NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI®

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION D'UN BIOPROCÉDÉ DE DÉNITRIFICATION D'UN SYTÈME AQUACOLE MARIN EN CIRCUIT FERMÉ AU BIODÔME DE MONTRÉAL

MARC-ANDRÉ LABELLE
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CIVIL)
AOÛT 2004

© Marc-André Labelle, 2004.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-97961-X
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-97961-X

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

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

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

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

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

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

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

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

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

OPTIMISATION D'UN BIOPROCÉDÉ DE DÉNITRIFICATION
D'UN SYTÈME AQUACOLE MARIN EN CIRCUIT FERMÉ
AU BIODÔME DE MONTRÉAL

présenté par : LABELLE Marc-André

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. STUART Paul, Ph.D., président

M. COMEAU Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. PERRIER Michel, Ph.D., membre

DÉDICACE

Ce mémoire est dédicacé à Clara, Antoine et Caroline, mes trois amours.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes proches qui m'ont fidèlement supporté et encouragé tout au long de mes études et sans qui je n'aurais jamais eu le courage ni les moyens de mener à terme ce projet. Je tiens aussi à remercier M. Yves Comeau, qui m'a donné sa confiance lors de mon entrée dans le monde de la recherche et grâce à qui j'ai eu l'occasion de réaliser ce beau projet, M. Serge Parent, pour ces nombreux conseils aux cotés de la machine à café du Kilimandjaro, et M. Denis Bouchard, sans qui j'en serais encore à diluer le contenu de sachets en aluminium dans mes échantillons. Terminer ce mémoire a été pour moi comme de fermer la dernière page d'un long livre plein de rebondissements, et la confirmation que le génie me va mieux que la poésie.

RÉSUMÉ

L'accumulation des nitrates dans les systèmes d'aquarium en circuit fermé où les changements d'eau sont problématiques et coûteux pose des problèmes de toxicité chronique pour la vie marine et principalement pour les invertébrés. Une filière de dénitrification a été installée au Biodôme de Montréal en 1998 afin de réduire la concentration de nitrates accumulés suite à 4 ans d'opération, dans un mésocosme en circuit fermé de 3,25 millions de litres d'eau de mer nommé Saint-Laurent Marin (SLM). La filière installée n'a jamais atteint les performances spécifiées par le fabricant dû à des problèmes d'opération et de configuration hydraulique.

La présente étude a été réalisée à l'aide d'un banc d'essai à échelle pilote construit au Biodôme et visait à étudier la dénitrification de l'eau de mer avec du méthanol comme source de carbone. Le bioréacteur pilote à lit mobile (*moving bed biofilm reactor*, MBBR) employé pour la dénitrification a été configuré de façon à éliminer les zones mortes de mélange et permettre un nettoyage continu des supports bactériens afin de limiter l'épaisseur du biofilm et la sulfato-réduction.

L'étude de la dénitrification en chemostat et à différents ratios carbone-azote (C/N) a permis d'observer que la biomasse hétérotrophe indigène à l'eau de mer consommait 3,6 g DCO pour chaque g de nitrates enlevé. Sur des périodes de 21 jours, à des ratios C/N de 4,2 et 4,3 g DCO g NO_3-N^{-1}, il a été possible de réduire la concentration en nitrates de 53 à 1,7 mg N l^{-1} et d'obtenir un taux de dénitrification maximal de 17,7 g N m^{-2} d^{-1}. Bien qu'un rendement cellulaire de moitié de celui évalué par la stoechiométrie ait été observé, l'accumulation d'écumes à la surface du MBBR en chemostat demeurait problématique.

Une seconde série d'essais, réalisés en alimentation par cuvées, a permis de corriger le problème d'écumes et de confirmer l'efficacité de ce mode d'alimentation pour la dénitrification en eau de mer. Les trois réacteurs biologiques séquentiels utilisés pour la dénitrification en présence d'une concentration de substrat non limitante ont permis d'observer que les supports bactériens colonisés en présence d'oligo-éléments au cours des essais en chemostat possédaient une capacité de dénitrification supérieure aux supports colonisés avec du méthanol seulement, avec des taux de dénitrification maximums de 9,9 et 6,4 g N m^{-2} d^{-1}, respectivement.

Le contrôle en temps réel de la durée des cycles de réaction des cuvées, sur détection du *nitrate knee*, a été réalisé avec des concentrations de nitrates en fin de cuvée d'environ 10 mg N l^{-1}. Ce mode de contrôle permet d'optimiser la durée des cuvées tout en limitant la possibilité de sulfato-réduction dans les couches profondes du biofilm.

Enfin, un modèle numérique du procédé, validé à l'aide des résultats des essais, a permis d'effectuer des scénarios de traitement à pleine échelle. Ces scénarios ont permis d'évaluer à environ 30 à 40 mg N l^{-1} la concentration à l'équilibre de nitrates dans le mésocosme du SLM, une fois la filière de dénitrification à pleine échelle optimisée.

