 11,5 observés dans les effluents des filtres réactifs a été utilisé comme pH de saturation initial.

Avant de simuler les barils de scories, une itération d'équilibre des phases a été réalisée afin de stabiliser la chimie de la solution d'alimentation. La calcite (CaCO_3) a été retenue comme précipité minéral stable du carbone inorganique. Les réactions physico-chimiques en colonne ont été simulées à l'aide des modules RATES, KINETIC et TRANSPORT de PHREEQC, en discrétisant chaque réacteur en 12 cellules et en imposant un seuil de convergence de 1×10^{-6} . L'épuisement du filtre réactif a été défini lorsque le pH de l'effluent descendait en dessous de 10 ou lorsque le phosphore total dépassait 1 mg P/L.

Le modèle P-Hydroslog a été amélioré par l'implémentation d'une nouvelle phase d'hydroxyde de calcium (Tableau 5-3). Cette phase a été ajoutée afin de prendre en compte les réactions chimiques concurrentes en milieu alcalin. Sous l'addition des réactions de l'hydroxyde de calcium, le pH augmente rapidement dans les zones d'alimentation et stimule la dispute par le Ca^{2+} . Cette réaction vise à reproduire les effets des surfaces déprotonées.

Tableau 5-3 Hydroslog model rate equation and equilibrium constant integrated for calcium hydroxide binding reactions.

Phase	Équation de dissociation	Indice de saturation	Ksp
Hydroxyde de calcium	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \cdot \text{OH}^-$	$\text{SI}_{\text{CaOH}} = \log \left(\frac{\{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{OH}^-\}^2}{K_{\text{spCaOH}}} \right)$	10-5.3 (Rumble, 2004)

Les simulations du décanteur ont été paramétrées avec les débits de conception et exécutées à partir des données de qualité de l'eau déterminées en laboratoire pour les effluents du réacteur à biofilm ainsi que pour le courant de recirculation associé. Dans PHREEQC, le mode mixte d'introduction des données a été utilisé : le débit de recirculation du filtre réactif a été maintenu constant, tandis que des lots d'alimentation intermittents étaient introduits durant les trois premières heures de

chaque cycle opérationnel, conformément à la procédure du chapitre 4. La boucle itérative a été arrêtée dès que les écarts de concentration entre deux cycles successifs sont passés sous le seuil de convergence de 1×10^{-3} . L'étalonnage du pH et du carbone inorganique du bassin a été réalisé par addition de CO_2 dans le bloc REACTION.

Les filtres à scories ont été modélisés simultanément avec le cadre P-Hydroslag, et des réactions supplémentaires de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont été introduites pour sonder des scénarios à biais alcalin. Chaque cellule de calcul correspondait à une heure du HRTv dans les filtres, permettant une analyse spatialement résolue des profils d'élimination du phosphore le long de la longueur du baril. Les simulations des filtres à scories ont utilisé un influent synthétique reproduisant la composition chimique de l'eau du bassin de décantation, à l'exception du Filtre B durant la phase d'exploitation en série, pour lequel les caractéristiques FA ont été appliquées.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Élévation des concentrations en carbone inorganique observée dans un bassin de décantation scellé

Les résultats des analyses de pH, à l'alcalinité, au carbone inorganique et aux concentrations en calcium dans les effluents du réacteur à biofilm (BR) et du bassin de décantation (SET) pour chaque phase de recirculation sont présentés à la Figure 5-2. Dans l'effluent du traitement biologique, les valeurs de pH sont demeurées entre 6,9 et 7,3, proches de la neutralité. Cette condition est compatible avec la plage de pH ciblée typiquement observée dans les procédés de traitement secondaire aérobie (Metcalf & Eddy-AECOM, 2014) et satisfait aux exigences réglementaires du Québec pour le rejet des eaux usées dans des lits d'infiltration (MDDEP, 2009). La stabilité de la chaîne de traitement a été directement influencée par les caractéristiques des eaux usées provenant de la station de relevage et par le réacteur à biofilm déjà en régime établi.

Le mélange de l'eau traitée secondairement avec l'effluent recirculé des filtres à scories a porté les niveaux de pH à environ 10,4 et 9,7 sous des conditions de recirculation respectives de 100 % et 50 %. Des études antérieures ont rapporté des pH autour de 9,0 pour des fosses septiques non couvertes sous 50 % de recirculation (Claveau-Mallet et al., 2015), ainsi que 8,9 et 9,8 dans des

bassins de décantation non isolés en imposant des recirculations de 50 % et 75 %, respectivement (Chapitre 4). Ces constats suggèrent que l'exploitation dans un bassin de décantation clos conduit à des eaux de pH plus élevé que dans des fosses septiques et des bassins de décantation non isolés.

L'alcalinité a augmenté de manière marquée durant les phases de recirculation, passant de 78 mg CaCO_3/L (BR) à 178 mg CaCO_3/L à 100 % de recirculation, et de 70 mg CaCO_3/L (BR) à 115 mg CaCO_3/L à 50 % de recirculation. Pendant la phase 2, lorsque la recirculation en provenance des filtres à scories a été interrompue, une hausse soudaine de l'alcalinité jusqu'à 118 mg CaCO_3/L a été observée au BR, principalement due à une hausse soudaine de l'alcalinité des eaux usées brutes. Malgré la consommation d'une fraction de l'alcalinité au cours du traitement aérobie, les concentrations sont demeurées comparables à ceux des périodes avec recirculation active.

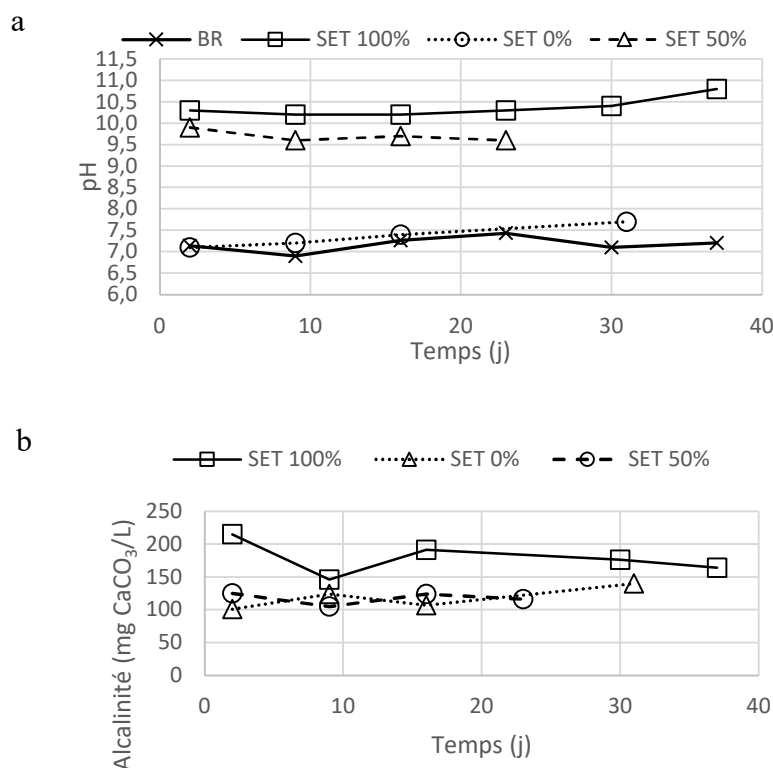


Figure 5-2 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents du BR et du SET. Les phases de recirculation sont présentées dans l'ordre 100 % (fûts en parallèle), 0 % (fûts en série) et 50 % (filtre A uniquement).

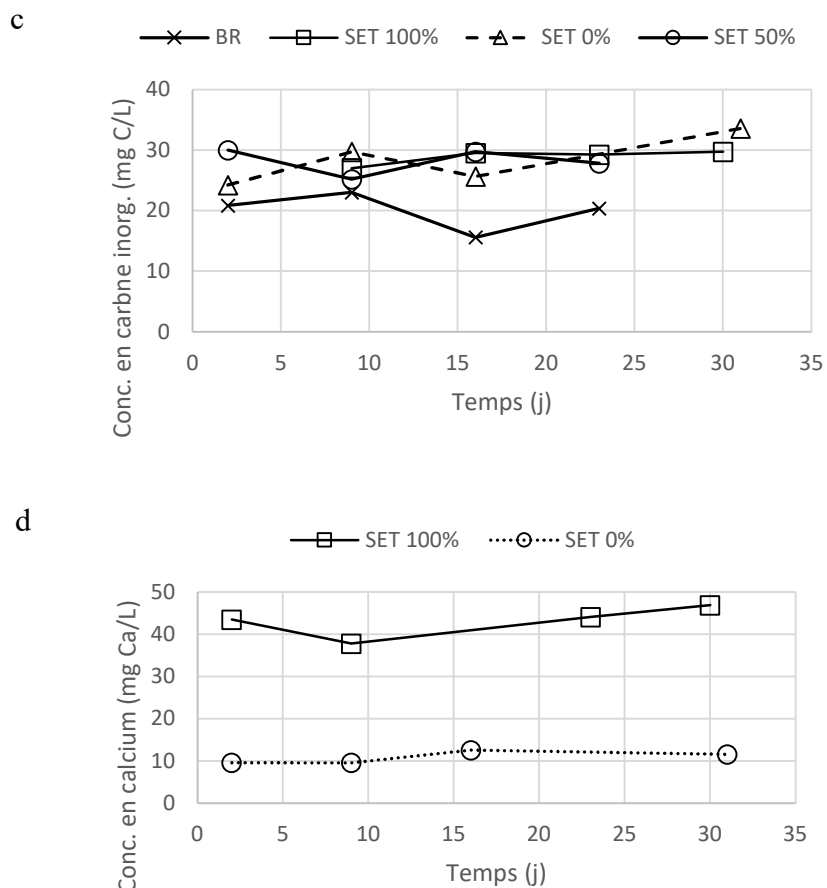


Figure 5-2 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents du BR et du SET. Les phases de recirculation sont présentées dans l'ordre 100 % (fûts en parallèle), 0 % (fûts en série) et 50 % (filtre A uniquement). (suite)

En milieux alcalins, le carbone inorganique se présente majoritairement sous forme bicarbonatée et carbonatée, susceptibles de précipiter en carbonate de calcium (CaCO_3) en présence d'ions calcium libres (Cole and Prairie, 2024). Toutefois, les analyses d'alcalinité partielle et totale ont montré une augmentation de la fraction carbonatée, révélant un apport de CI inattendu au sein du bassin de décantation. Les concentrations de CI mesurées dans les eaux du BR sont passées de 18,6 mg/L et 16,8 mg/L à 29,5 mg/L et 28,2 mg/L dans les effluents du SET lors de recirculations de 100 % et 50 %, respectivement.

La hausse observée du carbone inorganique dissous indique un apport continu de CO_2 indépendant des échanges atmosphériques. Les mesures dans l'espace de tête du bassin de décantation clos ont montré des niveaux de CO_2 de 1 200–1 300 ppm, comparables à ceux rapportés pour des réacteurs biologiques fermés (Bove et al., 2018). À l'inverse, le CO_2 mesuré dans l'air ambiant du conteneur est demeuré à 400–800 ppm, démontrant que le couvercle en acrylique du bassin de décantation faisait office de piège à gaz.

Le bassin de décantation, alimenté par une pompe submersible située dans la seconde chambre du réacteur à biofilm et équipé d'un dispositif anti-retour en ligne, a éliminé le contournement d'air entre les espaces de tête des réacteurs rapporté précédemment par (Chapitre 4). Cette conception implique que le CO_2 non dégazé véhiculé par l'effluent du réacteur à biofilm peut devenir une source significative de carbone au sein de la filière de traitement. En élevant le pH par recirculation en dérivation de l'effluent alcalin des filtres réactifs à scories, une grande fraction de ce CO_2 peut être convertie en espèces carbonatées.

Avec l'élévation du pH et à 12 °C, on s'attend, selon la loi de Henry, à un apport supplémentaire de 4,3–7,0 mg C/L de CO_2 non converti en provenance du réacteur à biofilm. Dans les systèmes intégrant un traitement secondaire, cet excès de carbone inorganique devient problématique, car le CO_2 dissous reste piégé en solution et peut accélérer l'épuisement des filtres. Le bilan de masse (Figure 5-3) met également en évidence un apport externe de 3,4 g C/d vraisemblablement issu des gaz de l'espace de tête du décanteur. Toutefois, aucune diminution corrélée de la DCO n'a été observée et l'origine du CO_2 mesuré en tête du réacteur demeure indéterminée.

Les simulations du flux de CO_2 dans l'espace de tête du bassin de décantation ont abouti à des quantités piégées d'environ 1,4 mol/j et 0,9 mol/j pour des taux de recirculation de 100 % et 50 %, respectivement. Les limites du bassin ont été modélisées comme hermétiquement closes, isolant les échanges d'air entre le conteneur et le bassin de décantation. Les indices de saturation obtenus à partir des simulations de l'effluent du réacteur à biofilm mélangé au courant latéral recirculé ont indiqué une légère saturation vis-à-vis de la calcite, $IS = 0,045$, ce que se trouve proche de l'équilibre. Selon l'équilibre chimique modélisé pour cette solution alcaline, le CO_2 dissous était majoritairement converti en ions carbonates, maintenant des concentrations élevées de CI dans le bassin de décantation.

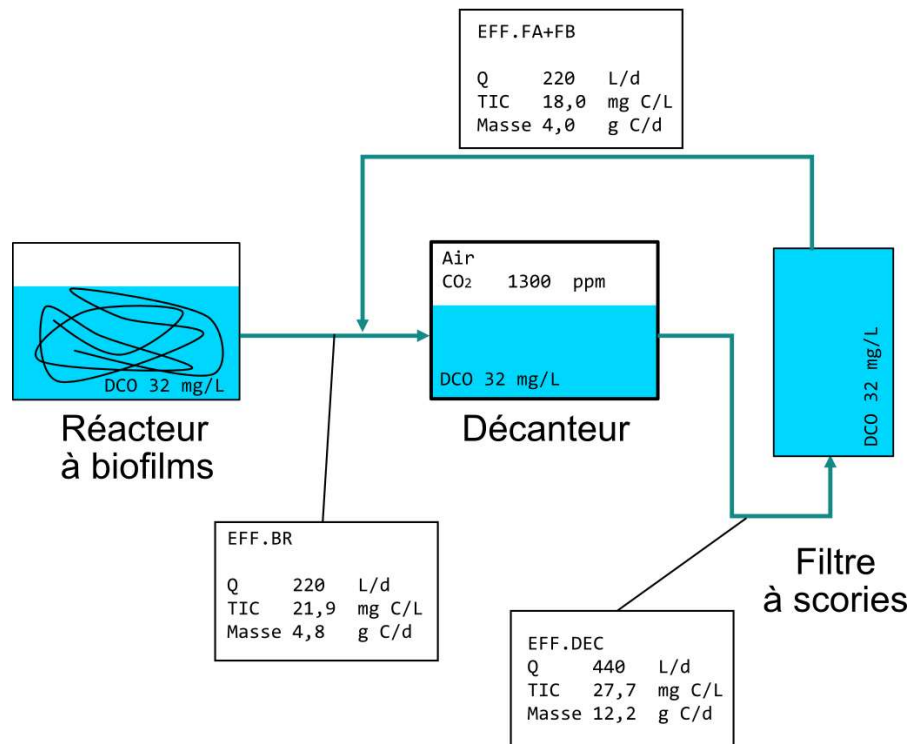


Figure 5-3 Bila de masse du flux de carbone inorganique dans la filière du traitement tertiaire

5.3.2 Enlèvement du phosphore par les filtres à scories

La Figure 5-4 synthétise les résultats analytiques des échantillons d'eau prélevés aux filtres à scories A (FA) et B (FB). En opération des barils en parallèle (Phase 1), les deux filtres ont produit des effluents d'un pH moyen d'environ 11,5. Ces données confirment que des granulométries de 2–3 mm et de 3–5 mm atteignent des pH d'équilibre similaires, bien que la surface spécifique des scories plus fines soit environ 1,5 fois plus élevée (Claveau-Mallet et al., 2018). Lorsque les filtres à scories ont été exploités en série, le filtre A suivi du filtre B, pendant l'interruption de la recirculation (Phase 2), le TRHv de chaque filtre a été maintenu à 12 heures (soit un TRHv cumulé de 24 heures). Dans ces conditions, le pH dans FA a atteint 11,6 et est demeuré identique dans FB. Ce résultat indique que le système a atteint le pH de saturation pour un fonctionnement à TRHv de

12 h. En Phase 3, une recirculation de 50 % a été mise en œuvre et un pH de 10,5 a été mesuré dans FA.

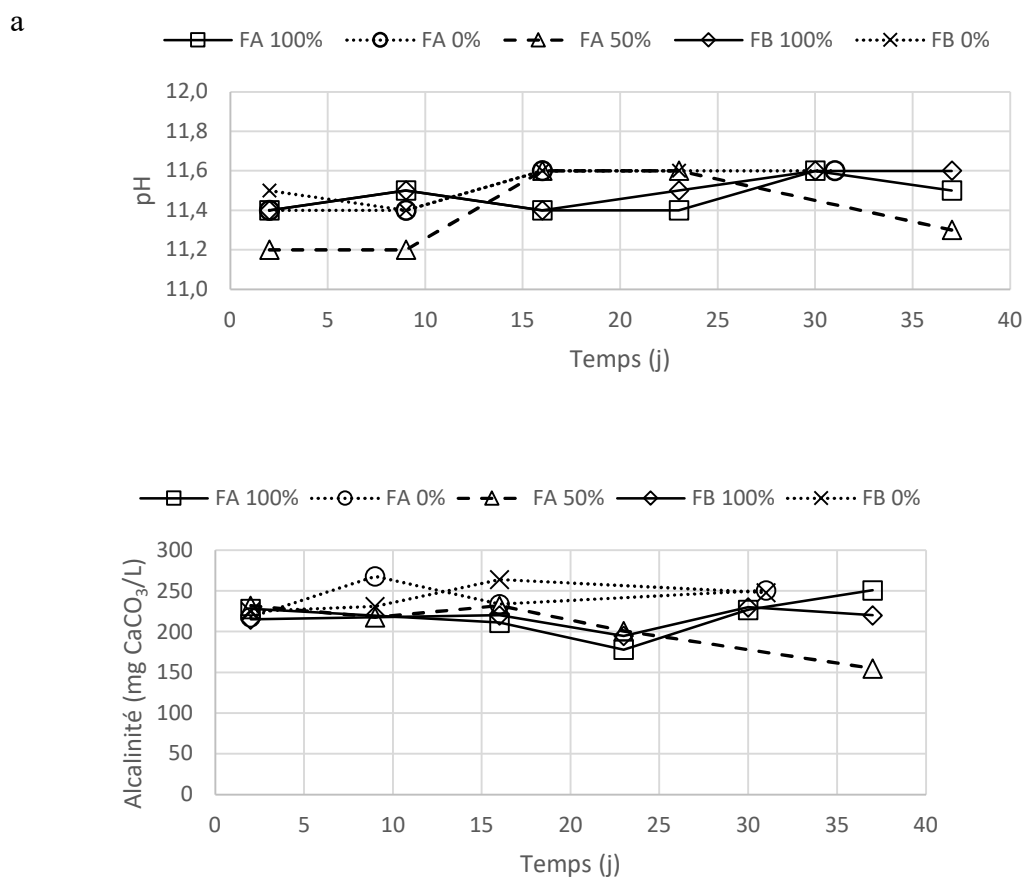


Figure 5-4 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents des filtres à scories A et B. Les phases de recirculation sont présentées comme suit : 100 % (barils en parallèle), 0 % (barils en série) et 50 % (filtre A uniquement).

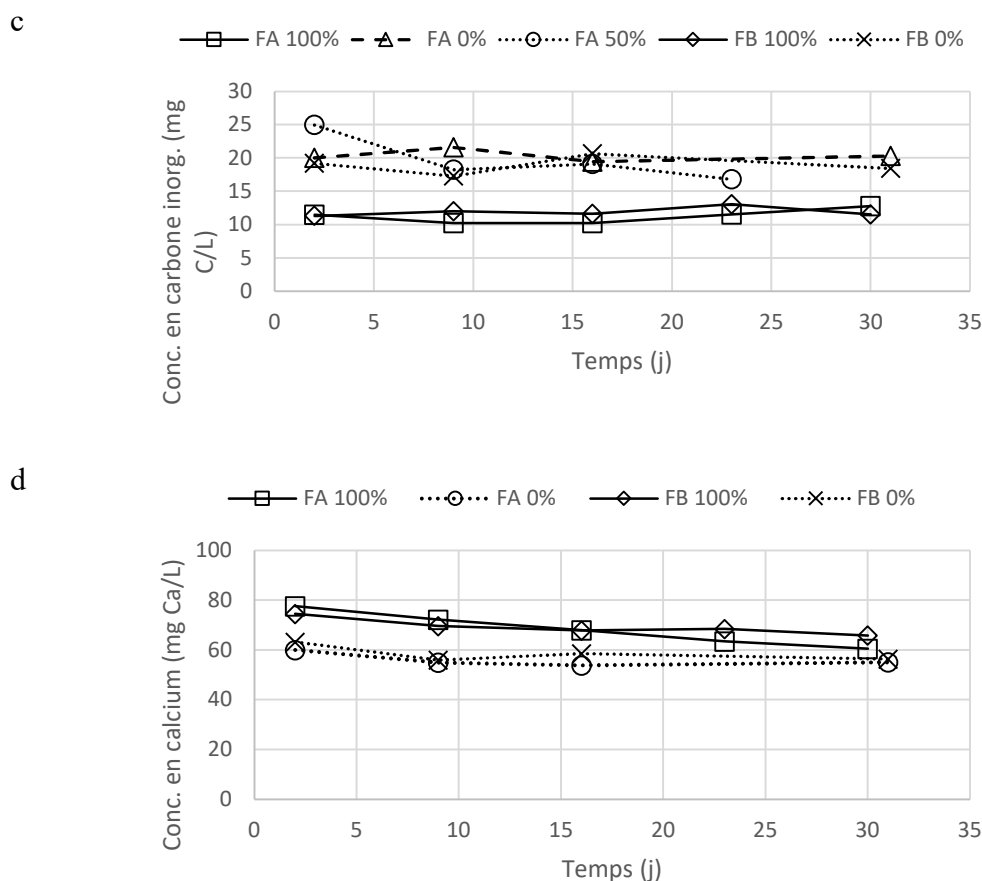


Figure 5-4 Résultats expérimentaux du suivi du pH (a), de l'alcalinité (b), du carbone inorganique (IC) (c) et du calcium (d) dans les effluents des filtres à scories A et B. Les phases de recirculation sont présentées comme suit : 100 % (barils en parallèle), 0 % (barils en série) et 50 % (filtre A uniquement). (suite)

Les analyses des concentrations en calcium aux rapports de recirculation de 100 % et 0 % montrent une tendance décroissante (Figure 5-4d). Cela s'explique principalement par la capacité finie de libération du Ca au cours du temps. L'analyse des barils utilisés en parallèle et en série a donné des concentrations similaires dans FA et FB à chaque phase. Bien que des concentrations plus élevées aient été mesurées au début de l'expérience, l'augmentation de Ca^{2+} durant la Phase 1 a été de 26,5 mg/L, tandis qu'en Phase 2 une augmentation de 47 mg/L dans FA et de 2,6 mg/L dans FB a été observée. Cela indique que des teneurs plus élevées en Ca^{2+} et en OH^- à l'entrée des filtres ont ralenti la libération de calcium jusqu'à l'atteinte de la saturation.

Une capture de carbone inorganique a été observée dans les filtres, comme l'illustre la Figure 5-4. En Phase 1, les concentrations de CI ont diminué de 28,8 à 11,6 mg/L dans FA et FB. La précipitation de CaCO_3 dans les réacteurs à scories peut conduire à une perte de réactivité par dépôt de surface et affecter la conductivité hydraulique par réduction du volume de pores. À l'inverse, l'opération en série a entraîné une chute de la CI de 28 mg/L dans SET à 20 mg/L dans FA, se stabilisant à 19 mg/L dans FB. Ainsi, le filtre A a agi comme réacteur principal, tandis que le filtre B a assuré le polissage. Ce comportement distinct observé dans les réacteurs configurés en série concorde avec des résultats récents indiquant que les systèmes de colonnes à scories présentent des cinétiques de précipitation atténuées lorsqu'ils sont alimentés par des effluents alcalins (Vu et al., 2021).

Les résultats ponctuels de FA et FB présentés à la Figure 5-5 montrent des concentrations de phosphore supérieures à 1,5 mg P/L durant la phase de recirculation à 100 %, ne satisfaisant donc pas au critère d'élimination du phosphore de 1,0 mg/L requis pour les systèmes de traitement tertiaire (MDDEFP, 2009). La faible variation des concentrations de phosphore entre les deux barils indique qu'augmenter la proportion de scories à granulométrie plus fine (2–3 mm) n'a pas procuré d'avantage pour l'élimination du P à court terme. Il a d'abord été émis l'hypothèse que les scories avaient déjà été épuisées par altération avant l'installation du filtre, compte tenu de la faible efficacité d'élimination du phosphore au cours de la première phase. Cette hypothèse se renforce lorsque l'on compare les présents effluents aux études à l'échelle laboratoire, qui rapportent systématiquement des concentrations en phosphore à la sortie des colonnes réactives inférieures à 0,1 mg P/L (Claveau-Mallet et al., 2015 ; Penn et al., 2020).

Selon le pH du système et les concentrations de calcium disponibles, le phosphore peut précipiter sous forme de phosphates de calcium, principalement sous la forme de minéraux stables tels que l'hydroxyapatite (Liira et al., 2009), et peut également co-précipiter avec des composés comme le carbonate de calcium (CaCO_3) (Song et al., 2002). La compétition entre le phosphore et le carbone inorganique pour les ions calcium disponibles est reconnue dans la littérature comme un facteur critique susceptible de conduire à une perte d'efficacité des scories pour la précipitation d'hydroxyapatite (Liira et al., 2009). Un phénomène inattendu a été observé lors de l'interruption de la recirculation, suggérant que des mécanismes autres que la précipitation ont pu influencer

l'élimination du phosphore dans les barils. Pendant la Phase 2, la concentration en phosphore chute rapidement de 1,6 mg P/L à 0,4 mg P/L dès la première semaine d'échantillonnage de FA, puis se stabilise à 0,2 mg P/L après 10 jours. Les concentrations de phosphore dans FB ont été constamment identiques à celles observées dans FA, ce qui suggère un effet limitant à l'intérieur des réacteurs même avec un TRHv total de 24 heures lorsque les deux réacteurs sont exploités en série.

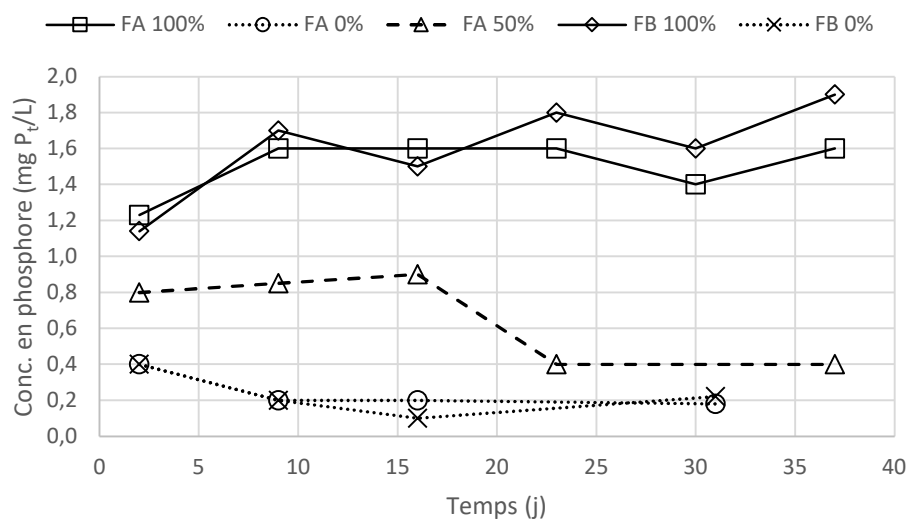


Figure 5-5 Concentrations de phosphore total dans les effluents des filtres à scories sous des taux de recirculation de 100 % (barils en parallèle), 0 % (barils en série) et 50 % (filtre A uniquement).

La reprise de la recirculation à un taux de 50 % a entraîné une augmentation des concentrations de phosphore dans FA, variant entre 0,4 et 0,9 mg P/L sous un pH influent de 9,7. La comparaison des résultats obtenus pour le pH, l'alcalinité, le CI, et les concentrations de phosphore dans les influents et les effluents avec les travaux antérieurs (Vu et al., 2021) suggère que le pH alcalin de l'influent joue un rôle déterminant dans l'efficacité d'élimination du phosphore dans les filtres à scories. L'indice de saturation vis-à-vis de l'hydroxyapatite est $IS > 20,0$ et, si l'équilibre thermodynamique était atteint, le phosphore résiduel ne serait que de 6×10^{-10} mg P/L. La lixiviation des ions calcium (Ca^{2+}) à partir des scories dépend fortement de la chimie de la solution, diminuant généralement à mesure que le pH de la solution se rapproche du pH de saturation des

scories (Ma et al., 2022). À l'inverse, l'utilisation de la recirculation pour retirer les carbonates augmente les concentrations d'ions hydroxyde (OH^-) à l'alimentation des barils, ce qui peut freiner la dissolution des scories, comme l'ont signalé Edgar et al. (2022).

S'agissant de l'élimination des phosphates par des mécanismes d'échange d'ions, les processus de sorption à la surface des scories sont également très importants. La surface des scories, riche en calcium, attire des anions tels que les orthophosphates (o-PO_4) et les carbonates (CO_3^{2-}) (Li et al., 2016). Des conditions de pH élevé tendent à induire la déprotonation des sites de surface, augmentant la charge nette négative (Lalley et al., 2016) et réduisant ainsi l'efficacité d'adsorption du phosphore (Klimeski et al., 2012). Les ions hydroxyde (OH^-) sont en compétition avec les ions phosphate (o-PO_4) pour les sites de sorption et pour les ions calcium disponibles (Liu et al., 2011). Une augmentation des concentrations en OH^- peut conduire à la formation d'une couche à charge négative à la surface des scories, diminuant l'affinité du matériau pour les ions phosphate (Xue et al., 2009).

5.3.3 Estimation de l'enlèvement du phosphore par l'intégration de la réaction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Les projections de longévité des filtres ont été principalement simulées en utilisant comme paramètres d'entrée le CI influent, les concentrations de phosphore et les valeurs de pH des effluents des filtres à scories. Les scénarios analysés dans cette étude ont été simulés à l'aide du modèle P-Hydroslog original et du modèle modifié proposé, comme illustré à la Figure 5-6. Le modèle P-Hydroslog a estimé une élimination du P plus élevée que les résultats mesurés dans les effluents des barils aux taux de recirculation de 50 % et 100 %. Deux hypothèses ont été examinées : l'effet du lessivage de Ca^{2+} en fonction du pH de l'eau dans le filtre et l'élimination du phosphore sous des conditions de pH influent élevé. Dans ces modèles, le lessivage du calcium est introduit comme une interaction avec la solution aqueuse et le pH de saturation.

Bien que les concentrations de CI dans les influents du Baril A aient été similaires au cours des trois phases, l'efficacité observée d'élimination du phosphore s'est améliorée à des niveaux de pH influent plus faibles. Par conséquent, en intégrant les équations des réactions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le

modèle, la concordance avec les teneurs en phosphore observées expérimentalement s'en est trouvée nettement améliorée.

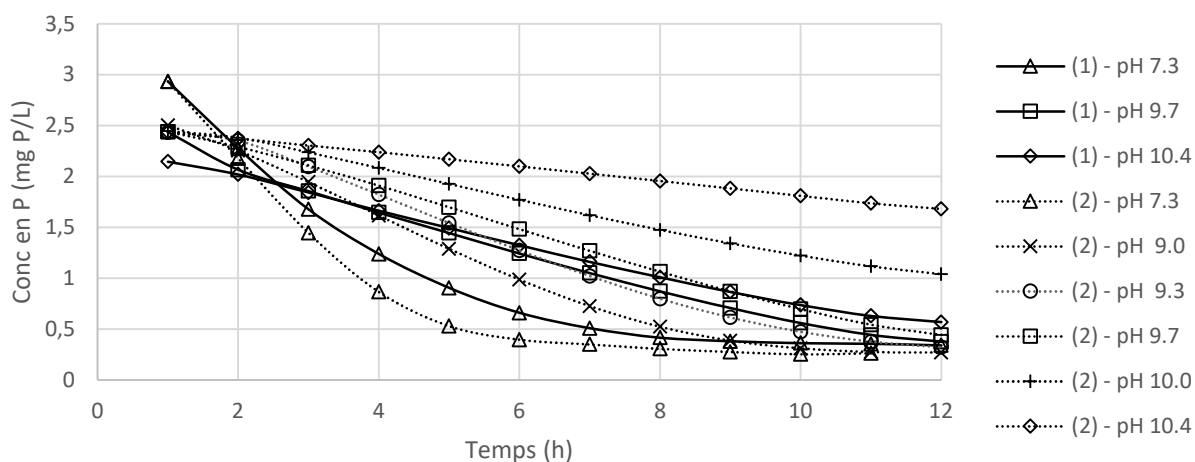


Figure 5-6 Concentration de phosphore dans chaque cellule simulée d'un baril unique (filtre A) selon le modèle P-Hydroslag original (ligne continue - 1) et le modèle P-Hydroslag amélioré (ligne pointillée - 2).

Pour analyser les résultats de modélisation, chaque filtre a été subdivisé en sections correspondant à 1 heure de TRHv, pour un total de 12 segments. Les résultats de simulation ont été comparés entre le modèle P-Hydroslag original (Courbes 1 - lignes continues) et le modèle amélioré intégrant des effets de liaison dépendants du pH (Courbes 2 - lignes pointillées). Sous des conditions d'influent à pH proche de la neutralité, les concentrations en P étaient relativement similaires durant les 4 dernières heures de TRHv dans le filtre à scories. Les deux modèles ont indiqué que la plus grande part de l'élimination du phosphore se produisait majoritairement dans les six premières cellules du réacteur. Les simulations des Courbes 1 à pH influent élevé (9,7 et 10,4) ont fourni des concentrations en phosphore inférieures aux mesures de laboratoire, avec des écarts plus marqués à pH 10,4. Dans les deux modèles, l'augmentation du pH de l'influent a entraîné une linéarisation de la courbe d'élimination, ce qui suggère que les changements des caractéristiques de la solution influencent notablement les cinétiques des réactions physico-chimiques d'élimination du phosphore au sein des filtres à scories.

Le P-Hydroslag est un modèle robuste, précédemment utilisé pour des simulations de court terme de filtres à scories raccordés à des fosses septiques (Claveau-Mallet et al., 2018) et à des bassins de décantation non isolés exposés à l'air atmosphérique (Chapitre 4). Ces simulations ont généralement restitué des concentrations en phosphore proches des analyses de laboratoire des effluents traités. Dans le modèle P-Hydroslag, l'élimination du phosphore est principalement régie par la précipitation d'hydroxyapatite, le CI entrant en compétition pour les ions calcium disponibles via la précipitation de calcite. Toutefois, il a été montré que les concentrations de CI au cours des trois phases expérimentales sont demeurées dans la plage étroite de 28,2–29,5 mg/L, ce qui suggère que des facteurs autres que le CI et l'alcalinité peuvent influencer l'efficacité d'élimination du phosphore. Cet effet est particulièrement évident dans les réacteurs en série durant la Phase 2, comme l'illustre la Figure 5-6. Les effluents de colonnes à l'échelle laboratoire remplies de scories EAF atteignent typiquement des concentrations en phosphore inférieures à 0,06 mg P/L (limite de détection de 0,02 mg P/L en chromatographie). En revanche, les concentrations en phosphore mesurées dans les effluents des Barils A et B étaient légèrement variables mais restaient systématiquement supérieures à 0,1 mg P/L.

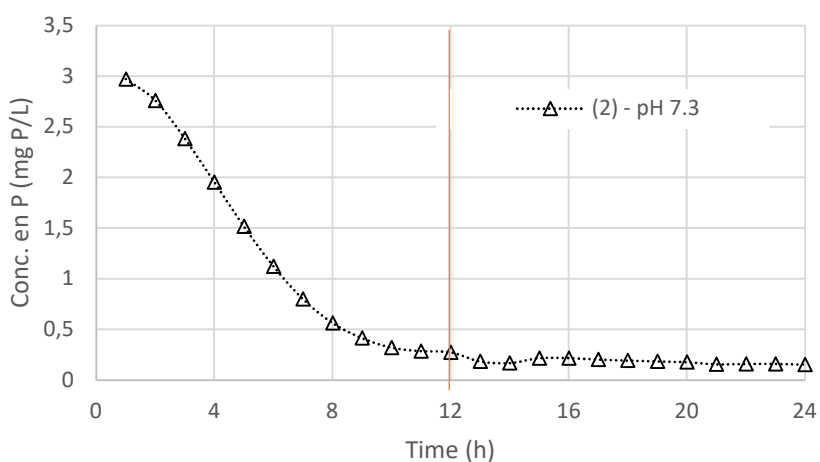


Figure 5-7 Concentration simulée en phosphore total dans le filtre A (1–12 h) et le filtre B (13–24 h) durant la phase 2 (barils en série) selon le script P-Hydroslag modifié.

Les scories d'acier utilisées dans ces études sont riches en calcium et ont été modélisées à l'aide de la formule stœchiométrique : $a\text{CaO} \cdot 2(1 - a\text{CaO})\text{NaOH} \cdot a\text{CaCl}_2\text{CaCl}_2$, où les coefficients $a(\text{CaO})$ et $a(\text{CaCl}_2)$ permettent des ajustements itératifs en fonction de l'épuisement des scories. La libération de CaO dépend du pH de saturation du réacteur et est proportionnelle à la surface spécifique des scories, des taux de libération plus faibles étant attendus dans les cellules les plus alcalines. Les concentrations de calcium durant les phases de recirculation à 100 % et 0 % correspondaient étroitement aux résultats de laboratoire, ce qui renforce l'exactitude du modèle (Figure 5-8).

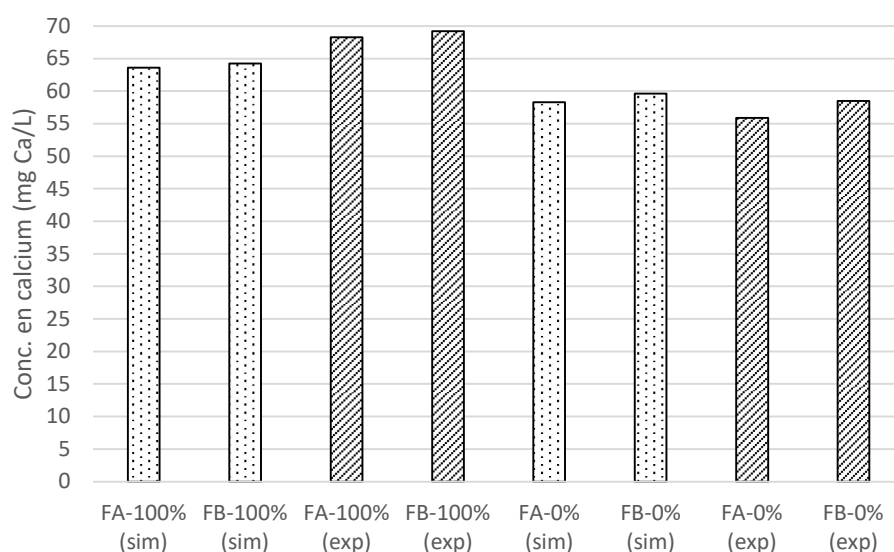


Figure 5-8 Concentration de calcium dans FA et FB selon la modification de modèle proposée et les analyses expérimentales, lors de 100 % de recirculation (barils en parallèle) et 0 % de recirculation (barils en série).

En plus de la précipitation d'hydroxyapatite, les matériaux réactifs peuvent éliminer le phosphore par des mécanismes d'adsorption (Blaney et al., 2007 ; Liu et al., 2011). Toutefois, à mesure que la concentration en ions OH^- augmente et que le pH s'élève, davantage de sites de surface se déprotonent, ce qui réduit leur affinité pour la fixation des anions. Des expériences menées avec des scories d'acier ont montré une diminution de l'efficacité d'élimination du phosphore lorsque

le pH de la solution atteint des valeurs comprises entre 9,0 et 11,0 (Vu et al., 2021). Ce déplacement induit par le pH est crucial, car le phosphate, présent majoritairement sous forme HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} à pH élevé, est repoussé par des surfaces chargées négativement. En conséquence, l'intégration dans le modèle P-Hydroslog de vitesses de réaction entre Ca^{2+} et OH^- pour représenter la liaison de surface a amélioré la convergence entre les effluents simulés et expérimentaux dans cette étude. L'indice de saturation simulé pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indiquait une sous-saturation vis-à-vis de la précipitation dans le filtre à scories ; néanmoins, des conditions fortement alcalines favorisent la formation d'espèces solubles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, limitant potentiellement les ions Ca^{2+} libres disponibles pour la complexation ternaire du phosphate. In fine, l'effet dominant de concentrations élevées d' OH^- — entraînant des surfaces fortement déprotonées et négativement chargées — est une diminution de la captation globale du phosphate, à la fois par répulsion électrostatique directe et par la promotion d'une adsorption compétitive des ions Ca^{2+} . Kosmulski (2016) a rapporté qu'à des pH supérieurs à environ 9–10, les baisses d'efficacité d'adsorption du phosphate sont fortement influencées par ces interactions électrostatiques.

5.3.4 Estimation des coûts d'implantation et d'entretien d'un système de traitement tertiaire

Une estimation simplifiée des coûts d'implantation de systèmes septiques pour le traitement des eaux usées d'une maison de trois chambres est présentée ici. Une configuration de traitement secondaire à biofilms a été comparée à une filière de traitement tertiaire sous le débit de recirculation de 50%. Les valeurs présentées dans le Tableau 5-4 correspondent aux coûts annuels de l'investissement de l'implantation (amortis sur 20 ans) et du remplacement des barils à scories. Un système septique conventionnel peut coûter \$ 7 500 (Claveau-Mallet et al., 2020). Un facteur de 40% a été ajouté à un réservoir à biofilms en fonction de la complexité opérationnelle et du matériau de remplissage (\$ 10 500). Les calculs en échelle réelle ont pris en compte un débit quotidien de 1620 l/j pour le décanteur et filtres à scories enterré en béton. Les coûts de vidange des boues de la fosse septique et du réacteur à biofilms sont également discriminés dans le Tableau 5-4. La fréquence de remplacement des barils a été estimée pour chaque 2 ans selon les longévités du Chapitre 4 et l'intervalle des entretiens du système septique. Il est à noter que ces coûts

représentent des estimations et n'incluent pas la main-d'œuvre ni les coûts associés au développement de produit.