ABSTRACT

Nitrate accumulation in closed systems where water changes is challenging and expensive can cause toxicity problems to marine life. At the Montreal Biodome, a denitrification unit was installed in 1998 in a 3,25 million litres closed circuit seawater mesocosm (Saint-Laurent Marin, SLM) but never reached its expected performance because of hydraulic and operational problems.

To study seawater denitrification at the Biodome, a pilot scale moving bed biofilm reactor (MBBR) was installed in the mesocosm. It was designed to limit dead mixing zones and biofilm thickness, and to prevent sulfate reduction.

The performance of the MBBR for seawater denitrification was investigated at various C/N ratios, using continuous influent flow and methanol as a carbon source. Methanol consumption corresponded with stoichiometric values with an average of 3.6 g COD consumed per g of nitrate. Nitrate reduction from 53 to as low as 1.7 mg l^{-1} and a maximum denitrification rate of 17.7 g N m^{-2} d^{-1} were achieved at an applied C/N ratio of 4.2 to 4.3 g COD g NO_3-N^{-1}. Although the observed cellular yield was only half of the stoichiometric values, sludge accumulation on the surface of the MBBR was still a concern with a continuous influent flow.

The use of the pilot reactors as sequencing batch reactors (SBR) solved the sludge accumulation problem. Experiments with the SBRs showed that the biomass that grew in the previous experiment under various applied C/N ratio and with trace element addition had a better denitrification capacity than the biomass that grew without trace element, with denitrification rates of 9.9 and 6.4 g N m^{-2} d^{-1}, respectively.

Real-time control of the SBRs was also achieved with the software detection of the nitrate knee, a bending point in the oxidation-reduction potential trend. Controlling the batch duration with this method was effective at preventing sulfate reduction from occurring as the nitrate knee occurred at a residual nitrate concentration of about 10 mg N l^{-1}.

Finally, a numerical model was validated with the experimental results. The model was used to predict that after optimizing the full scale denitrification unit, the nitrate concentration in the SLM would be maintained at 30 to 40 mg N l^{-1}.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT viii

TABLE DES MATIÈRES x

LISTE DES TABLEAUX xiv

LISTE DES FIGURES xvi

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xix

LISTE DES ANNEXES xxi

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Le Saint-Laurent Marin 1

1.2 Historique du projet et Problématique 2

1.2.1 Accumulation des nitrates 2

1.2.2 Améliorations au système 4

1.2.3 Problèmes persistants 6

1.3 Hypothèses de recherche 7

1.4 Organisation du mémoire 7

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 9

2.1 Systèmes en circuits fermés 9

2.2 Dénitrification 9

2.2.1 Procédés physico-chimiques 10

2.2.2 Dénitrification biologique 10

2.2.3 Lits mobiles 13

2.3 Dénitrification d'eaux salées 13
2.4 La production d'oxyde nitreux 16
2.5 Contrôle des RBS 17
2.6 Contraintes dues au milieu récepteur 19
CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE RECHERCHE ET MÉTHODOLOGIE 20
3.1 Objectifs de recherche 20
3.2 Stoechiométrie 21
3.3 Eau de mer 23
3.4 Description du banc d'essai 25
3.4.1 Les réacteurs 25
3.4.2 Instrumentation 28
3.5 Méthodologie 30
3.5.1 Essai de traçage à la fluorescéine 30
3.5.1.1 Méthodologie de l'essai de traçage 30
3.5.1.2 Efficacité de mélange 32
3.5.1.3 Validité de l'essai 33
3.5.2 Détermination du taux de transfert d'oxygène 34
3.5.2.1 Méthodologie de la détermination de k_La 34
3.5.2.2 Mesure du k_La 35
3.5.2.3 Variation de la solubilité 36
3.5.3 Essais en chemostat 36
3.5.3.1 Mesure du rendement cellulaire 37
3.5.3.2 Bilan de masse 38
3.5.4 Essais en cuvées 40
3.5.5 Analyses de laboratoire 41
3.5.6 Modélisation 42