Tableau 5-4 Comparaison de l'estimation des coûts annuels entre un système septique de traitement secondaire avancée et une filière de traitement tertiaire avec un filtre à scories en recirculation vers un décanteur.

Coûts d'implémentation et d'entretien	Traitement secondaire avancé	Traitement tertiaire à scories d'acier
Installation d'un système septique conventionnel		
Fosse septique	\$ 375,00	\$ 375,00
Réacteur à biofilm	\$ 525,00	\$ 525,00
Vidange des systèmes septiques		
Fosse septique	\$ 125,00	\$ 125,00
Réacteur à biofilm	\$ 125,00	\$ 125,00
Décanteur		
Cuve en béton	-	\$ 75,00
Barils de 200 L	-	\$ 5,00
Tuyauterie et plomberie	-	\$ 10,00
Filtres à scories d'acier		
Cuve en béton		\$ 75,00
Barils de 200 L	-	\$ 12,50
Scories d'acier	-	\$ 30,00
Tuyauterie et plomberie	-	\$ 10,00
Pompe	-	\$ 15,00
Remplacement des filtres à scories d'acier		
Barils de 200 L	-	\$ 125,00
Scories d'acier	-	\$ 300,00
Tuyauterie et plomberie	-	\$ 70,00
Dépôt final des scories	-	\$ 250,00
Total	\$1.150,00	\$ 2.127,50

Les coûts annuels d'un système septique conventionnel est d'environ \$ 500 et du traitement secondaire à biofilms de \$ 1150. Toutefois, le traitement tertiaire entraînerait une dépense supplémentaire d'environ 1 000 \$. Cette hausse s'explique principalement par la faible longévité

des filtres à scories. Lors de la ventilation des coûts dans le tableau, on constate qu'environ 35 % du coût du traitement tertiaire correspond au remplacement des barils. Dans un scénario où le filtre resterait opérationnel pendant six ans, comme estimé au chapitre 4, après élimination préalable du carbone inorganique, le prolongement de la durée de vie ramènerait le coût de remplacement des barils au tiers, ce qui se traduirait par un coût d'exploitation total d'environ 1 650 \$.

5.4 Conclusion

Ce projet démêle les rôles couplés du pH, du carbone inorganique et de la chimie de surface des scories dans des filtres à scories de four à arc électrique (EAF) à l'échelle réelle traitant des effluents septiques réels. Trois conclusions principales émergent :

- Les bassins de décantation clos concentrent le CO_2 et augmentent le CI. Des niveaux de CO_2 dans l'espace de tête de 1 200–1 300 ppm ont généré des charges de CI ($\approx 29 \text{ mg C/L}$) qui ont compétitionné avec le phosphate pour le Ca^{2+} et favorisé la formation de calcite au détriment de l'hydroxyapatite.
- La recirculation à pH élevé réduit la disponibilité en Ca^{2+} et déprotone les surfaces des scories. Un pH influent $\geq 9,7$ a diminué le relargage de Ca^{2+} , conféré une charge nette négative aux surfaces des scories et réduit l'affinité pour PO_4^{3-} , produisant des effluents à $\text{P} > 1,5 \text{ mg/L}$. L'arrêt de la recirculation a rétabli un pH proche de la neutralité, accru la libération de Ca^{2+} et permis d'atteindre durablement $\text{P} < 0,4 \text{ mg/L}$ en effluent.
- Recommandations de conception pour des applications décentralisées. Pour que des filtres à scories EAF respectent $\leq 1 \text{ mg P/L}$, les conditions d'influent devraient être contrôlées à pH 7–9 et $\text{CI} < 20 \text{ mg C/L}$. Des options incluent le dégazage ou le stripping du CO_2 dans le décanteur, la limitation des taux de recirculation, ou la pré-acidification des eaux à forte alcalinité. La formulation P-Hydroslog amendée présentée ici capture ces dépendances et peut être mobilisée pour le dimensionnement prédictif et l'évaluation de la durée de vie.

Globalement, ces données mettent en garde contre l'emploi indiscriminé de taux de recirculation élevés et de réacteurs amont clos. À l'inverse, une stratégie équilibrée qui abaisse le CI tout en préservant un relargage suffisant de Ca^{2+} est essentielle pour libérer le plein potentiel des matériaux

à base de scories d'acier en vue d'une élimination du phosphore durable et à faible maintenance dans les systèmes sur site.

CHAPITRE 6 IMPACT DE L'ÉLEVATION DU PH SUR L'EFFICACITÉ ET LA LONGÉVITÉ DES FILTRES À SCORIES D'ACIER POUR L'ÉLIMINATION DU PHOSPHORE

6.1 Contexte

L'eutrophisation, provoquée par des apports excessifs de phosphore (P) dans les écosystèmes aquatiques, demeure une menace majeure pour la qualité des milieux aquatiques, particulièrement dans les petites collectivités où les installations de traitement décentralisé des eaux usées (fosses septiques, lagunes, filtres plantés). Les masses de P peuvent entraîner des proliférations algales nuisibles, des épisodes d'hypoxie et une perte de biodiversité, dégradant ainsi la qualité de l'eau (Smith et al., 1999). Les procédés conventionnels d'élimination du phosphore, tels que la précipitation chimique et les procédés biologiques, sont souvent associés à des coûts d'exploitation élevés et à la complexité des installations (Cornel et Schaum, 2009 ; Bunce et al., 2018). En conséquence, l'intérêt pour des alternatives durables et économiquement viables ne cesse de croître.

Les scories d'acier, sous-produits des procédés sidérurgiques tels que le four à arc électrique (EAF) ou le convertisseur à oxygène (BOF), confèrent une alcalinité élevée et une capacité d'enlèvement importante de phosphates (Li et al., 2016). Leur utilisation répond simultanément aux problématiques de gestion des sous-produits industriels et à la recherche de solutions à faible coût pour l'épuration des eaux. Deux voies principales gouvernent l'abattement du P : (i) la dissolution de CaO suivie de la précipitation de phases calciques (hydroxyapatite) et (ii) l'adsorption du o-PO₄ sur les sites protonés de la surface (Lee et al., 2012 ; Yasipourtehrani et al., 2019).

L'efficacité de ces mécanismes dépend fortement du pH de l'affluent et, par conséquent, de la charge de surface nette du matériau (Park et al., 2017). Le point de charge zéro (PCZ) des scories EAF se situe généralement entre pH 10,5 et 11,0 (Ahmad et al., 2018). Le PCZ est le pH auquel la surface d'un matériau présente une charge nette nulle, les sites protonés positifs y équilibrant exactement les sites déprotonés négatifs (Kosmulski, 2009). En-dessous, la surface est globalement positive et attire les anions phosphates, tandis qu'au-dessus elle devient négative, limitant

l'adsorption (Tang et al., 2014). Par ailleurs, des pH très alcalins réduisent la solubilité du CaO libre, freinant la libération de Ca^{2+} nécessaire à la précipitation (Yan et al., 2024).

La durée de vie des filtres décroît souvent plus vite que prévu à cause de la passivation des surfaces, de l'encrassement physique et de la précipitation de carbonates lorsque l'alcalinité est élevée (Claveau-Mallet et al., 2018). Des stratégies telles que la recirculation partielle des effluents, l'ajustement de la granulométrie ou la combinaison avec d'autres matériaux ont été proposées pour prolonger la réactivité. Toutefois, l'augmentation des taux de recirculation peut rapprocher le pH à la plage du PCZ et compromettre les performances des filtres à scories (Chapitre 5).

Cette étude vise à : (1) quantifier l'impact de différents taux de recirculation (50 %, 75 %, 100 % et 125 %) et de deux modes d'alcalinisation (eau saturée en scories et injection de NaOH) sur l'élimination du phosphore dans des colonnes de scories EAF à l'échelle laboratoire ; (2) caractériser l'évolution du pH, de la libération de Ca^{2+} et de l'efficacité de précipitation/adsorption au cours du temps ; et (3) calibrer un modèle mécaniste sous PHREEQC afin de déterminer le taux de recirculation optimal vers un décanteur et la fenêtre de pH d'alimentation des filtres à scories. Les résultats fourniront des lignes directrices pour la conception et l'exploitation de filtres à scories dans une filière en recirculation pour le traitement des eaux usées domestiques des résidences isolées.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Préparation de la solution synthétique

Les solutions synthétiques destinées à l'alimentation des quatre systèmes ont été préparées chaque semaine (Tableau 6-1), en se basant sur les concentrations en phosphore mesurées dans les effluents de réacteurs biologiques aérobies (Chapitre 5). Un mélange a été préparé avec du KH_2PO_4 (4,45 mg/L) et du K_2HPO_4 (16,57 mg/L), dilués dans de l'eau distillée. Les concentrations mesurées d'o- PO_4 ont révélé une valeur moyenne de 3,96 mg P/L (solution 1). L'alimentation du filtre du système 4 à scories a été faite directement par une solution de concentration de 2,20 mg P/L (solution 2), similaire aux concentrations moyennes dans les effluents des décanteurs de ce projet.

Tableau 6-1 : Solutions synthétiques pour l'alimentation des décanteurs des systèmes 1, 2 et 3, et du filtre à scories du système 4 (sous alcalinisation par NaOH)

Paramètre	Unités	Solution 1 (Syst. 1, 2 et 3)	Solution 2 (Syst. 4)
o-PO4	mg P/L	3,69	2,22
pH	-	7,8	7,8

6.2.2 Description des colonnes du traitement tertiaire

Sept colonnes de traitement septique tertiaire ont été construites à l'échelle de laboratoire selon trois configurations distinctes (Figure 6-1). Chaque colonne consistait en un cylindre de PVC d'une capacité de 2,2 L (diamètre interne : 4 po) scellé à l'aide de colle ABS. Trois décanteurs ont été équipés de déflecteurs internes afin d'éviter les courts-circuits hydrauliques. Dans deux de ces décanteurs, l'effluent des filtres à scories était recirculé. Sur la conduite d'alimentation du troisième décanteur, une pompe péristaltique acheminait un débit provenant d'un réservoir d'eau pré-saturée en scories d'acier. Dans le système 4, l'alcalinisation est faite par injection du NaOH concentré (3N).

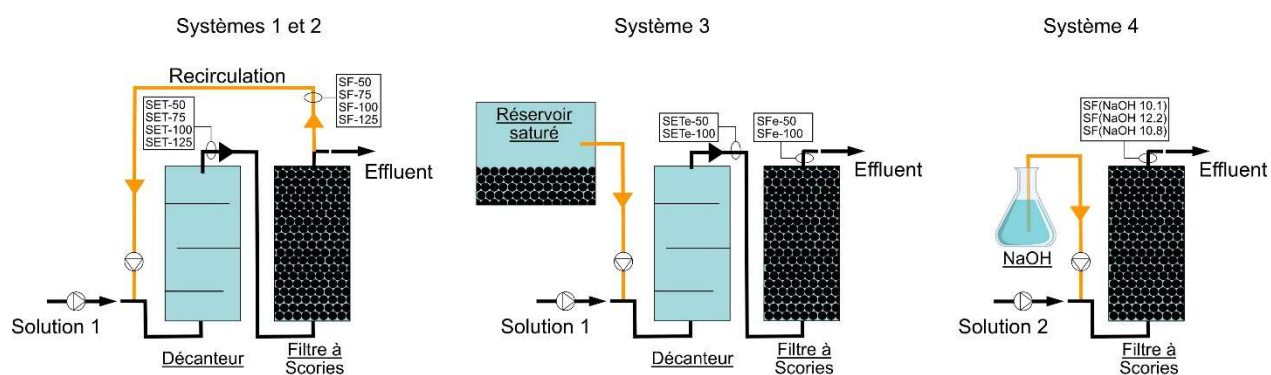


Figure 6-1 Schéma des systèmes pilotes : recirculation des effluents des filtres à scories (systèmes 1 et 2), ajout d'alcalinité au moyen d'une eau saturée issue d'un réservoir de scories d'acier (système 3) et injection directe de NaOH (système 4). Les points d'échantillonnage et leur identification sont indiqués par des cercles sur le schéma.

Les scories d'acier ont été préalablement rincées à l'eau courante afin d'homogénéiser le lit filtrant et d'éliminer les particules résiduelles susceptibles de fausser le comportement réactif du réacteur. Ces particules sont issues principalement dans les étapes de production, de stockage ou de transport. Le temps de rétention hydraulique dans les vides (TRHv) des filtres à scories a été maintenu à 12 h en ajustant, à chaque phase, les débits des pompes péristaltiques d'alimentation, de recirculation et d'injection alcaline. Trois cycles quotidiens de huit heures ont été programmés : la solution d'alimentation était pompée par lots durant les trois premières heures de chaque cycle, tandis que les pompes de la ligne alcaline (recirculation et réservoir externe saturé et injection) fonctionnaient en flux continu.

Les filtres à scories étaient alimentés à partir de la base du réacteur, dans le sens ascendant. Un évent installé sur le couvercle permettait de soulager la pression interne et d'éviter le contact de l'air ambiant avec l'eau circulant dans le filtre. Dans les colonnes fonctionnant en recirculation, une dérivation du tuyau a été aménagée pour renvoyer l'eau traitée en amont. Durant les 28 premiers jours, les débits alcalins des systèmes 1, 2 et 3 ont été fixés respectivement à 100 %, 125 % et 100 %. Entre les jours 29 et 62, ces débits ont été ramenés à 50 %, 75 % et 50 % dans le même ordre. Le filtre à scories du système 4 est resté opérationnel pendant toute la durée du projet sous débit en continu. L'addition de NaOH 3 N dans la solution d'alimentation a été ajustée tous les 21 jours, ce qui a permis de tester successivement des pH d'entrée de 10,1, 12,2 et 10,8.

6.2.3 Analyses sur échantillons d'eau

Des échantillons de la solution synthétique et des colonnes ont été prélevés deux fois par semaine aux points d'échantillonnage indiqués à la Figure 6-1. Les analyses des ortho phosphates, du pH et de l'alcalinité ont été réalisées selon les procédures dans Nunes et al. (2025). Les concentrations en calcium ont été quantifiées par spectrométrie d'absorption atomique à l'aide d'un Perkin Elmer PinAAcle 900F.

6.2.4 Modélisation des filtres à scories et optimisation de la recirculation vers un décanteur

La performance des filtres à scories d'acier de 2,2 L a été simulée sur la base de données PHREEQC v.3 à l'aide du modèle mécaniste calibré dans le Chapitre 5. Chaque colonne a été discrétisée en 26 cellules numériques, permettant une description couplée du transport advectif, de la dissolution du CaO et des réactions de précipitation de surface tout au long du lit filtrant. Lors des essais pilotes, le pH maximal enregistré dans le réservoir saturé de scories a atteint 11,2. Cette valeur a donc été adoptée comme pH de saturation initial pour l'ensemble des simulations.

Pour reproduire les conditions expérimentales, la solution affluente de chaque filtre a été préparée en dissolvant K_2HPO_4 , KH_2PO_4 et $CaCl_2$ dans de l'eau ultrapure, de manière à restituer les concentrations mesurées en phosphore et en calcium. Le filtre est considéré épuisé était lorsque le pH de la cellule 26 tombe au-dessous de 10,0 ou que la concentration en phosphore total monte à 1,0 mg P/L, la première limite atteinte étant retenue.

Le point de charge zéro théorique, estimé à l'aide de la règle de mélange de Kosmulski (2009), a servi de référence pour identifier la plage de pH dans laquelle l'élimination du phosphate est la plus sensible à la déprotonation des sites superficiels. Enfin, une série de simulations couvrant divers pH d'influent a été conduite afin de maximiser la longévité des filtres et de déterminer les débits de recirculation recommandés vers un décanteur alimenté par des effluents réels de traitement secondaire.

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Impact des régimes de recirculation et d'alcalinisation sur le pH et la libération de Ca^{2+} dans les filtres à scories

Le lixiviat de calcium constitue une étape clé dans les traitements passifs reposant sur des scories d'acier riches en calcium et visant l'élimination du phosphore présent dans l'eau. La Figure 6-2 résume la concentration de Ca^{2+} mesurées dans les effluents des réacteurs au cours du temps, en fonction des flux alcalins appliqués aux quatre systèmes.

Dans les eaux de SET-50, SET-75 et SET-100, on observe une tendance croissante de la charge calcique envoyée vers les filtres à scories lorsque le débit de recirculation augmente. Aucune trace de Ca^{2+} n'a été détectée dans la solution d'alimentation préparée avec de l'eau distillée, confirmant que la source de calcium provient exclusivement des scories. Les concentrations atteignaient 17,3 mg Ca/L (SET-50), 23,5 mg Ca/L (SET-75) et 29,4 mg Ca/L (SET-100). En SET-125, la concentration est redescendue à 26,8 mg/L, valeur inférieure à SET-100 en raison d'eaux moins concentrées dans le débit de recirculation. Dans les colonnes recevant une injection alcaline externe, les concentrations mesurées en SETe-50 et SETe-100 étaient de 18,3 et 31,0 mg Ca/L, légèrement supérieures aux valeurs correspondantes sans injection, du fait de l'emploi d'un réservoir de 50 L d'eau saturée en scories.

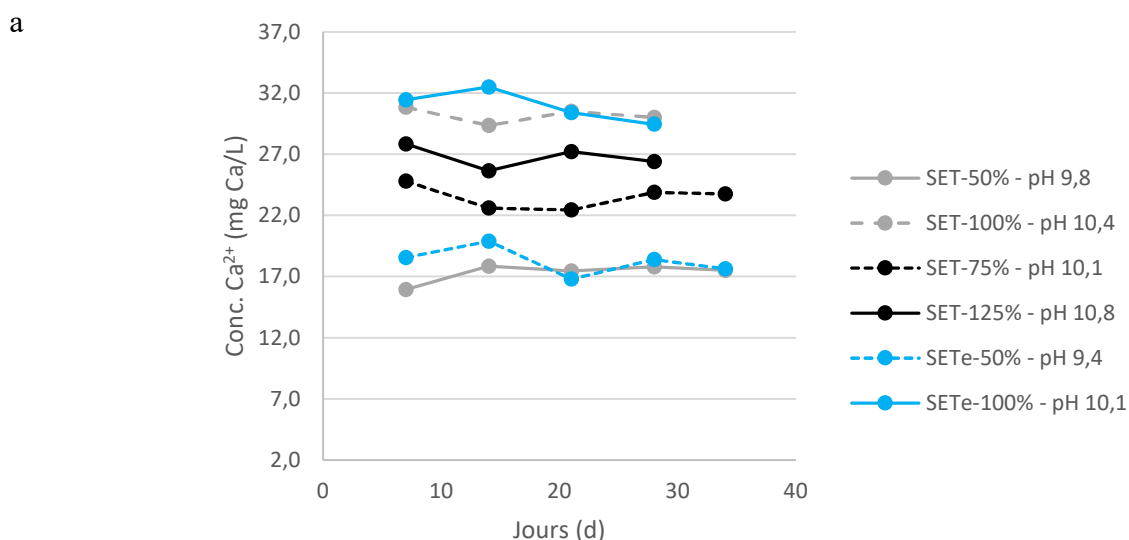
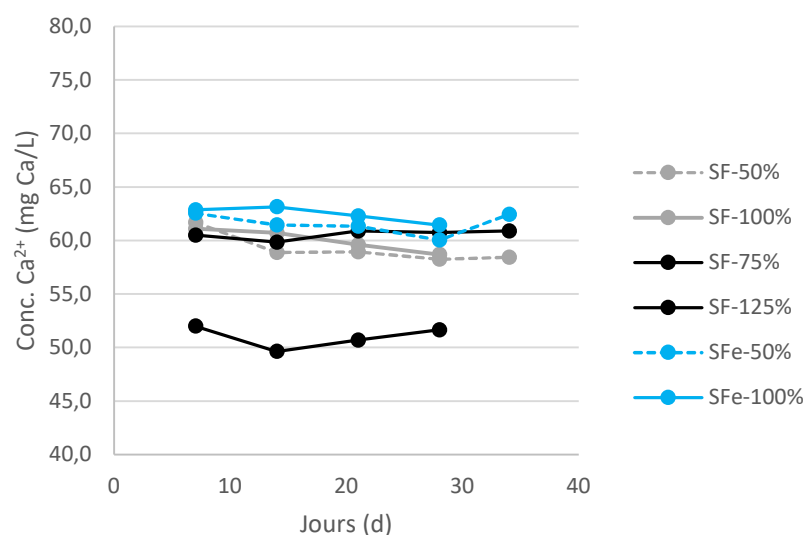


Figure 6-2 Résultats expérimentaux des concentrations de calcium dans les effluents des décanteurs (SET et SETe – source externe de scories) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (SF-NaOH) (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH)

b



c

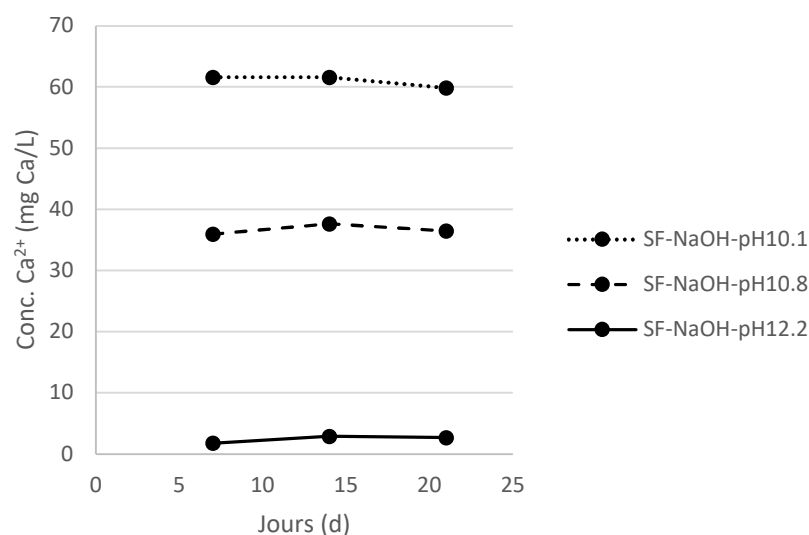


Figure 6-2 Résultats expérimentaux des concentrations de calcium dans les effluents des décanteurs (SET et SETe – source externe de scories) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (SF-NaOH) (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH) (suite)

Pour les effluents de SF-50, SF-75 et SF-100, la libération de calcium a généré des effluents dont les concentrations en Ca^{2+} variaient de 59,3 à 63,4 mg/L, valeurs cohérentes avec les études

précédentes menées sur des réacteurs à scories d'acier similaires (Chapitre 4). Les systèmes SFe-50 et SFe-100 affichaient 61,6 et 62,4 mg Ca/L, et dans les SF-50 et SF-100, 59,3 et 60,0 mg Ca/L. En revanche, SF-125 a présenté des concentrations plus faibles (49,2-52,6 mg/L), inférieures à celles obtenues à un taux de recirculation de 75 %. Le pH plus élevé (10,8) mesuré dans SET-125 pourrait avoir ralenti la dissociation du CaO par rapport aux conditions de SF-75 sur pH 10,1. Parallèlement, la déprotonation des scories d'acier est signalée dans la littérature comme un facteur limitant les réactions de surface du matériau (Vu et al., 2021), entraînant une moindre efficacité des scories EAF pour le traitement d'eaux dont le pH initial dépasse 10,5.

Dans les colonnes soumises à une alcalinisation par NaOH, trois régimes distincts ont été observés :

- 61,0 mg Ca/L avec un pH d'alimentation de 10,1 (valeur comparable à SF-75) ;
- Chute immédiate à $\approx 2,5$ mg Ca/L lorsque le pH d'alimentation a été monté à 12,2, indiquant, une fois de plus, la baisse de la libération de calcium aux pH élevés ;
- 49,7 mg Ca/L après stabilisation du pH à 10,8, proche des valeurs mesurées en SF-125.

L'opération en recirculation des effluents de filtre à scories vise d'abord à prolonger la longévité des scories via la précipitation du carbone inorganique (Chapitre 4) et, secondairement, l'élimination partielle du phosphore amont des filtres à scories. Claveau-Mallet et al. (2015) ont montré la précipitation du P dans des fosses septiques. Dans les réservoirs de recirculation non isolés à l'air ambiant, le piégeage du CO₂ peut survenir en raison de l'alcalinisation de l'eau et de l'apport en calcium, ce qui accroît la probabilité de précipitation de CaCO₃ au sein des filtres réactifs (Claveau-Mallet et al., 2020). Toutefois, des travaux récents suggèrent que les matériaux riches en Ca, tels que les scories, perdent en efficacité lorsque le pH de l'eau à traiter est fortement basique (Ahmad et al., 2018).

La Figure 6-3 présente les pH des effluents des décanteurs et des filtres. Les solutions d'alimentation, initialement à pH 7,8, ont conduit à des pH de 9,8 (SET-50), 9,4 (SETe-50), 10,5 (SET-100) et 10,1 (SETe-100), conforme aux plages rapportées dans le chapitre précédent. L'augmentation la plus marquée a été mesurée dans SET-125, dont le pH a atteint 10,8. Dans les systèmes 1, 2 et 3, le pH des effluents est resté entre 11,1 et 11,2, ainsi que dans le réservoir saturé,

ce qui indique l'atteinte du pH de saturation pour un TRHv de 12 h. La colonne sous injection directe de NaOH a présenté un pH de saturation de 11,2 lorsque le pH d'alimentation du filtre était entre 10,1 et 10,8. Sous l'alimentation à pH 12,2, le pH de sortie est resté légèrement inférieur, autour de 12,0, suggérant que, outre la limitation de dissolution du CaO, et la diminution d'OH⁻ a pu se produire.

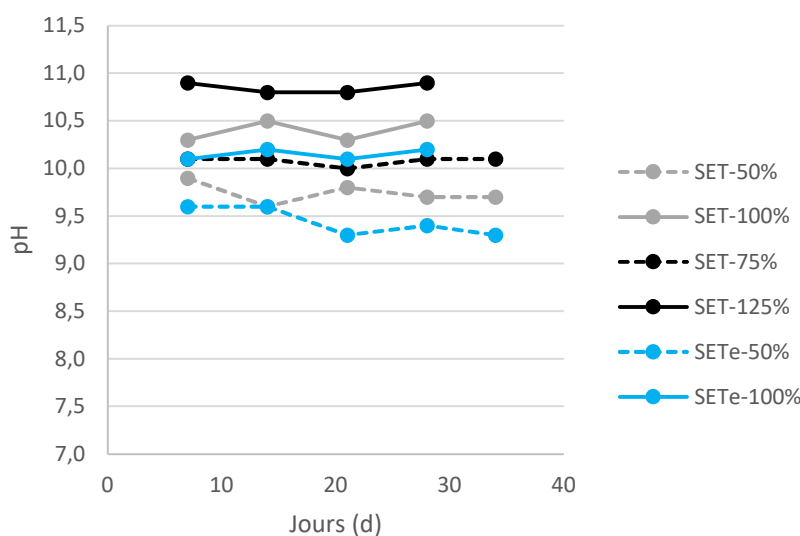


Figure 6-3 Résultats expérimentaux des pH dans les effluents des décanteurs selon les débits de recirculation imposés

Lorsque des scories EAF entrent en contact avec l'eau, le CaO libre s'hydrate et se dissout, faisant monter le pH de l'eau au-delà de 11,0 (Proctor et al., 2000 ; Shen & Forssberg, 2003 ; Drizo et al., 2006). Une fois l'eau saturée, la dissolution supplémentaire du CaO est auto-limitée par la forte concentration en hydroxydes. Des études de dissolution (Strandkvist, 2016) ont montré que la solubilité des phases basiques calciques diminue nettement lorsque le pH augmente. Inversement, en milieu neutre ou acide, elles se dissolvent plus facilement jusqu'à atteindre cette limite. Ce phénomène a été mis en évidence, par exemple, dans des études où les scories d'acier immergées dans des solutions alcalines présentaient une dissolution de calcium nettement réduite (Mombelli et al., 2015).

Dans une expérience comparative, l'ajout d'une solution concentrée de NaOH autour de la scorie a mené à une libération de Ca beaucoup plus faible qu'avec de l'eau déminéralisée, l' OH^- externe inhibant la dissolution du CaO (Yan et al., 2024). Une couche passivante se forme alors, ralentissant l'attaque de l'eau sur le noyau de CaO non réagi. En résumé, chaque configuration opérationnelle a modifié différemment le pH et la disponibilité du Ca^{2+} ; il reste à déterminer comment ces variations influencent l'abattement du phosphore, principal objectif de l'usage des scories.

6.3.2 L'effet de la hausse du pH sur l'efficacité de l'enlèvement du phosphore dans les filtres à scories.

La Figure 6-4 présente les résultats des analyses d'ortho phosphate (o- PO_4) pour les systèmes 1 à 4. On observe d'emblée que les concentrations mesurées dans SF-50, SFe-50 et SF-75 sont respectivement de 0,26, 0,20 et 0,30 mg P/L. En revanche, des recirculations de 100 % et 125 % conduisent à une moyenne de 1,62 mg P/L. Ces teneurs résiduelles élevées, sous fortes recirculations, corroborent les résultats du Chapitre 5 et indiquent qu'un facteur supplémentaire à la présence des carbonates a fortement limité l'efficacité de l'élimination du phosphore dans les filtres à scories.

Dans la colonne soumise à l'addition de NaOH, la réduction des concentrations en P a été également affectée. À pH 10,1, la concentration initiale de 2,21 mg P/L s'est stabilisée autour de 1,37 mg P/L pendant vingt et un jours. Lorsque le pH a été monté à 12,2, au-delà du pH de saturation de la scorie, la concentration moyenne de P dans l'effluent est restée équivalente à celle de l'influent (2,20 mg P/L), signe d'une inhibition marquée. Le réajustement du pH à 10,8 a ramené la concentration à 1,55 mg P/L, valeur proche de celles observées dans les systèmes 1, 2 et 3.

Au cours d'une campagne d'essais finale, les pompes des lignes alcalines ont été interrompues. Les effluents des quatre colonnes à scories présentaient alors de 0,18 à 0,20 mg P/L, confirmant que les débits de recirculation élevés surtout 100 % et 125 % ainsi que l'addition de NaOH réduisent sensiblement l'efficacité des filtres.

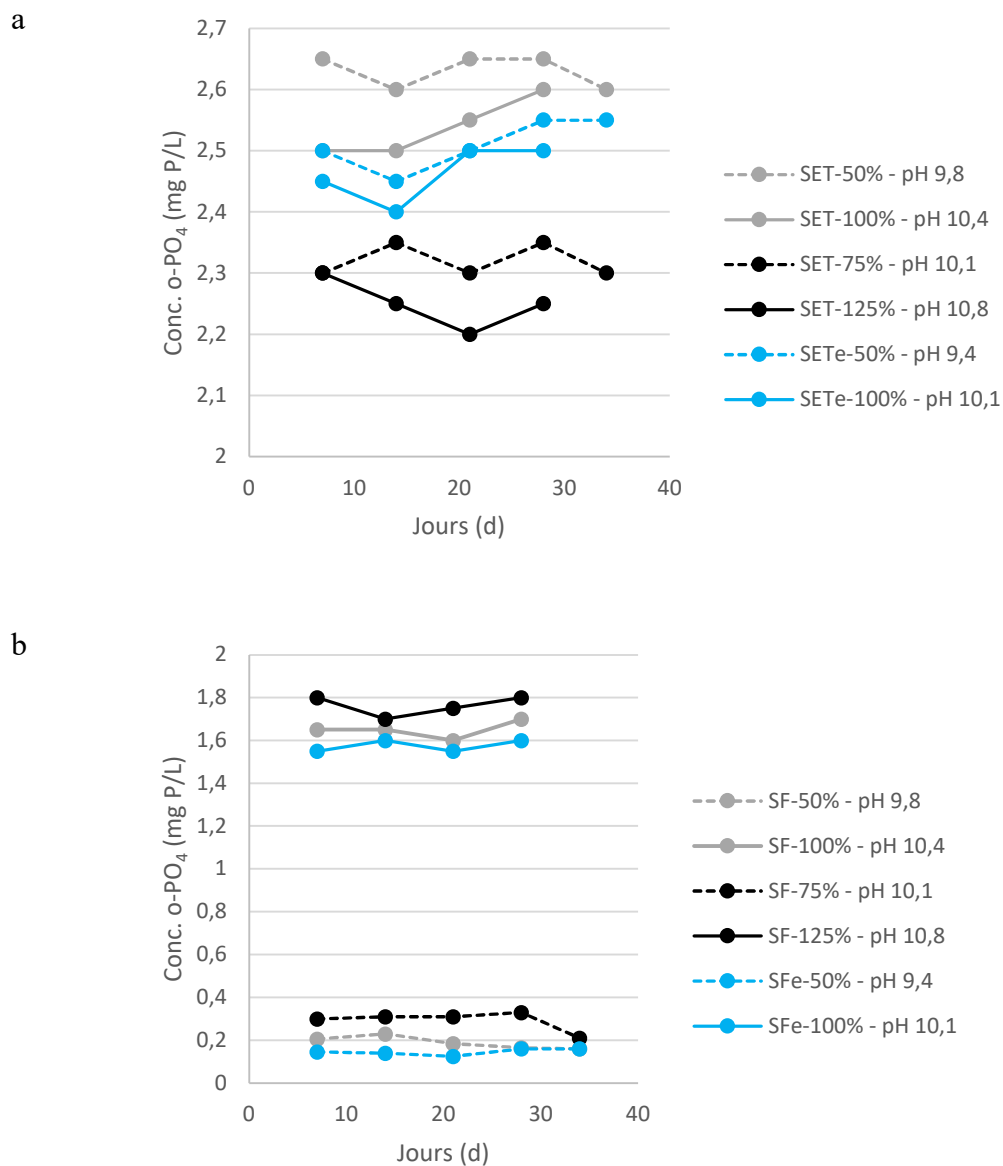


Figure 6-4 Résultats expérimentaux des concentrations d'ortho phosphates dans les effluents des décanteurs (SET et SETe) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH)

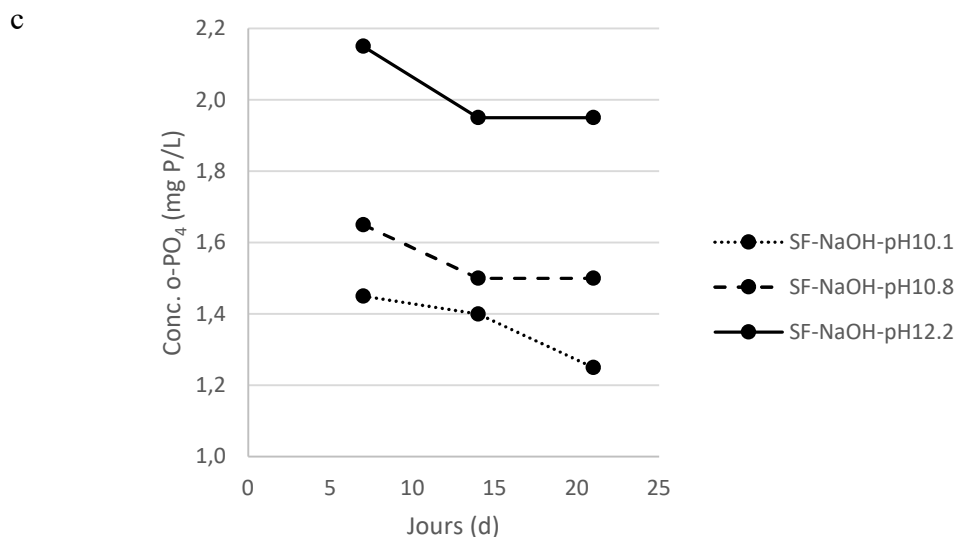


Figure 6-4 Résultats expérimentaux des concentrations d'ortho phosphates dans les effluents des décanteurs (SET et SETe) (a), filtres à scories (SF) (b) et filtre alcalinisé par NaOH (c) selon les caractéristiques des modes d'alcalinisation. (pH indiqués des effluents des SET et affluents de ST et NaOH) (suite)

Les scories EAF éliminent les contaminants de l'eau via deux voies principales. La première, largement décrite, est la précipitation en solution : le calcium libéré par dissolution du CaO forme des phosphates de calcium stables ou intermédiaires (CaP) (Drizo et al., 2006). La seconde repose sur l'adsorption des ortho phosphates à la surface des scories (Xiong et al., 2008).

La charge nette d'une surface réactive dépend du pH de l'eau et régit l'adsorption du phosphate. En milieu alcalin, les oxydes métalliques se déprotonent et acquièrent une charge négative, ce qui diminue le nombre de sites positifs susceptibles d'attirer les anions. Le point de charge zéro (PCZ) correspond au pH où la surface est globalement neutre, au-delà, elle devient négative.

Cette déprotonation affecte fortement la rétention du phosphore. Dans les traitements secondaires avancés, le phosphore est majoritairement présent sous forme d'ions phosphate ($\approx 90\%$ du P total). La capacité d'adsorption des scories décroît donc lorsque le pH augmente (Yasipourtehrani et al., 2019). Lee et al. (2012) ont quantifié cet effet : en passant le pH de 3,2 à 9,2, la capacité de rétention est passée de 3,16 à moins de 0,35 mg P/g de scorie. De même, Park et al. (2017) ont mis en

évidence une performance optimale dans la plage faiblement alcaline (pH 8,5–9,5), où adsorption et précipitation contribuent simultanément. En d'autres termes, lorsque le pH d'alimentation s'approche du PCZ, la contribution de l'adsorption peut chuter brusquement.

6.3.3 Optimisation des débits de recirculation et de la longévité des filtres à scories

Les résultats des simulations des profils de concentrations en phosphore au long de 2 ans et les longévités attendues selon les pH d'alimentation sont présentés à la Figure 6-5. Pour une eau d'alimentation dont le pH est proche de la neutralité, comme on l'observe dans les fosses septiques et les réacteurs à biofilm aérobie, les concentrations de phosphate dans les effluents des filtres à scories sont demeurées autour de 0,11 mg P/L sur une période de deux ans. Lorsque le pH d'alimentation des filtres est dans la plage 8,0 à 9,0, les concentrations simulées variaient entre 0,10 et 0,19 mg P/L. À pH 10,0, les filtres ont libéré 0,77 mg P/L pour la même durée, tandis qu'à pH 11,0, les concentrations dépassaient 1,61 mg P/L dès les premiers jours de simulation, soit une valeur 9 % plus élevée que les résultats expérimentaux obtenus à pH 10,8. Aucun abattement de P n'a été prédit à pH 12,0. Les courbes simulées ont été comparées aux mesures expérimentales disponibles sur 21 jours d'analyse de chaque filtre. Bien que la base de données du projet soit limitée, cette validation préliminaire soutient la robustesse du modèle.

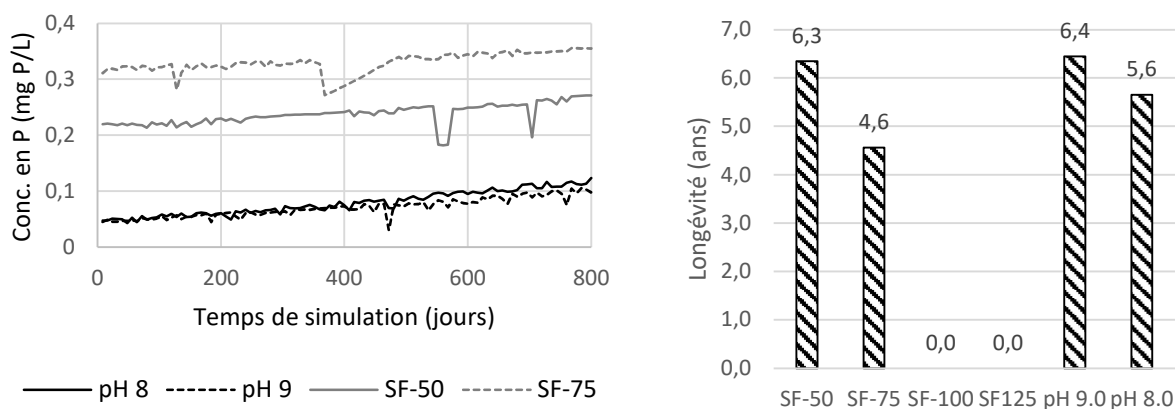


Figure 6-5 Profil de concentration en phosphore dans les effluents des filtres à scories des conditions pH 8,0, pH 9,0, SF-50 et SF-75, et longévité estimée dans les scénarios exempts de carbone inorganique.

La subdivision du réacteur en 12 segments d'une heure chacun (Figure 6-6) éclaire l'influence du pH initial sur la cinétique d'enlèvement du P. Pour des pH < 10,1, les concentrations restent inférieures à 0,90 mg P/L dans les premiers 60 % du filtre et 0,50 mg P/L sont atteints à 80 % du réacteur. Dans les courbes sous pH < 9,0, les concentrations de 0,50 mg/L sont attendues à la moitié du filtre. Cela signifie que, pour des conditions moins alcalines dans l'alimentation des filtres à scories, la probabilité d'un enlèvement combiné (adsorption et précipitation) est plus élevée dans les premières zones du filtre à scories. D'un autre côté, cette réaction modifie l'hydrodynamique du réacteur en réduisant le volume interstitiel à la zone d'alimentation et favorise le colmatage précoce. À l'inverse, pour des pH initiaux de 10,8 ou plus, les courbes simulées sont quasi linéaires. Dans les eaux à pH supérieur à 10,5, la précipitation du phosphate de calcium devient dominante (Yasipourtehrani et al., 2019).

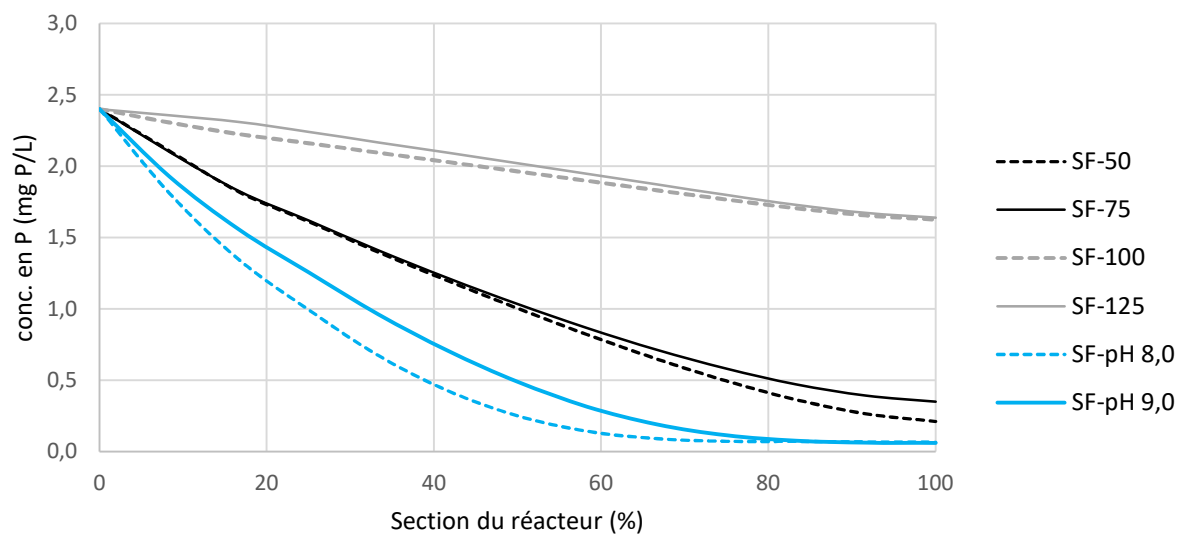


Figure 6-6 Profil des concentrations en phosphore le long de l'extension des filtres à scories selon le pH d'alimentation imposé. (SF-50 pH 9,8; SF-75 pH 10,1; SF-100 pH 10,4; SF-125 pH 10,8)

La plage de pH d'alimentation optimale pour l'élimination du P, située entre 8,0 et 9,5 selon Park et al. (2017), correspond ici aux débits de recirculation au-dessous de 50 % dans les eaux à faibles concentrations de carbone inorganique (Chapitre 5). Dans le présent travail, la solution $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ a généré une teneur en carbonates de 3,0 mg C/L dans les effluents des décanteurs, se traduisant par des durées de fonctionnement simulées particulièrement élevées. Toutefois, dans des décanteurs recevant l'effluent de réacteurs aérobies, les carbonates peuvent dépasser 25 mg C/L parce que le CO_2 dissous se convertit en CO_3^{2-} lors du mélange avec l'eau recirculée (Chapitre 5).

Pour des composites hétérogènes comme les scories EAF, riches en oxydes de Ca, Mg, Fe et Al, le point de charge zéro (PCZ) ne peut pas être mesuré sur une seule phase cristalline. La règle de mélange de Kosmulski (2009) offre alors une approche pratique : chaque oxyde contribue proportionnellement à sa fraction massique (ou molaire), et le PCZ du solide composite se calcule comme la moyenne pondérée des PCZ individuels (équation 1.0, Tableau 6-2).

$$pH_{PCZ,mist} = \sum_i w_i pH_{PCZ,i} \quad (6.1)$$

Où :

w_i : Proportion massique ou molaire composant (%)

$pH_{PCZ,i}$: pH du point de charge zéro

Bien que simpliste, cette méthode fournit des estimations robustes : l'écart reste généralement inférieur à une unité de pH par rapport aux valeurs expérimentales, ce qui en fait un point de départ fiable pour calibrer les modèles de complexation de surface dans des simulateurs tels que PHREEQC lorsque le matériau est représenté par une formule simplifiée, comme c'est le cas dans cette étude. Le pH_{PCZ} calculé pour les scories utilisées se situe entre 10,5 et 11,1, en accord avec les mesures de laboratoire et les valeurs rapportées par Ahmad et al. (2018).

La modélisation des colonnes de scories d'acier avec un TRHv de 12 h montre que l'épuisement du filtre, défini par un pH de l'effluent égal à 10,0, survient avant que la concentration en phosphore total ne dépasse 1,0 mg/L. À pH 8,0, ce dépassement est observé à proximité de ce seuil, tandis qu'à pH 9,0 il se manifeste plus précocement par une élévation anticipée du phosphore. La comparaison des trois configurations de recirculation est présentée au Tableau 6-3. Dans simulations des eaux d'un réacteur à biofilms pour le traitement d'eaux usées domestiques réelles, le temps nécessaire pour atteindre l'épuisement du filtre passe de 5,6 ans à 2,1 ans lorsque l'influent est à pH 8,0, et de 6,4 ans à 2,3 ans à pH 9,0, en raison de la présence de carbonates. Entre un pH initial de 8,6 et 8,7, la longévité atteint son maximum, autour de 2,6 ans. Cependant, une étude à long terme reste indispensable pour déterminer la durée réelle d'épuisement des scories ainsi que l'influence de l'altération atmosphérique des scories d'acier stockées en plein air.

Tableau 6-2 Point de charge zéro des oxydes chimiques présents dans la composition des scories d'acier.

Composition chimique des spécimens	Proportion massique (%)	pHPZC	Référence
CaO	39,1	11,8 – 12,4	Kosmulski (2023)
FeO	25,7	8,5 – 9,5	Wang et al., (2012)
AL ₂ O ₃	7,7	9,0	Sciti et al., (2005)
MgO	15,0	11,2 – 11,8	Pérez-Robles et al., (2019) Lin et Wang (2009)
Autres	12,5	-	

Tableau 6-3 Comparaison de trois pH d'alimentation des filtres à scories pour l'élimination tertiaire du phosphore dans le traitement décentralisé des eaux usées

pH d'alimentation des filtres à scories	8,0	8,6	9,0
Longévité (ans)	2,2	2,6	2.3
Concentration finale en phosphore total dans les effluents (mg/L)	0.92	1,00	1,00
pH final dans les effluents	10,0	10,0	10.1

6.4 Conclusion

Les objectifs de cette étude étaient d'examiner la perte d'efficacité de l'élimination du phosphore induite par l'élévation du pH des eaux d'alimentation dans des filtres à scories d'acier en recirculation vers un décanteur et en ajout de NaOH.

- Une recirculation jusqu'à 100 % a maintenu les concentrations moyennes de calcium lixivié autour de 60 mg Ca/L.
- Lorsque le pH d'alimentation a dépassé 10,8, la lixiviation de Ca a chuté, atteignant 2,5 mg Ca/L à pH 12,2.
- L'enlèvement de P a été maximal dans les systèmes opérés à 50 % et 75 % de recirculation, avec des concentrations inférieures à 0,30 mg P/L. Les recirculations à 100 % et 125 % ont montrés limitations d'enlèvement du phosphore rapportant concentrations autour de 1,6 mg P/L.
- Les simulations des filtres pour les solutions 1 et 2 ont donné des longévités respectives de 5,6 et 6,5 ans pour des pH d'alimentation de 8,0 et 9,0. La longévité maximale (7,8 ans) a été prédite à pH 8,6 dans les conditions du projet.
- L'addition de carbone inorganique, combinée à la recirculation, a réduit la longévité simulée à pH 8,6 à 2,6 ans.

Ces conclusions synthétisent les résultats expérimentaux et de modélisation, et fournissent des orientations de conception pour les futures recherches visant à optimiser les filtres à scories d'acier dans les systèmes décentralisés de finition du phosphore.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section présente les constats issus du présent projet au regard des objectifs initiaux et des hypothèses formulées. L'objectif général de cette recherche était de proposer et d'évaluer les performances de filtres à scories d'acier pour le traitement autonome des eaux usées domestiques dans deux configurations de recirculation. Les scories du type EAF ont été choisies en raison de leur potentiel reconnu d'élimination du phosphore, ce qui en fait un matériau prometteur pour un système autonome passif. Les objectifs spécifiques ont porté sur : I) la réduction des carbonates par recirculation vers une fosse septique, et vers un décanteur ; II) l'isolation hermétique d'un décanteur en recirculation ; III) le test de la perte d'efficacité de l'enlèvement du phosphore sous la hausse du pH d'alimentation et les débits de recirculation.

L'intégration d'un filtre à scories d'acier dans une filière de traitement domestique disposant déjà d'un traitement secondaire avancé offre plusieurs atouts. Avant tout, les charges de DBO₅ et de matières en suspension dans les affluents des filtres doivent rester inférieures à 15 mg/L, valeur nettement plus basse que celles typiquement observées dans les fosses septiques entre 150 et 300 mg/L. Dans un réacteur à biofilm aérobie, le phosphore résiduel peut atteindre un ratio o-PO₄/PT de 0,9, ce que favorise la précipitation des Ca-P. En assainissement autonome, aucune exigence réglementaire relative au phosphore n'est appliquée au traitement primaire ou secondaire. Dans ce contexte, l'utilisation de scories d'acier constitue une solution économique pour réduire les rejets et limiter ainsi le risque d'eutrophisation des milieux aquatiques.

Dans un filtre réactif, le phosphore est principalement éliminé par : 1) la précipitation physico-chimique en solution et 2) l'adsorption à la surface des scories. La dissociation du CaO monte le pH de l'eau interstitielle au-delà de 11,0, favorisant la formation de phosphates calciques (hydroxyapatite et composés intermédiaires). Par adsorption, les groupements fonctionnels (oxydes métalliques) présents sur les sites de surface attirent les orthophosphates. Par conséquent, l'efficacité d'un filtre dépend étroitement de sa capacité à relarguer du calcium et à disposer de sites réactifs en surface.

En contrepartie, le carbone inorganique entre en compétition avec les molécules d'orthophosphate pour le Ca^{2+} libre disponible ainsi que pour les sites d'adsorption. Dans les bâtiments isolés alimentés par des eaux pompées dans des bassins calcaires, l'alcalinité peut dépasser 250 mg CaCO_3/L , ce qui accélère l'épuisement des filtres via la précipitation de calcite.

Pour précipiter les carbonates en amont, nous avons testé la recirculation partielle de l'effluent des filtres à la tête de la filière de traitement (vers une fosse septique) et en aval d'un réacteur aérobique à biofilms (vers un décanteur). Dans les deux cas, les teneurs en carbone inorganique ont toutefois augmenté, contredisant l'hypothèse initiale.

Les concentrations de carbonates se sont révélées plus faibles dans les affluents des filtres à scories des filières dont la recirculation se fait à la fosse septique. Cette diminution résulte principalement de la nitrification dans le réacteur aérobique, qui consomme l'alcalinité. Dans le décanteur, il a été constaté que le réservoir n'était pas parfaitement isolé de l'air de la tête du réacteur à biofilm. Cette interconnexion a d'abord été considérée comme la principale voie de transfert du dioxyde de carbone vers les eaux du décanteur.

En termes d'enlèvement du phosphore, les filtres ont efficacement abaissé la concentration à moins de 0,06 mg P/L dans les effluents traités pendant 163 jours d'opération. Le modèle P-Hydroslag prévoit une longévité $> 2,3$ ans, malgré que la diminution de CI n'ait pas été obtenue. Il a été observé que l'épuisement des filtres était lié à un pH de 10,0, tandis que les concentrations en phosphore demeuraient inférieures à 0,2 mg P/L.

La recirculation vers la fosse septique a amélioré l'élimination du phosphore, toutefois, l'augmentation du pH et du calcium dans le traitement secondaire peut modifier la structure physique et le consortium microbien des biofilms. Dans le premier article, il a été constaté qu'aux ratios de recirculation de 25 % et 50 %, le milieu demeurerait moins hostile pour les biofilms.

Limitation de la recirculation pour réduire le carbone inorganique.

Dans le projet 2, les réacteurs tertiaires ont été construits pour empêcher tout contact de l'eau avec l'air ambiant et de la tête du réacteur à biofilm. L'alimentation du décanteur a été faite par une pompe submersible munie d'un clapet anti-retour. Les concentrations de CO_2 mesurées dans la

tête du décanteur ont atteint 1 200-1 300 ppm, contre 800 ppm dans le conteneur converti en laboratoire. Ce surplus indique que le carbone inorganique provient essentiellement du CO₂ dissous non dégazé dans les eaux du traitement secondaire et par conséquent est converti à carbonates dans le décanteur. Il en résulte que la seule recirculation vers un décanteur isolé est insuffisante pour diminuer l'alcalinité carbonée dans la configuration proposée.

Le carbonate joue un rôle clé dans la capture du Ca²⁺ libre et la passivation de la surface réactive, ce qui raccourcit la longévité des filtres. Avec un taux de recirculation de 100 %, la charge en carbonates envoyée aux filtres a été supérieure à celle observée à 50 %. Les concentrations de phosphore mesurées étaient respectivement de 1,6 mg P/L et 0,7 mg P/L ; lors de l'arrêt de la recirculation, elles sont tombées à 0,2 mg P/L, tandis que l'alcalinité carbonatée est restée légèrement supérieure à celle du régime à 50 %. Cela indique qu'un autre paramètre que les carbonates peuvent influencer immédiatement sur les performances des filtres.

Une solution possible pour abaisser la concentration de CO₂ et de carbonates dans l'eau en amont des filtres à scories d'acier consiste à utiliser un réacteur muni de supports calciques. Le pompage d'air à contre-courant favorise le dégazage du CO₂. Des matériaux revêtus de calcite peuvent agir comme noyaux de précipitation, renforçant l'élimination du carbone inorganique par la précipitation du CaCO₃ (Summerfelt et al., 2003). Ces supports peuvent ensuite être remplacés aisément.

L'influence du pH d'alimentation dans l'enlèvement du phosphore.

La comparaison des projets 1 et 2 révèle que le pH d'alimentation des filtres à scories peut influencer l'élimination du phosphore. Les calculs théoriques prévoyaient 0,1 mg P/L dans les effluents traités, mais la recirculation à 100 % a entraîné des concentrations > 1,5 mg P/L.

Le modèle modifié montre que les concentrations en P chutent à moins de 1 mg/L dans la première moitié des filtres alimentés sous pH < 9,0, tandis qu'à pH 10,4 le phosphore reste plus élevé que 1,6 mg/L. Les essais en barils en série ont montré que le premier baril alimenté depuis le réacteur à biofilm abaissait le phosphore de 3,0 à 0,2 mg/L, et la concentration se conserve dans le deuxième baril.

Dans le projet 3, les colonnes ont été soumises à des tests sous forts pH pour l'investigation de l'enlèvement du phosphore. Deux systèmes ont reproduit une recirculation fermée directement des effluents d'un filtre réactif, et deux autres ont reçu une alcalinisation externe.

Les filtres alimentés à $\text{pH} < 10,1$ ont montré les concentrations en phosphore à $< 0,3 \text{ mg/L}$ avec une recirculation de 75 %. Les mêmes filtres, à 100 % et 125 % de recirculation, se sont montrés moins efficaces ($\text{P} > 1,6 \text{ mg/L}$). L'alcalinisation au NaOH a donné des résultats comparables : à $\text{pH} 10,2$ - $10,8$, le phosphore correspondait aux valeurs en recirculation ; à $\text{pH} 12,2$, le filtre n'a plus retenu le nutriment. Cela confirme que l'augmentation excessive du taux de recirculation peut être défavorable. Les simulations prévoient qu'à $\text{pH} < 8,6$ l'épuisement est déclenché par un abaissement du pH du filtre en dessous de $10,0$, tandis qu'au-delà de $8,6$ le dépassement de 1 mg P/L survient en premier.

Dans cette thèse, la réduction de la concentration en carbone inorganique a été explorée par des approches de recirculation comme stratégie pour prolonger la durée de vie des filtres à scories. D'autres stratégies peuvent être considérées; quelques-unes sont discutées ici.

Géométrie du réacteur

La géométrie doit limiter les zones de stagnation et les gradients locaux de vitesse, propices à l'accumulation de solides et à la nucléation de précipités. Les configurations cylindriques verticales à écoulement ascendant munies d'une distribution d'alimentation (diffuseurs) favorisent l'homogénéité du champ hydraulique et réduisent les zones susceptibles de colmatage prématuré. Dans des milieux alcalins où le pH élevé induit la précipitation de CaCO_3 et des compétitions Ca-PO_4 , une entrée bien distribuée et des vitesses ascensionnelles faibles retardent l'obstruction des pores dans la base et maintiennent un régime plus homogène. Les critères de dimensionnement et de transport réactif pour filtres à scories soulignent le rôle déterminant de l'hydraulique d'entrée sur la longévité du système (Claveau-Mallet et al., 2014; Claveau-Mallet et al., 2018).

Stratification granulométrique des scories d'acier

La stratification granulométrique décroissante (gros \rightarrow moyen \rightarrow fin) peut devenir une manœuvre intéressante du point de vue de l'accumulation des particules dans les espaces interstitielles du milieu filtrant (Altmann et al., 2016). Une couche inférieure grossière ($\approx 10\text{--}20$ mm) agit comme zone de bas risque d'obstruction, par rapport au volume de précipités qui sédimentent au fond du réacteur. Des couches médianes ($5\text{--}10$ mm) puis supérieures fines ($\approx 3\text{--}7$ mm) assurent le polissage de l'enlèvement du P sans « étrangler » la base. Dans des scories riches en Ca, le contrôle du pH et du carbone inorganique (CI) en amont limite la nucléation de calcite dans le filtre. (Claveau-Mallet et al., 2018)

Implémentation des filtres à scories en série

Les filtres en série peuvent représenter une technique intéressante du point de vue du prolongement opérationnel des réacteurs. L'installation en série utilise les filtres en amont comme des matériaux de sacrifice. Ce que signifie que si la tuyauterie de la filière du traitement comprend des dispositifs de by-pass entre les filtres réactifs, les réacteurs épuisés peuvent colmater sans l'arrêt du traitement. Le premier étage agit comme préfiltre réactif, protégeant les suivants et augmentant l'abattement global du P, y compris sous surcharges hydrauliques saisonnières. Les résultats expérimentaux montrent des gains d'efficacité et un allongement substantiel du temps jusqu'au colmatage critique par rapport à une unité isolée (Claveau-Mallet et al., 2018).

Retro lavage

La retro lavage est une procédure d'enlèvement des matières accumulées dans un lit poreux qui peuvent causer la perte d'efficacité dans le traitement de l'eau. Le pompage d'eau en contre-courant (Edzwald, 2011). Différemment des filtres à sable d'une station de traitement d'eau potable, les scories sont lourdes et peuvent cémenter dedans un filtre. Pourtant, les retro lavages à ces dispositifs seraient conduits sans la fluidisation du média. Cet obstacle de l'immobilisation des filtres peut réduire la capacité d'enlever les particules accumulées dans les couches plus fines. Ainsi, cette solution présenterait des avantages en filtres à scories conçus par la stratification granulométrique.

CHAPITRE 8 CONCLUSION

L'étude présentée a montré que la recirculation de l'effluent des filtres réactifs peut, dans certaines circonstances, constituer un défi pour leur fonctionnement. Les scories d'acier sont capables d'abaisser la concentration en phosphore jusqu'à 0,06 mg P/L lorsqu'elles sont intégrées à une filière comportant un réacteur biologique aérobie. Dans une configuration « fosse septique + réacteur à biofilm » sans recirculation, la diminution du phosphore total a été de 32 %. En imposant la recirculation, la teneur en phosphore des eaux alimentant les filtres a diminué d'environ 48 % (recirculation vers fosse septique) et 67 % (recirculation vers décanteur) par rapport aux affluents. Néanmoins, le projet a mis en évidence deux limites majeures de la recirculation : (i) l'épuisement accéléré à long terme des filtres et (ii) la perte immédiate d'efficacité par déprotonation de la surface des scories d'acier.

Dans les deux configurations initiales, le pompage de l'effluent des filtres réactifs vers l'amont a augmenté les concentrations en carbone inorganique, contredisant les hypothèses de départ. Dans les fosses septiques conventionnelles, un isolement complet du CO₂ est difficile à atteindre. Des processus tels que l'acidogénèse, l'acétogénèse, la respiration anoxique, les événements aux gaz odorants et la migration gazeuse via la tuyauterie peuvent devenir sources de CO₂. Bien que la hausse du pH puisse inhiber le métabolisme dans les fosses septiques, elle peut aussi causer la solubilisation de l'EPS des biofilms et les déstabiliser dans le traitement secondaire. La recirculation vers un décanteur installé en aval d'un traitement biologique aérobie a également montré l'augmentation du carbone inorganique. Il a d'abord été suspecté que le manque d'isolement entre le réacteur à biofilms et le décanteur avait entraîné l'intrusion de CO₂ provenant de l'air enrichi de la tête du réacteur aérobie.

L'usage d'un décanteur scellé, alimenté par pompe submersible avec vanne unidirectionnelle (chapitre 5), n'a pas réduit le carbone inorganique et les concentrations de carbonates calculées étaient similaires à celles du projet 1. Le CO₂ non dégazé dans les effluents du réacteur aérobie reste donc une source continue de carbone inorganique.

Dans la recirculation vers la fosse septique, l'affluent du filtre provient directement du réacteur aérobique : le CO_2 y est rapidement converti en carbonates à pH élevé, risquant d'accélérer le colmatage. Avec un décanteur, le CO_2 est d'abord transformé en CO_3^{2-} ; l'ajout d'un matériau adsorbant complémentaire pourrait alors limiter la précipitation de CaCO_3 dans les filtres. Ainsi, la recirculation seule n'est pas suffisante pour enlever efficacement le carbone inorganique et tend à accélérer l'épuisement des scories.

Un autre facteur limitant est apparu. Dans les filtres à scories sous TRHv de 12h, la concentration en phosphore dans les effluents traités est passée de 0,2 mg P/L (sans recirculation) à 0,4 mg P/L (ratio 50 %) puis à 1,6 mg P/L (ratio 100 %). Les concentrations calculées en carbone inorganique entre 28,2–28,8 mg C/L suggèrent qu'un autre paramètre limite la performance à court terme. Des rendements plus faibles ont aussi été observés en fonctionnement en série.

Lors du test de stres, l'élévation du pH d'alimentation (décanteur ou alcalinisation externe) a confirmé cet effet : avec un pH < 10,1, le phosphore chute de 2,4 à 0,3 mg P/L ; à pH 10,4 ou plus, il reste > 1,6 mg P/L, et à pH 12,2 aucune élimination n'est observée. Les modèles de simulation montrent que des eaux d'alimentation près de la neutralité induisent l'épuisement par abaissement du pH des filtres en dessous de 10,0, tandis que des eaux alcalines atteignent plus rapidement > 1 mg P/L. Les essais répétés indiquent qu'un pH 8,6 optimise la longévité, proche de celle prédite pour des eaux à 2,4 mg P/L et 28,3 mg C/L.

En conclusion, ces trois études offrent une vision intégrée de l'ingénierie des filtres à scories pour le traitement tertiaire autonome des eaux usées. Elles démontrent que la recirculation, à elle seule, n'abaisse pas suffisamment le carbone inorganique en amont du filtre en raison du transport continu de CO_2 depuis les réacteurs aérobies. En outre, certains taux de recirculation peuvent certes ralentir la lixiviation du CaO et prolonger la durée de vie des filtres, mais les simulations confirment que d'autres paramètres, notamment le pH d'alimentation, doivent être contrôlés pour atteindre l'objectif de deux ans de fonctionnement.

8.1 Recommandations pour les recherches futures

- Maîtrise du carbone inorganique (CI) et du CO₂ : Les résultats indiquent que la simple recirculation ne diminue pas le CI à l'entrée des filtres, car une part significative de CO₂ reste dissoute à la sortie du réacteur biologique et se transforme en carbonates en milieu basique, accélérant le colmatage. De futures études devraient (i) quantifier puis dégazer le CO₂ en amont (p. ex., colonnes de dégazage) et (ii) tester des matériaux complémentaires dans le décanteur pour capter et/ou transformer le carbone inorganique avant le filtre.
- Fenêtre optimale de pH en amont des filtres : Les essais mettent en évidence un compromis : entre pH 9,4 et 10,1, la lixiviation de Ca²⁺ demeure élevée et la concentration finale en P peut atteindre 0,2–0,3 mg P/L ; en revanche, au-delà de pH 10,8, l'élimination du P s'effondre. Des expérimentations de longue durée avec des eaux réelles devraient valider une conduite ciblant un pH d'environ 8,6 en sortie de décanteur et évaluer des stratégies de contrôle plutôt qu'une consigne de pH fixe.
- Charge de surface, déprotonation et point de charge nulle (PZC) : vers un couplage expérimentation–modélisation
La baisse d'adsorption à pH élevé est cohérente avec la déprotonation des sites et la charge nette négative des surfaces, qui repoussent les phosphates et favorisent la compétition des OH⁻. Il est recommandé de mesurer le potentiel ζ et la charge de surface des scories utilisées, puis d'intégrer leur dépendance au pH dans le modèle.
- Cinétique de surface des scories d'acier et lixiviation de Ca²⁺ : L'intégration de réactions de surface permet de reproduire fidèlement les processus observés dans les filtres réactifs. PHREEQC comprend des blocs spécifiques (p. ex., SURFACE) pour les simulations de chimie de surface et peut améliorer la convergence du modèle ainsi que l'ajustement des paramètres d'adsorption et de précipitation.
- Configurations hydrauliques et rapports de recirculation : Étudier différentes géométries de réacteurs afin d'analyser les taux d'élimination du P en fonction des vitesses d'écoulement et des dimensions des colonnes (hauteur/diamètre).

- Vieillissement des scories et stockage : Documenter l'influence de l'altération atmosphérique (stockage en plein air) sur la réactivité (pH d'équilibre, surface spécifique, libération de Ca^{2+}) et intégrer ces effets dans le dimensionnement et le modèle conceptuel.
- L'adsorption est un processus clé dans l'opération des filtres à scories, et le sujet du point de charge zéro peut contribuer aux avancements des analyses des contributions des oxydes de fer et d'aluminium qui sont souvent présentes dans les scories.
- Analyses de la fraction réactive du calcium. Dans les préparations des échantillons d'eau, il est acidifié à pH 2,0, ce que déplacer l'équilibre et peut rompre les molécules.

Ensemble, ces axes visent à traduire les constats de la thèse en lignes directrices opérationnelles et en modèles prédictifs robustes, applicables au dimensionnement et à l'exploitation de filtres à base de scories d'acier en assainissement autonome.

RÉFÉRENCES

- Ádám, K., Krogstad, T., Suliman, F. R. D., & Jenssen, P. D. (2005). Phosphorus sorption by Filtralite P—Small-scale box experiment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(6-7), 1239–1250. <https://doi.org/10.1081/ese-200055673>
- Ahimou, F., Semmens, M. J., Haugstad, G., & Novak, P. J. (2007). Effect of protein, polysaccharide, and oxygen concentration profiles on biofilm cohesiveness. *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 2905–2910. <https://doi.org/10.1128/AEM.02505-06>
- Ahmad, S. Z. N., Hamdan, R., Wan Mohamed, W. A., Othman, N., & Mohd Zin, N. S. (2018). Chemical Composition, pH Value, and Points of Zero Charge of High Calcium and High Iron Electric Arc Furnace Slag. *International Journal of Engineering & Technology*, 7(3.23), 1–4.
- Akerlund, T., Nordstorm, K., Bernander, R. (1995). Analysis of cell size and DNA content in exponentially growing and stationary phase batch cultures of *Escherichia coli*. *Journal of Bacteriology*, volume 177.
- Altmann J., Rehfeld, D., Träder, K., Sperlich, A., & Jekel, M. (2016). Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. *Water Research*, 92, 131–139.
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd ed.). APHA Press, Washington, D.C.
- Antoniou P., Hamilton J., Koopman B., Jain R., Holloway B. Lyberatos G., Svoronos SA. (1990) Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Wat. Res.*24(1), 97-101.

- Barca C., Gérente C., Meyer D., Chazarenc F., Andrès Y. (2012). Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Research* 46(7), 2376-2384.
- Barca C., Troesch S., Meyer D., Drissen P., Andreis Y., Chazarenc F. (2013). Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: Two years of field experiments. *Environ Sci Technol* 47(1):549–556
- Barranguet, C., van Beusekom, S.A.M., Veuger, B., Neu, T.R., Maanders, E.M.M., Sinke, J.J., and Admiraal, W. (2004), Studying undisturbed autotrophic biofilms: Still a technical challenge, *Aquat. Microbial Ecol.* 34:1–9
- Bassin, J.P., Dezotti, M. (2018). Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). In: *Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment*. Springer, Cham.
- Batstone D.J., Amerlinck Y., Ekama G.A., Goel R., Grau P., Johnson B., Kaya I., Steyer J.-P., Tait S., Takács I., Vanrolleghem P.A., Brouckaert C.J. and Volcke E. (2012). Towards a generalized physicochemical framework. *Water Science and Technology*, 66(6), 1147-1161.
- Bird, S., & Drizo, A. (2010). Investigations on the performance of permeable reactive media for phosphorus removal from wastewater. *Water Science & Technology*, 61(3), 555-562.
- Bird, S.C., Drizo, A. (2009). Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44:13, 1476-1483, doi: 10.1080/10934520903217922
- Blaney, L. M., Cinar, S., & SenGupta, A. K. (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research*, 41(7), 1603–1613.
- BNQ. 2015. Certificat de conformité NQ3680-910 Bionest.
- Boltz, J. P., Goodwin, S. G., Rippon, D.; Daigger, G. T. (2008) A Review of Operational Control Strategies for Snail and Other Macrofauna Infestations in Trickling Filters. *Water Pract.*, 2 (4).

- Boskey, L., Posner, S. (1974). Formation of Hydroxyapatite at Low Supersaturation, I (1974) 40–45.
- Bove, P., Claveau-Mallet, D., Boutet, É., Lida, F., & Comeau, Y. (2018). Development and modelling of a steel slag filter effluent neutralization process with CO₂-enriched air from an upstream bioprocess. *Water Research*, 129, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.005>
- Bowden, L. I., Jarvis, A. P., Younger, P. L., & Johnson, K. L. (2009). Phosphorus removal from waste waters using basic oxygen steel slag. *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2476–2481. <https://doi.org/10.1021/es803012h>
- Brix, H., Arias, C., & Del Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface-flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 44(11-12), 47–54. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0753>
- Brune, A. et Kühl, M. (1996). pH profiles of the extremely alkaline hindguts of soil-feeding termites (Isoptera: Termitidae) determined with microelectrodes, *Journal of Insect Physiology*, v.42, Issues 11–12.
- Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8. doi:10.3389/fenvs.2018.00008
- Bureau de normalisation du Québec. (2004). NQ 3680-910 : Traitement des eaux usées — Systèmes d'épuration autonomes pour les résidences isolées. Montréal, QC : BNQ.
- Burks, B. D., Minnis, M. M. (1994). *Onsite Wastewater Treatment Systems*. Madison, Wisc.: Hogarth House.
- Butler, C. S., & Boltz, J. P. (2014). Biofilm processes and control in water and wastewater treatment. In *Comprehensive Water Quality and Purification* (Vol. 6, pp. 90–107). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00083-9>

- Cammarota, M. C., Sant'anna JR., G. L. (1998) Metabolic blocking of exopolysaccharides synthesis: effects on microbial adhesion and biofilm accumulation. *Biotechnology Letters*, v. 20, n. 1, p. 1-4.
- Canada (2017) Municipal Wastewater Treatment Canadian Environmental Sustainability indicators <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/environmental-indicators/municipal-wastewater-treatment.html> (accès : 28/06/2021)
- Canada. (2011). Households and the Environment. <https://www150.statcan.gc.ca/n1/en/pub/11-526-x/11-526-x2013001-eng.pdf?st=CX8BCIjx> (accès : 03/01/2022)
- Casciano, R. M. (1978). pH Control systems using carbon dioxide. *AIChE symposium series*, 74(178), 197-203.
- Cha, W., Kim, J., & Choi, H. (2006). Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. *Water Research*, 40(5), 1034-1042.
- Chaali, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Avalos-Ramirez, A. (2018). A review on the advances in nitrifying biofilm reactors and their removal rates in wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- Chambers, P. A., Vis, C., Brua, R. B., Guy, M., Culp, J. M., Benoy, G. A. (2008). Eutrophication of agricultural streams: defining nutrient concentrations to protect ecological condition. *Water Science and Technology*, 58(11), 2203–2210.
- Charlton, S. R., & Parkhurst, D. L. (2011). Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences*, 37(10), 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>
- Cheung, K. C., & Venkitachalam, T. H. (2000). Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash. *Chemosphere*, 41(1–2), 243–249.
- Choi, Y., Johnson, K., Hayes, D., Xu, H. (2008). Pilot-scale aerated submerged biofilm reactor for organics removal and nitrification at cold temperatures. *Water Environment Research*, 80 (4), 292- 297.

- Christensen, M. L., Cvitanich, C., Quist-Jensen, C. A., Thau, M., & Malmgren-Hansen, B. (2022). Precipitation and recovery of phosphorus from the wastewater hydrolysis tank. *Science of the Total Environment*, 813, 151875.
- Cichy, B., Kuźdżał, E., & Krztoń, H. (2019). Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. *Journal of Environmental Management*, 232, 421–427.
- Claveau-Mallet, D., Boutet, É., & Comeau, Y. (2018). Steel slag filter design criteria for phosphorus removal from wastewater in decentralized applications. *Water Research*, 143, 28–37. doi:10.1016/j.watres.2018.06.032
- Claveau-Mallet, D., Courcelles, B., Comeau, Y., & et al. (2014). Phosphorus removal by steel slag filters: Model for longevity prediction. *Environmental Science & Technology*, 48(14), 8138–8146.
- Claveau-Mallet, D. et Comeau, Y. Chemical Clogging and Evolution of Head Losses in Steel Slag Filters Used for Phosphorus Removal. *Water* (2020), 12, 1517.
- Claveau-Mallet, D., Hatim S., Comeau, Y. (2020). "Phosphorus Removal and Carbon Dioxide Capture in a Pilot Conventional Septic System Upgraded with a Sidestream Steel Slag Filter" *Water* 12, no. 1: 275. <https://doi.org/10.3390/w12010275>
- Claveau-Mallet, D., Lida, F., Comeau, Y. (2015). Improving phosphorus removal of conventional septic tanks by a recirculating steel slag filter. *Water Quality Research Journal*, 50(3), 211–218. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2015.045>
- Cole, J. J., & Prairie, Y. T. (2024). The inorganic carbon complex. In I. D. Jones & J. P. Smol (Eds.), *Wetzel's Limnology: Lake and River Ecosystems* (4th ed., pp. 301–323). Academic Press.
- Costa, J. E.; Heufelder, G.; Foss, S.; Milham, N.; Howes, B. (2002) Nitrogen Removal Efficiencies of Three Alternative Septic System Technologies and a Conventional Septic System. *Environ.* 5 (1) 15–24.
- Crites, R.W., Tchobanoglous, G. (1998). *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*.

- Dai H, Tan X, Zhu H, Sun T, Wang X. (2018) Effects of Commonly Occurring Metal Ions on Hydroxyapatite Crystallization for Phosphorus Recovery from Wastewater. *Water*. 10(11):1619.
- Daija, L., Selberg, A., Rikmann, E., Zekker, I., Tenno, T., Tenno, T. (2015). The influence of lower temperature, influent fluctuations and long retention time on the performance of an upflow mode laboratory-scale septic tank. *Desalination and Water Treatment*, 57(40), 18679–18687.
- Das T, Sehar S, Koop L, Wong YK, Ahmed S, et al. (2014) Influence of Calcium in Extracellular DNA Mediated Bacterial Aggregation and Biofilm Formation. *PLOS ONE* 9(3): e91935. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0091935>
- David G. Weissbrodt, Michele Laurenzi, Mark C. M. van Loosdrecht, Yves Comeau, (2020). "Basic microbiology and metabolism", *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design*.
- de Klein, J.J.M., Overbeek, C.C., Juncher Jørgensen, C. (2017). Effect of Temperature on Oxygen Profiles and Denitrification Rates in Freshwater Sediments. *Wetlands* 37, 975–983.
- de Kreuk, M. K., Heijnen, J. J., Van Loosdrecht, M. C. M. (2005). Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 90, 761–769. <https://doi.org/10.1002/bit.20470>
- Delatolla, R., Tufenkji, N., Comeau, Y., Gadbois, A., Lamarre, D., Berk, D. (2010). Investigation of laboratory-scale and pilot-scale attached growth ammonia removal kinetics at cold temperature and low influent carbon. *Water Quality Research Journal of Canada*, 45 (4), 427-436.
- Dippong, T., & Resz, M.-A. (2022). Quality and health risk assessment of groundwaters in the protected area of Tisa River Basin. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(22), 14898.
- Dixon, M. J. L., Flint, S. H., Palmer, J. S., Love, R., Chabas, C., Beuger, A. L. (2018). The effect of calcium on biofilm formation in dairy wastewater. *Water Practice and Technology*, 13(2), 400–409. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.050>

- Dow Water Solutions. (2009). FILMTEC™ reverse osmosis membranes technical manual (Form No. 609-00071-0309)
- Downing, A.L., Hopwood, A.P. (1964) Some observations on the kinetics of nitrifying activated-sludge plants. *Schweiz. Z. Hydrologie* 26, 271–288
- Doyle, J. D., & Parsons, S. A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36(16), 3925-3940.
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Res.* 40, 1547–1554.
- Du, L.-W., Bian, S., Gou, B.-D., Jiang, Y., Huang, J., Gao, Y.-X. (2013) Structure of Clusters and Formation of Amorphous Calcium Phosphate and Hydroxyapatite: From the Perspective of Coordination Chemistry, *Cryst. Growth Des.*
- Duncan, M., Nigel, H. (2003). *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. 1-819.
- Dunne, W.M., 2002. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately? *Clin. Micro biol. Rev.* 15 (2), 155–166.
- Edgar, M., Hamdan, N., Morales, D., & Boyer, T. H. (2022). Phosphorus removal by steel slag from tile drainage water: Lab and field evaluations. *Chemosphere*, 307, Article 135850.
- Edzwald, J. K. (Ed.). (2011). *Water quality & treatment: A handbook on drinking water* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Ekama, G. A., Wentzel, M. C., & van Loosdrecht, M. C. M. (2020). “Nitrogen removal”. In *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design* (2nd ed., pp. 467–543). IWA Publishing, London, U.K.
- Eldyasti, A., Nakhla, G., Zhu, J. (2013). Impact of calcium on biofilm morphology, structure, detachment and performance in denitrifying fluidized bed bioreactors (DFBBRs). *Chemical Engineering Journal*, 232, 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.084>
- Eldyasti, A., Nakhla, G., Zhu, J. (2014). Mitigation of nitrous oxide (N₂O) emissions from denitrifying fluidized bed bioreactors (DFBBRs) using calcium. *Bioresource Technology*, 173, 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.121>

- Fair, G.M., Geyer, J.C. (1954) *Water Supply and Waste-Water Disposal*. Wiley, New York.
- Fédération Québécoise des Municipalités (2018). Communiqués de Presse: "La FQM présente aux parlementaires fédéraux les priorités des régions du Québec"
- Ferguson, J. F., Eastman, J., et Jenkins. D. (1973). Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values. *Jour. Water Pollut. Control Fed.*, 45, 620, 1973.
- Flowers, J.J., He, S.M., Yilmaz, S., Noguera, D.R., McMahon, K.D., (2009). Denitrification capabilities of two biological phosphorus removal sludges dominated by different 'Candidatus Accumulibacter' clades. *Environ. Microbiol. Rep.* 1(6), 583–588.
- Frølund, B., Palmgren, R., Keiding, K. (1996). Extraction of Extracellular Polymers from Activated Sludge using a Cation Exchange Resin. *Water Research*, v. 30, n. 8, p. 1749-1758.
- Furumai, H., Rittman, B.E. (1994). Evaluation of multiple-species biofilm and floc processes using a simplified aggregate model. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 439-446.
- Garbutt, J. (1997). *Essentials of Food Microbiology*, 1st ed. Arnold, London.
- Goode, C., Allen, D. G. (2011). Effect of Calcium on Moving-Bed Biofilm Reactor Biofilms. *Water Environment Research*, 83(3), 220–232. <https://doi.org/10.2175/106143010x12780288628255>
- Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999) *Biological wastewater treatment*, Marcel Dekker, New York, USA.
- Gregory, T. M., Moreno, E. C., Patel, J. M., & Brown, W. E. (1974). Solubility of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, 78A(6), 667–674.
- Gu, A. Z., Liu, L., & Onnis-Hayden, A. (2014). Phosphorus fractionation and removal in wastewater treatment: Implications for minimizing effluent phosphorus (*Water Intelligence Online*, Vol. 13). IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780406893>
- Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., Poll, K. (2008). Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Res.* 42, 189–197.

- Hao X., Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M. (2002). Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process. *Biotech. Bioeng.* 77(3), 266-277
- Hem, L. J., Rusten, B., Ødegaard, H. (1994). Nitrification in a moving bed biofilm reactor. *Water Research*, 28 (6), 1425-1433.
- Henze, M, Harremoës, P, Arvin, E, La Cour Jansen, J. (1997). Wastewater treatment. Biological and chemical processes; 2. rev. ed. Germany.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Dosta, J., Cortina, J. L., & Batis, N. H. (2015). Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride. *Chemical Engineering Journal*, 267, 142–152.
- Herrmann, I., Nordqvist, K., Hedström, A., Viklander, M. (2014). Effect of temperature on the performance of laboratory-scale phosphorus-removing filter beds in on-site wastewater treatment. *Chemosphere* 117, 360–366.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.069>
- Hille, A., Neu, T. R., Hempel, D. C., & Horn, H. (2005). Oxygen profiles and biomass distribution in biopellets of *Aspergillus niger*. *Biotechnology and Bioengineering*, 92(5), 614–623
- Hoang, V. (2013). MBBR ammonia removal: an investigation of nitrification kinetics, biofilm and biomass response, and bacterial population shifts during long-term cold temperature exposure. *Mémoire de maîtrise*, University of Ottawa, Ottawa, ON, Canada, 139 p.
- Hoover, S.R., Porges, N. (1952). Assimilation of Diary Wastes by Activated Sludge II: The Equation of Synthesis and Oxygen Utilization, *Sewage and Industrial Wastes*. Vol. 24.
- Hori, K., Matsumoto, S., (2010). Bacterial adhesion: from mechanism to control. *Biochem. Eng. J.* 48 (3), 424–434.
- Hu, Z.R., Wentzel, M.C., Ekama, G.A., (2001). External nitrification in biological nutrient removal activated sludge systems. *Water Sci. Technol.* 43(1), 251–260.

- Hussain, S. I., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jamieson-Hanes, J. H., Wootton, B., Balch, G., & Higgins, J. (2015). Mechanisms of phosphorus removal in a pilot-scale constructed wetland/BOF slag wastewater treatment system. *Environmental Engineering Science*, 32(4), 340–352. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0376>
- Iverson, G., Humphrey, C. P., O'Driscoll, M. A., Sanderford, C., Jernigan, J., & Serozi, B. (2018). Nutrient exports from watersheds with varying septic system densities in the North Carolina Piedmont. *Journal of Environmental Management*, 211, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.063>
- Iwai, S., Kitao, T. (1994). Wastewater treatment with microbial films. Technomic Publishing Co, Lancaster, EUA. 184 p.
- Jiang, S., Jin, W., Wang, Y.-N., Pan, H., Sun, Z., & Tang, R. (2017). Effect of the aggregation state of amorphous calcium phosphate on hydroxyapatite nucleation kinetics. *RSC Advances*, 7, 25497–25503.
- Johir, M. A. H., Nguyen, T. T., Mahatheva, K., Pradhan, M., Ngo, H. H., Guo, W., Vigneswaran, S. (2016). Removal of phosphorus by a high rate membrane adsorption hybrid system. *Bioresource Technology*, 201, 365–369.
- Kapagiannidis, A.G., Zafiriadis, I., Aivasidis, A., (2013). Comparison between aerobic and anoxic metabolism of denitrifying-EBPR sludge: Effect of biomass polyhydroxyalkanoates content. *New Biotechnol.* 30(2), 227–237.
- Kim H.S., Gellner J.W., Boltz J.P., Freudenberg R.G., Gunsch C.K., Schuler A.J. (2010) Effects of integrated fixed film activated sludge media on activated sludge settling in biological nutrient removal systems. *Water Research*. 44(5): 1553–1561.
- Klimeski, A., Chardon, W. J., Turtola, E., & Uusitalo, R. (2012). Potential and limitations of phosphate retention media in water protection: A process-based review of laboratory and field-scale tests. *Agricultural and Food Science*, 21(3), 206–223.
- Kosmulski, M. (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 439–448.

- Kosmulski, M. (2023). The pH dependent surface charging and points of zero charge. X. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 319, 102973.
- Kostura, B., Kulveitová, H., & Leško, J. (2005). Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Research*, 39(9), 1795–1802.
- Kremen, A., Bear, J., Shavit, U., Shavit, A. (2005). Model demonstrating the potential for coupled nitrification and denitrification in soil aggregates. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4180–4188.
- Kuai L.P., Verstraete W. (1998). Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Appl. Env. Micr.* 64, 4500-4506.
- Kuba, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (1996). Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. *Water Res.* 30(7), 1702–1710.
- Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D. D., & Nadagouda, M. N. (2016). Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1386–1396.
- Lee, C.-G., Park, J.-A., & Kim, S.-B. (2012). Phosphate removal from aqueous solutions using slag microspheres. *Desalination and Water Treatment*, 44(1-3), 229–236. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691738>
- LegisQuebec, 2017. Regulation on Wastewater Treatment Municipal Plants, Chapter Q-2, r. 34.1 (C.F.R, Publications Québec, Government of Quebec).
- Lettinga, G., (1996). Sustainable integrated biological wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 33(3) 85–98.
- Leverenz, H.; Ruppe, L.; Tchobanoglous, G.; Darby, J. (2001). Evaluation of High-Porosity Medium in Intermittently Dosed, Multi-Pass Packed Bed Filters for the Treatment of Wastewater. *Small Flows Quart.*, 2 (2), 28–33
- Li, M., Liu, J., Xu, Y., & Qian, G. (2016). Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24(3), 319–332. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0080>

- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., & Jia, Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 374–383.
- Liira, M., Kõiv, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., & Kirsimäe, K. (2009). Active filtration of phosphorus on Ca-rich hydrated oil shale ash: Does longer retention time improve the process? *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3809–3814. <https://doi.org/10.1021/es803642m>
- Lin, D.S., Lee, C. (2007). *Water and Wastewater Calculations Manual*, 2nd Ed. Default Book Series.
- Lin, J. X., & Wang, L. (2009). Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite. *Desalination and Water Treatment*, 8(1–3), 263–271.
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., & Zhou, Q. (2011). Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 490–496.
- Liu, Q., Wang, J., He, R., Hu, H., Wu, B., Ren, H., (2020). Bacterial assembly during the initial adhesion phase in wastewater treatment biofilms. *Water Res*, 116147.
- López-Vázquez, C. M., Hooijmans, C. M., Brdjanovic, D., Gijzen, H. J., van Loosdrecht, M. C. M. (2008). Factors affecting the microbial populations at full-scale enhanced biological phosphorus removal (EBPR) wastewater treatment plants in The Netherlands. *Water Res.* 42, 2349–2360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.001>
- Lusk, M. G., Toor, G. S., Yang, Y.-Y., Mechtensimer, S., De, M., & Obreza, T. A. (2017). A review of the fate and transport of nitrogen, phosphorus, pathogens, and trace organic chemicals in septic systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(7), 455–541. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1327787>
- Lutterbeck, C.A., Kist, L.T., Lopez, D.R., Zerwes, F.V., Machado, Ê.L. (2017). Life cycle assessment of integrated wastewater treatment systems with constructed wetlands in rural areas. *J. Clean. Prod.* 148, 527–536.

- Ma, J., Lu, H., Wei, Y., & Wang, C. (2022). Leaching of metal ions and suspended solids from slag corroded by acid–base solutions: An experimental study. *Nature Environment and Pollution Technology*, 21(2), 625–632.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. (2019). *Brock biology of microorganisms*. Upper Saddle River, NJ, Pearson Education.
- Marshall K.C. (1985). Mechanisms of Bacterial Adhesion at Solid-Water Interfaces. In: Savage D.C., Fletcher M. (eds) *Bacterial Adhesion*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6514-7_6
- Matos, M. P., Sperling, M. von, Matos, A. T., Miranda, S. T., Souza, T. D., & Costa, L. M. (2017). Key factors in the clogging process of horizontal subsurface flow constructed wetlands receiving anaerobically treated sewage. *Ecological Engineering*, 106, 588–596. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.06.013>
- May, L., Place, C., O'Malley, M., & Spears, B. (2015). The Impact of Phosphorus Inputs from Small Discharges on Designated Freshwater Sites (Natural England Commissioned Report No. 170). Natural England.
- Mbamba, C. K., Lindblom, E., Flores-Alsina, X., Tait, S., Anderson, S., Saagi, R., Jeppsson, U. (2019). Plant-wide model-based analysis of iron dosage strategies for chemical phosphorus removal in wastewater treatment systems. *Water Research*, 158, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.048>
- Mbamba, K. C., Flores-Alsina, X., Batstone, D. J., & Tait, S. (2015). A systematic study of multiple mineral precipitation modelling in wastewater treatment. *Water Research*, 85, 359–370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.021>
- McDowell, H., Gregory, T. M., & Brown, W. E. (1977). Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, 81A(2–3), 273–281.
- MDDEFP (2009). *Guide technique - traitement des eaux usées des résidences isolées*. Bibliothèque et Archives nationales du Québec, Direction des politiques de l'eau - Service des eaux municipales, Québec.

- MELCCFP – Ministère de l’Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs. (2024). Duretés médianes des eaux de surface (2004–2024).
- Mehta, C.M., Batstone, D.J. (2013). Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Res.* 47 (8), 2890e2900.
- Metcalf & Eddy/AECOM. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (5th ed.). McGraw-Hill Education, New York.
- Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs. (2009). Technical Guide – Wastewater Treatment for Isolated Residences. (in French : Guide technique – Traitement des eaux usées des résidences isolées. Gouvernement du Québec).
- Mombelli, D., Mapelli, C., Barella, S., Di Cecca, C., Le Saout, G., & Garcia-Diaz, E. (2015). The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace carbon steel slag during a standard leaching test. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1050–1060.
- Monballiu, A., Ghyselbrecht, K., Crabeels, X., & Meesschaert, B. (2018). Calcium phosphate precipitation in nitrified wastewater from the potato-processing industry. *Environmental Technology*, 1–17. <http://doi:10.1080/09593330.2018.1439112>
- Moretti, P. (2015). Performances, modélisation et limites d'un procédé à lit fluidisé associant culture libre et fixée (IFAS) pour le traitement du carbone et de l'azote des eaux résiduaires. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon-Villeurbanne, France, 295 p.
- Municipal Wastewater Treatment, Gov. Canada. (2017). <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/environmental-indicators/municipal-wastewater-treatment.html>. Accès (07/09/2021)
- Murnleitner, E., Kuba, T., van Loosdrecht, M., Heijnen, J. (1997). An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal *Biotechnology and Bioengineering*, 54(5):434-450.

- Nicolella, C., van Loosdrecht, M., Heijnen, S. (2000). Wastewater Treatment with Particulate Biofilm Reactors. *Journal of biotechnology*. 80. 1-33. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00229-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00229-7)
- Nilsson, C., Renman, G., Johansson Westholm, L., Renman, A., & Drizo, A. (2013). Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water Research*, 47(16), 6289–6297.
- Oehmen, A., Saunders, A.M., Vives, M.T., Yuan, Z.G., Keller, H., (2006). Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources. *J. Biotechnol.* 123(1), 22–32.
- Pano, A., Middlebrooks, E.J. (1983). Kinetics of carbon and ammonia nitrogen removal in rbc. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 55 (7), 956-965.
- Park, T., Ampunan, V., Maeng, S., & Chung, E. (2017). Application of steel slag coated with sodium hydroxide to enhance precipitation-coagulation for phosphorus removal. *Chemosphere*, 167, 91–97.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Techniques and Methods 6-A43). U.S. Geological Survey
- Patry, B., Lessard, P., & Vanrolleghem, P. A. (2019). Nitrification in a biofilm-enhanced highly loaded aerated lagoon. *Water Environment Research*.
- Penn, C., Chagas, I., Klimeski, A., & Lyngsie, G. (2017). A review of phosphorus removal structures: How to assess and compare their performance. *Water*, 9(8), 583. <https://doi.org/10.3390/w9080583>
- Penn, C., Livingston, S., Shedekar, V., King, K., & Williams, M. (2020). Performance of field-scale phosphorus removal structures utilizing steel slag for treatment of subsurface drainage. *Water*, 12(2), 443.

- Pérez-Robles, S., Cortés, F. B., & Franco, C. A. (2019). Effect of the nanoparticles in the stability of hydrolyzed polyacrylamide/resorcinol/formaldehyde gel systems for water shut-off/conformance control applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(21), e47568.
- Peterson, B.W., He, Y., Ren, Y., Zerdoum, A., Libera, M.R., Sharma, P.K., van Winkel hoff, A., Neut, D., Stoodley, P., van der Mei, H.C., Busscher, H.J., (2015). Viscoelasticity of biofilms and their recalcitrance to mechanical and chemical challenges. *FEMS Microbiol. Rev.* 39 (2), 234–245.
- Postila, H., Karjalainen, S. M., Kløve, B. (2017). Can limestone, steel slag or man-made sorption materials be used to enhance phosphate-phosphorus retention in treatment wetland for peat extraction runoff with low phosphorous concentration? *Ecological Engineering*, 98, 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.05.042>
- Proctor, D. M., Fehling, K. A., Shay, E. C., Wittenborn, J. L., Green, J. J., Avent, C., Bigham, R. D., Connolly, M., Lee, B., Shepker, T. O., & Zak, M. A. (2000). Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental Science & Technology*, 34(8), 1576–1582.
- Pronk, M., de Kreuk, M.K., de Bruin, B., Kamminga, P., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M. (2015). Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Res.* 84, 207–217.
- Qasim, S. R. (1999). *Wastewater Treatment Plants: Planning, Design and Operation*. 2nd ed. CRC Press, New York.
- Rittmann B.E., McCarty P.L. (2020). *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. 2 nd edition. McGraw-Hill, New York.
- Robertson, S. L. S., Ptacek, C. J. (1998). Review of phosphate mobility and persistence in 10 septic system plumes. *Groundwater*, 36(6), 1000-1010.
- Rollins, A.M., et Izatt, J.A. (1999) Optimal interferometer designs for optical coherence tomography, *Opt. Lett.* 24:1484–1486

- Rollins, A.M., Kulkarni, M.D., Yazdanfar, S., Ung-arunyawee, R., and Izatt, J.A. (1998). In vivo video rate optical coherence tomography, *Opt. Express* 3:219–229
- Rumble, J. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (84th ed.). CRC Press.
- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., Lygren, E. (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, p. 322-331.
- Rusten, B., Hem, L.J., Ødegaard, H. (1995). Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors. *Water Environment Research*, v. 67, n. 1, p. 75-86.
- Salveti, R., Azzellino, A., Canziani, R., Bonomo, L. (2006). Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. *Water Research*, 40 (15), 2981-2993.
- Santé Canada. (2025). *Recommandations pour la qualité de l’eau potable au Canada : Paramètres op rationnels (durete/calcium)*.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F. (1994) *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th ed. New York: McGraw Hill.
- Schmidtke, N. W. (1980) Sludge generation, handling and disposal at phosphorus control facilities. In *Phosphorus Management Strategies for Lakes*. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan.
- Schuler, A.J., Jenkins, D., (2003). Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by biomass with different phosphorus contents, part III: Anaerobic sources of reducing equivalents. *Water Environ. Res.* 75(6), 512–522.
- Sciti, D., Balbo, A., & Bellosi, A. (2005). Improvements offered by coprecipitation of sintering additives on ultra-fine SiC materials. *Advanced Engineering Materials*, 7(3), 152–158. <https://doi.org/10.1002/adem.200400169>
- Seabloom, R.W., Carlson, D.A. Engeset, J. (1982). *Septic Tank Performance Comprtimentation, Efficiency and Stressing*, Proceedings Fourth Northwest Onsite Wastewater Short Course, University of Washington, Seattle.
- Sedlak, R. (Ed.). (1991). *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice* (1st ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9780203743546>

- Sehar, S., Naz, I., Das, T., Ahmed, S. (2016). Evidence of microscopic correlation between biofilm kinetics and divalent cations for enhanced wastewater treatment efficiency. *RSC Advances*, 6(18), 15112–15120.
- Seifert, D., & Engesgaard, P. (2007). Use of tracer tests to investigate changes in flow and transport properties due to bioclogging of porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 93(1-4), 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.01.014>
- Sen, D. (2006). Case study of an IFAS system over 10 years of experience. *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC*, (8), 4309-4324.
- Seviour, T., Pijuan, M., Nicholson, T., Keller, J., & Yuan, Z. (2009). Gel-forming exopolysaccharides explain basic differences between structures of aerobic sludge granules and floccular sludges. *Water Research*, 43(18), 4469–4478.
- Shahot A, Idris A, Omar R, Yusoff HM. (2014). Review on biofilm processes for wastewater treatment. *Life Science Journal*. <https://doi.org/10.7537/marslsj111114.01>
- Shapiro, R., Hogan, J.W.T. (1945). Discussion – Practical Application of Principles of Modified Sewage Aeration. *Sewage Works J.*, vol. 17, no. 4, p. 689.
- Shen, H., & Forssberg, E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23(10), 933–949.
- Shilton, A. N., Elmetri, I., Drizo, A., Pratt, S., Haverkamp, R. G. & Bilby, S. C. (2006) Phosphorus removal by an ‘active’ slag filter – a decade of full-scale experience. *Water Res.* 40 (1), 113–118.
- Smith, A.L., Stadler, L.B., Love, N.G., Skerlos, S.J., Raskin, L. (2012). Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: a critical review. *Bioresour. Technol.* 122, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.055>
- Smith, V. H., Tilman, G. D., & Nekola, J. C. (1999). Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100(1–3), 179–196. doi:10.1016/S0269-7491(99)00091-3

- Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1994). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 461–470
- Somerton, B., Lindsay, D., Palmer, J., Brooks, J. & Flint, S. 2015 Changes in sodium, calcium and magnesium ion concentrations, that inhibit *Geobacillus* spp biofilms have no effect on biofilms of *Anoxybacillus flavithermus*. *Applied and Environmental Microbiology* 81(15), 5115–5122
- Song, Y., Hahn, H. H., & Hoffmann, E. (2002). The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate. *Environmental Technology*, 23(2), 207–215.
- Söttemann S.W., Musvoto E.V., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2005). Integrated chemical, physical and biological processes modelling Part 1 - Anoxic aerobic C and N removal in the activated sludge system. *Water SA*, (4) 529-544.
- Stenstrom M.K., Poduska R.A. (1980). The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. *Wat. Res.* 14(6) 643-649
- Stewart, P.S. (2003). Diffusion in biofilms. *Journal of Bacteriology*, v. 185, n. 5, p. 1485-1491.
- Strandkvist, I., Björkman, B., & Engström, F. (2015). Synthesis and dissolution of slag minerals: A study of β -dicalcium silicate, pseudowollastonite and monticellite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 54(4), 446–454.
<https://doi.org/10.1179/1879139515Y.00000000022>
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. Wiley, New York, 1022p.
- Sun, F.Y., Wang, X. M., Li, X.Y. (2013). An innovative membrane bioreactor (MBR) system for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. *Process Biochem.* 48, 1749–1756.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.08.009>
- Summerfelt, S. T., Davidson, J., & Waldrop, T. (2003). Evaluation of full-scale carbon dioxide stripping columns in a coldwater recirculating system. *Aquacultural Engineering* 28(3–4), 155–169.

- Sørensen, K.H., Morgenroth E., (2020). "Biofilm reactors", Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design.
- Tang, J., Chen, J., Huang, W., Li, D., Zhu, Y., Tong, Y., & Zhang, Y. (2014). Porous $\text{Pr}(\text{OH})_3$ nanowires as novel high-performance adsorbents for phosphate removal. *Chemical Engineering Journal*, 252, 202–209.
- Tavares, C.R.G., Sant'anna Jr., G. L., Capdeville, B. (1995). The effect of air superficial velocity on biofilm accumulation in a three-phase fluidized-bed reactor. *Water Research*, v. 29, n. 10, p. 2293-2298, 1995.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and reuse*, McGraw Hill, New York, USA.
- Thurnheer, T., Gmur, R., and Guggenheim, B. (2004). Multiplex fish analysis of a six-species bacterial biofilm. *J. Microbiol. Methods* 56:37–47.
- Tremblay, R., Boucher, M.-A., & Lebeuf, M. (2021). Investigating the potential role of geological context on groundwater quality in Quebec, Canada. *Geosciences*, 11(12), 503.
- University of Wisconsin. 1978. Management of Small Waste Flows. USEPA 600/2-78-73. September, 1978. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- van Haandel, A.C., Marais, G.V.R. (1999). *O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações*. Campina Grande: epgraf, 472 p.
- van Loosdrecht, M. C. M., Nielsen, P. H., Lopez-Vazquez, C. M., & Brdjanovic, D. (2016). Experimental Methods in Wastewater Treatment. *Water Intelligence Online*, 15(0), 9781780404752–9781780404752. doi:10.2166/9781780404752
- Verma, M., Brar, S. K., Blais, J. F., Tyagi, R. D. Surampalli, R. Y. (2006). Aerobic biofiltration processes - Advances in wastewater treatment. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10 (4), 264-276.

- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, Ü., (2011). Filter Materials for Phosphorus Removal from Wastewater in Treatment Wetlands-A Review, *Ecol. Eng.* 37 70–89.
- von Sperling, M., (2012). *Lodos Ativados*, 3a . ed, Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. DESA-UFMG, Belo Horizonte.
- Vu, M. T., Nguyen, L. N., Hasan Johir, M. A., Ngo, H. H., Skidmore, C., Fontana, A., ... Nghiem, L. D. (2021). Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag – Mechanisms and performance optimisation. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124753. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124753>
- Vymazal, J. (2018). Does clogging affect long-term removal of organics and suspended solids in gravel-based horizontal subsurface flow constructed wetlands? *Chemical Engineering Journal*, 331, 663–674. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.048>
- Wang, D., Bradford, S. A., Harvey, R. W., Gao, B., Cang, L., & Zhou, D. (2012). Humic acid facilitates the transport of ARSlabeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxidecoated sand. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2738–2745.
- Wang, J., Ren, H., Li, X., Li, J., Ding, L., Geng, J., Xu, K., Huang, H., Hu, H., (2018). In situ monitoring of wastewater biofilm formation process via ultrasonic time domain reflectometry (UTDR). *Chem. Eng. J.* 334, 2134–2141.
- Wang, R., Xiao, F., Wang, Y. (2016). Determining the optimal transmembrane gas pressure for nitrification in membrane-aerated biofilm reactors based on oxygen profile analysis. *Appl Microbiol Biotechnol* 100, 7699–7711.
- Wang, S., Parajuli, S., Sivalingam, V., Bakke, R. (2020). Biofilm in Moving Bed Biofilm Process for Wastewater Treatment. *Bacterial Biofilms*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88520>
- Wang, S., Yang, J., Lou, S.-J., & Yang, J. (2010). Wastewater treatment performance of a vermifilter enhancement by a converter slag–coal cinder filter. *Ecological Engineering*, 36(4), 489–494.

- Weber, D., Drizo, A., Twohig, E., Bird, S., Ross, D. (2007). Upgrading constructed wetlands phosphorus reduction from a dairy effluent using EAF steel slag filters. *Water Sci. Technol*, 56, 135–143.
- WEF. (2010). *Biofilm Reactors MOP 35* (Water Resources and Environmental Engineering Series). McGraw Hill.
- Wilhelm, S.R., Schiff, S.L., Robertson, W.D. (1994), Chemical fate and transport in a domestic septic system: Unsaturated and saturated zone geochemistry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13: 193-203. <https://doi.org/10.1002/etc.5620130203>
- Wobus, A., Röske, K. and Röske, I. (2000). Investigations of spatial and temporal gradients in fixed-bed biofilm reactors for wastewater treatment. In: H.-C. Flemming, U. Szewzyck and T. Griebe (eds) *Biofilms: Investigative Methods and Applications*, pp. 165 – 194. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- Xavier, J. B.; Picioreanu, C.; Van Loosdrecht, M.C.M. (2005). A framework for multidimensional modelling of activity and structure of multispecies biofilms. *Environmental Microbiology*, v. 7, n. 8, p. 1085-1103.
- Xiong, J., He, Z., Mahmood, Q., Liu, D., Yang, X., & Islam, E. (2008). Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 211–215.
- Xue, Y., Hou, H., & Zhu, S. (2009). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 973–980.
- Yan, F., Luo, K., Ye, J., Zhang, W., Chen, J., Ren, X., Liu, Z., & Li, J. (2024). Leaching kinetics and dissolution model of steel slag in NaOH solution. *Construction and Building Materials*, 434, 136743. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136743>
- Yang, J., Wang, S., Lu, Z., & Lou, S. (2009). Converter slag–coal cinder columns for the removal of phosphorous and other pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.024>

- Yang, S., He, Y., Liu, Y., Chou, C., Zhang, P., & Wang, D. (2010). Effect of wastewater composition on the calcium carbonate precipitation in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4(2), 142–149. doi:10.1007/s11783-010-0026-3
- Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., & Zhao, Y. Q. (2006). Dewatered alum sludge: A potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 54(5), 207–213.
- Yasipourtehrani, S., Strezov, V., & Evans, T. (2019). Investigation of phosphate removal capability of blast furnace slag in wastewater treatment. *Scientific Reports*, 9, 7498.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., Perry, R. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut.* 49, 183–233.
- Yilmaz, G., Lemaire, R., Keller, J., Yuan, Z. (2008). Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge *Biotechnology and Bioengineering*, 100 (3) , pp. 529-541
- Zekker I., Rikmann E., Mandel A., Kroon K., Seiman A., Mihkelson J. (2016) Step-wise temperature decreasing cultivates a biofilm with high nitrogen removal rates at 9 C in short-term anammox biofilm tests. *Environ Technol* 37: 1933– 1946.
- Zeng, L., Li, X., & Liu, J. (2004). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38(5), 1318–1326. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.009>
- Zeng, R.J., Saunders, A.M., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J. (2003). Identification and comparison of aerobic and denitrifying polyphosphate-accumulating organisms. *Biotechnol. Bioeng.* 83, 140–148. <https://doi.org/10.1002/bit.10652>
- Ødegaard, H., Rusten, B., Westrum, T. (1994). A new moving bed biofilm reactor – applications and results. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 157-165.

ANNEXES

Annexe A – Informations supplémentaires pour le chapitre 4

Recirculating steel slag filters in decentralized tertiary wastewater treatment systems: Enhancing or reducing the longevity?

Repentigny wastewater composition

Table A 1 Primary influent wastewater sampled at Repentigny wastewater treatment facility used to feed the septic tanks during the project startup

Parameter	Units	Value
CODt	mg/L	345 ± 40
CODs	mg/L	115 ± 29
TSS	mg/L	129 ± 14
VSS	mg/L	92 ± 8
NH ₄ ⁺	mg N/L	37.5 ± 11.1
o-PO ₄	mg P/L	0.80 ± 0.05
pH	-	7.4 ± 0.2
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	217 ± 9

Alkalinity characterization

Table A 2 Alkalinity relationships (Pa: partial alkalinity; Ta: Total alkalinity; Hach Co., 2017)

Titration result	Hydroxide alk.	Carbonate alk.	Bicarbonate alk.
Pa = 0	0	0	Ta
Pa = Ta	Ta	0	0
Pa < ½ Ta	0	2 × Pa	Ta – 2 × Pa
Pa = ½ Ta	0	Ta	0
Pa > ½ Ta	2 × Pa – Ta	2 × (Ta – Pa)	0

Total alkalinity (TA) expresses the entire acid-neutralizing capacity of a water sample, determined by titrating to the carbonic acid end point ($\text{pH} \approx 4.3$). Partial alkalinity (PA) is the portion consumed by titration only to the phenolphthalein endpoint ($\text{pH} \approx 8.3$), representing CO_3^{2-} plus half of any OH^- present. Hydroxide alkalinity is the TA fraction due exclusively to free OH^- . Carbonate alkalinity is the residual TA attributable to the $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ system after subtracting hydroxyl and other non-carbonate bases. To convert alkalinity concentration in terms of $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ to inorganic carbon (expressed in mg C/L) the conversion to meq/L is based on the equivalent weight of CaCO_3 :

$$\text{Alkalinity (meq/L)} = \frac{\text{Alkalinity (mg CaCO}_3\text{/L)}}{50 \text{ (mg/meq)}}$$

$$\text{Moles of IC (mol C/L)} = \text{Alkalinity (meq/L)} \times 0.001 \text{ (mol C/meq)}$$

$$\text{IC (mg C/L)} = \text{moles of IC (mol/L)} \times 12.01 \text{ (g/mol)} \times 1000 \text{ (mg/g)}$$

Table A 3 Experimental alkalinity (in mg CaCO₃/L) monitored in bench scale units A and B for recirculation ratios of 50%, 25% and 75%

Recirculation ratio	Influent	ST-A	BR-A	ST-B	BR-B	SET-B
50%	125	157	76	136	63	176
25%	116	144	65	131	61	168
75%	118	162	77	127	63	192

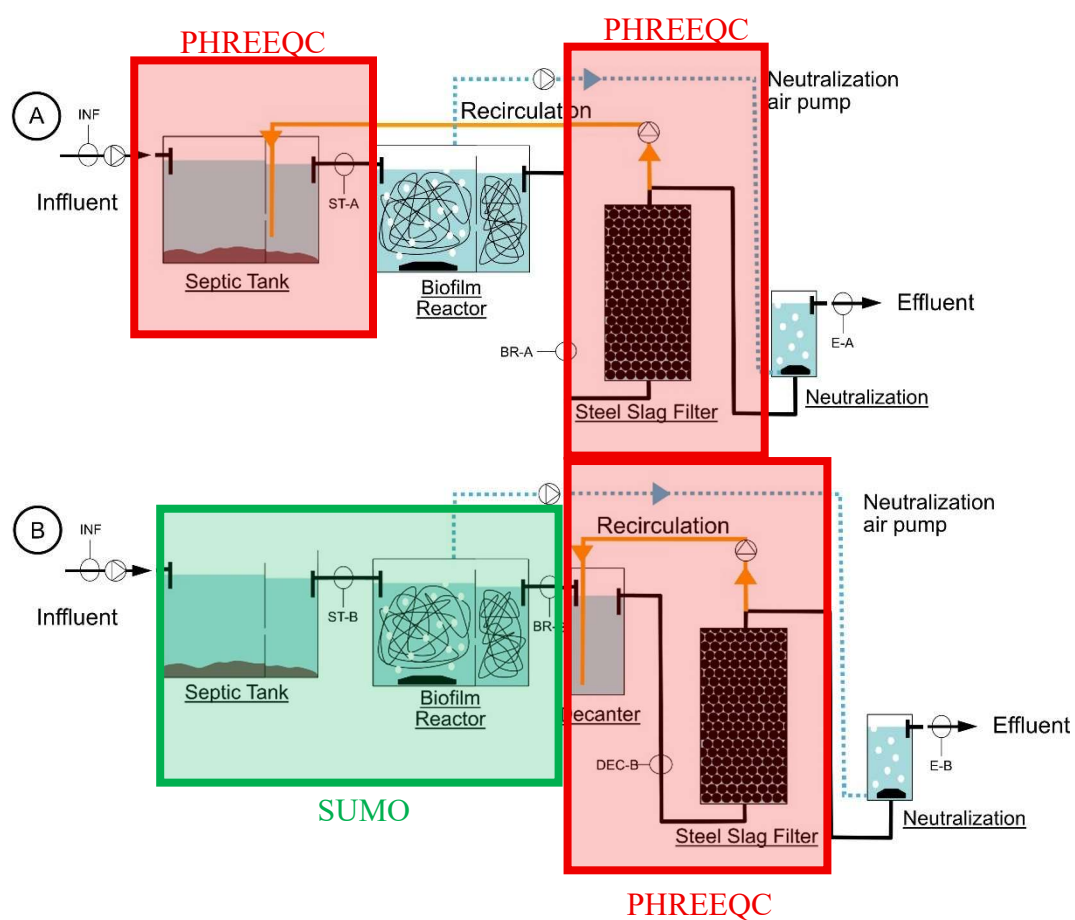


Figure A 1 Conceptual diagram of simulation approach applied in the biological settling tank and biofilm reactor in system B (SUMO), and septic tank A, settling tank and slag filters (PHREEQC)

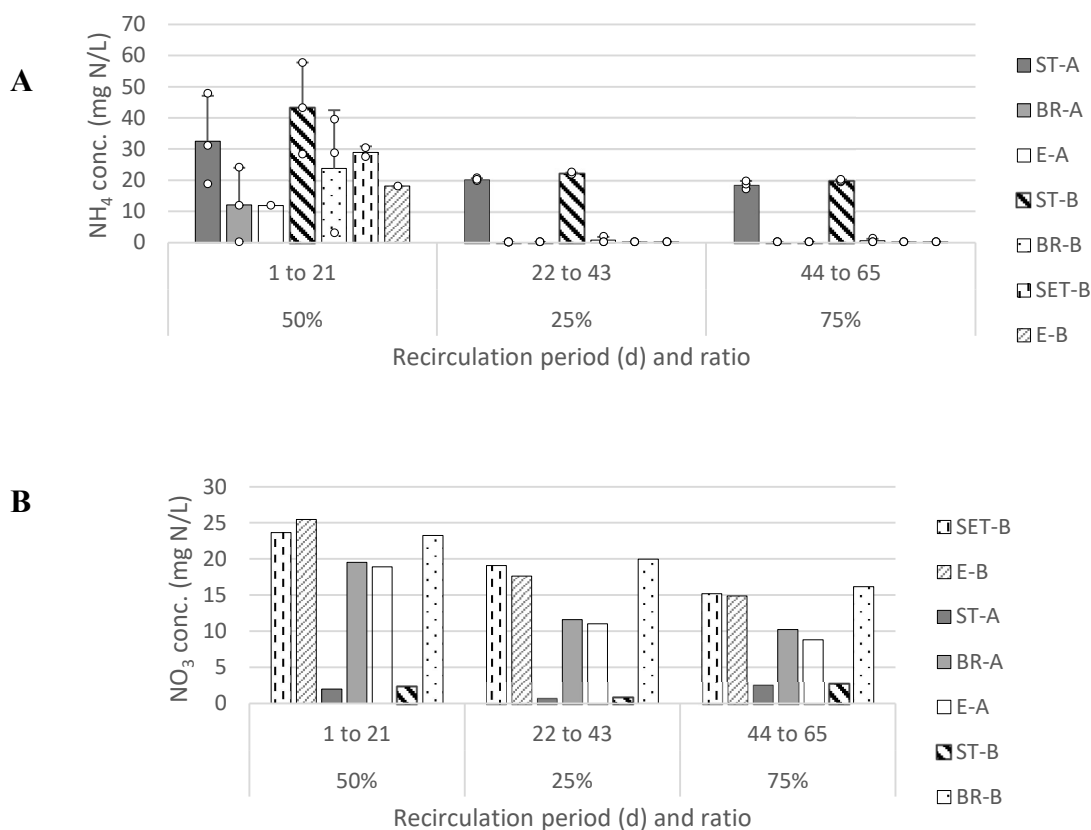


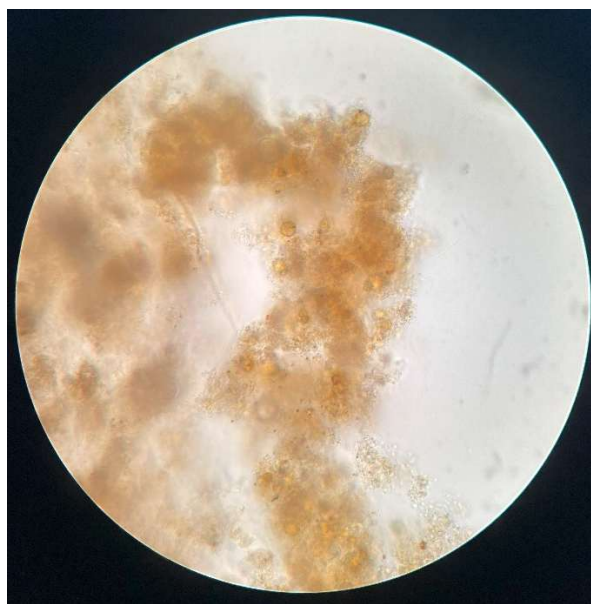
Figure A 2 Experimental results for NH_4 (a) and NO_3 (b) monitoring in bench scale units A and B.

Mixing model recirculation validation

In the bench-scale reactors, the second chamber of a septic tank was operated under 8 daily cycles and a 16.8 h HRT. The influent of this reservoir consisted of 10.0 mg P/L of o- PO_4 , 230 mg CaCO_3 /L of alkalinity, 38.0 mg/L of calcium and a pH of 7.5. The calculated carbonate alkalinity was assumed to be the predominant fraction. The pH 8.8 and the o- PO_4 concentration of about 2.8 mg P/L, similar to those measured in this experiment (pH 9.0 and ~ 3 mg P/L of o- PO_4), validates the model. Recirculation start-up tests were performed using the BR-B influent composition during the same exposure interval for each period of the project. The simulations were consistent with the laboratory results, demonstrating the robustness of PHREEQC for the scope of this study.

Annexe B – Microscopie des Biofilms soumis AUX ReCIRCULATIONS vers la fosse septique

Biofilms sans recirculation



Recirculation : 25 %

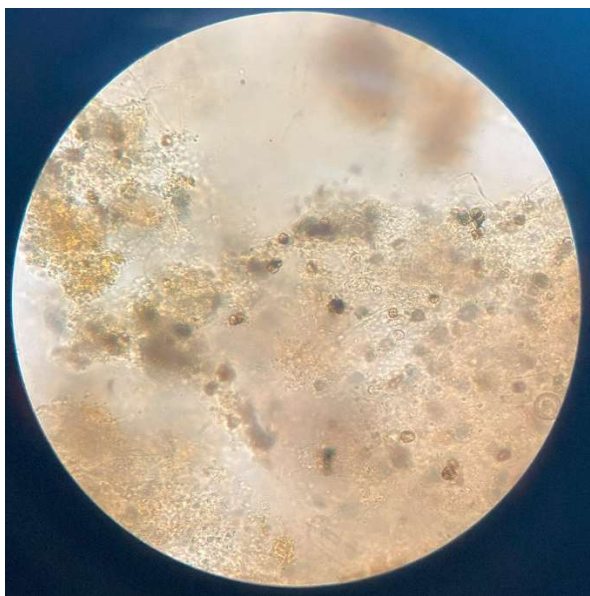
Figure B 1 Microscopie des biofilms et formation filamenteuse (sans échelle)



Recirculation : 50 %



Recirculation : 50 %



Recirculation : 75 %



Recirculation : 75 %

Figure B 1 Microscopie des biofilms et formation filamenteuse (sans échelle) (suite)

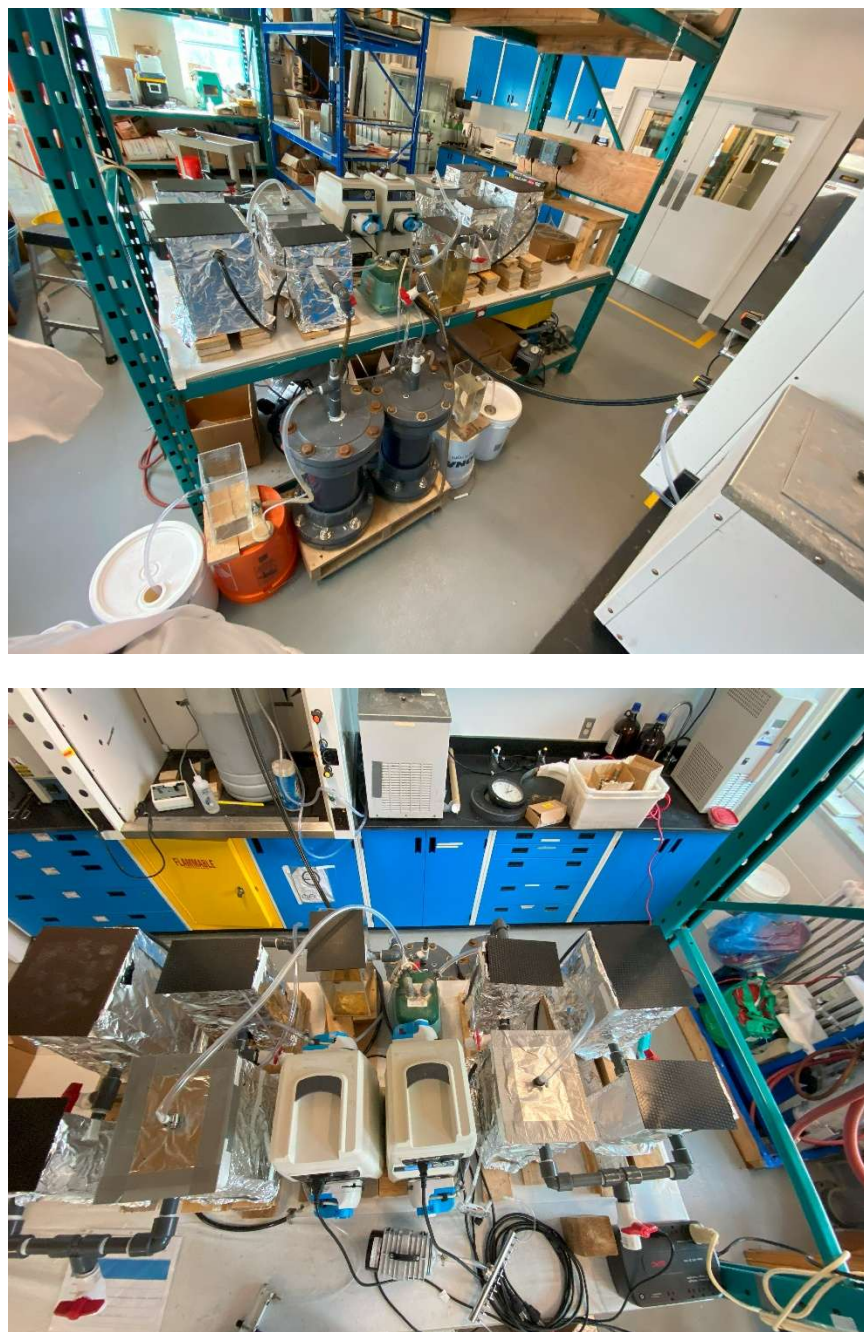


Figure B 2 Réacteurs pilotes (Chapitre 4)

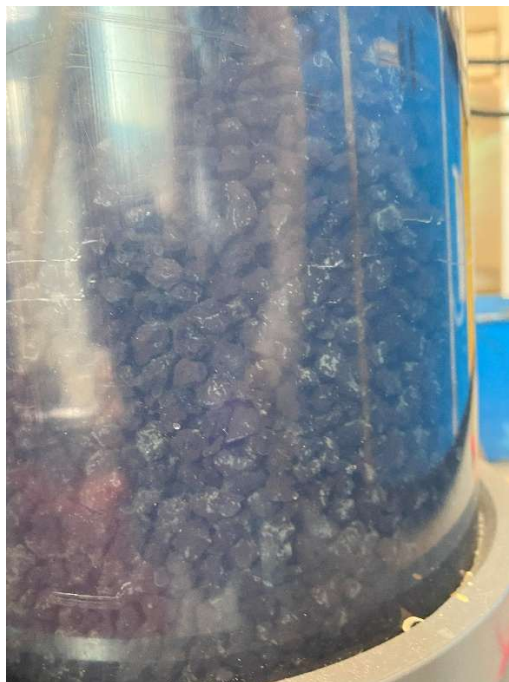


Figure B 3 Filtre à scories dans le 163e jour d'opération



Figure B 4 Routine d'analyses en laboratoire

Annexe C – Traitement tertiaire des eaux usées – Grandes Piles



Figure C 1 Fosse septique et réacteur à biofilms dans le conteneur convertit à laboratoire



Figure C 2 Traitement tertiaire : Décanteur, filtres à scories e neutralisation



Figure C 3 Scellement du couvercle du décanteur



Figure C 4 Filtrés à scories



Figure C 5 Isolement des bouchons de recirculation dans la tête de la station de pompage