CHAPITRE 4 EFFECT OF THE C/N RATIO ON SEAWATER DENITRIFICATION 44

4.1 Introduction 46

4.1.1 Nitrate accumulation 46

4.1.2 MBBR 46

4.1.3 Effects of sulphate reduction 47

4.1.4 Residual substrate in the effluent 48

4.1.5 Objectives 48

4.2 Materials and methods 48

4.21. Seawater 48

4.2.2 Pilot scale 49

4.2.3 Calculations and stoichiometry 51

4.2.4 Analytical methods 52

4.3 Results and discussion 52

4.3.1 Deoxygenation 52

4.3.2 Submerged MBBR performance 53

4.3.3 Process control by methanol addition 56

4.3.4 Biofilm thickness 58

4.3.5 Sulfate reduction 59

4.4 Conclusions 60

4.5 References 61

CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES 65

5.1 Caractérisation des bioréacteurs 65

5.1.1 Résultats de l'essai de traçage à la fluorescéine 65

5.1.2 Résultats de l'essai de détermination du k_La 66

5.2 Essais en chemostat 68

5.2.1 Désoxygénation 69

5.2.2 Production d'alcalinité par la dénitrification 71

5.2.3 Rendement cellulaire 73
5.2.4 Bilan de masse 74
5.3 Essais en cuvées 76
5.3.1 Cuvées à durée fixe 77
5.3.1.1 Taux de dénitrification 79
5.3.1.2 Suivi des paramètres au cours des cuvées 82
5.3.2 Contrôles des cuvées en temps réel 84
5.4 Modélisation avec GPS-X 87
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE INTÉGRÉE 90
6.1 Efficacité énergétique de la biomasse 90
6.2 Taux de dénitrification 92
6.3 Avantages et désavantages des alimentations en chemostat et séquentielle 94
6.3.1 Alimentation en chemostat 95
6.3.2 Alimentation en cuvées 96
6.4 Améliorations au système à pleine échelle 97
6.4.1 Configuration actuelle conservée 98
6.4.1.1 Désoxygénation 98
6.4.1.2 Dénitrificateur 100
6.4.2 Configuration modifiée en RBS 101
6.5 Prévisions de l'évolution des nitrates 101
6.6 Contribution scientifique originale 103
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 104
BIBLIOGRAPHIE 106
ANNEXES 123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Demi-réactions inorganiques d'accepteur d'électrons et leurs énergie de Gibb's correspondantes, à pH = 7.0 et sur la base d'un électron équivalent 12

Tableau 3-1 : Coefficients stoechiométriques théoriques avec le méthanol comme donneur d'électrons 22

Tableau 3-2 : Propriétés de l'affluent pour la période d'essai en chemostat 24

Tableau 3-3 : Fréquences d'échantillonnage au cours de l'essai de traçage 32

Tableau 3-4 : Paramètres utilisés pour effectuer les bilans de masse 39

Tableau 4-1 : Seawater and deoxygenated water properties 49

Tableau 4-2 : Experimental conditions and results for periods A to G 55

Tableau 4-3 : Maximum specific denitrification rates (r_{DN}) as a function of the carrier effective surface area in MBBRs 56

Tableau 5-1 : Propriétés de l'eau désoxygénée 70

Tableau 5-2 : Combinaison de valeurs permettant d'obtenir un $f_s = 0{,}14$ 74

Tableau 5-3 : Pourcentage des masses recouvrées au cours des bilans de masse 75

Tableau 5-4 : Proportions d'azote et de phosphore dans les boues générées par le procédé 76

Tableau 5-5 : Exemple d'un fichier utilisé pour valider le test de détection du *nitrate knee* à l'aide des équations générées 86

Tableau 5-6 : Différence entre les concentration de nitrates (mg N l^{-1}) obtenues de la simulation et celles obtenues en laboratoire au cours de la période des essais en chemostat 89

Tableau 6-1 : Conditions d'opération favorables lors des essais en chemostat 98

Tableau 6-2 : Conditions d'opération favorables lors des essais en cuvée 98

Tableau 6-3 : Concentration de nitrates à l'équilibre prévues par le modèle suite à l'optimisation de la filière de dénitrification en chemostat, selon différents scénarios de traitement..... 102

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Chaîne de traitement principale du SLM : MP, bassin principal; OT, tour d'ozone; RSF, filtres à sable à haut débit; TF, lit percolant de nitrification; IP, bassin d'isolation; R, réservoirs de stockage 2
Figure 1-2 : Évolution de la concentration en nitrates du SLM de 1992 à 2003. 3
Figure 2-1 : Profils de concentration du substrat dans un biofilm idéalisé. 15
Figure 2-2 : Exemple d'un profil du rédox représentant un *nitrate knee* 18
Figure 3-1 : Emplacement de la filière de dénitrification sur la chaîne de traitement principale du SLM 24
Figure 3-2 : Diagramme d'écoulement des bioréacteurs. 26
Figure 3-3 : Vue 3-D et photo d'un bioréacteur pilote 27
Figure 3-4 : Configuration des bioréacteurs en série pour les essais en chemostat. ... 28
Figure 3-5 : Photo du banc d'essai et des panneaux de contrôle 29
Figure 3-6 : Distribution du CO_2, des carbonates et des bicarbonates à 15°C et pour une salinité de 35 g l^{-1}. 40
Figure 3-7 : Disposition des objets pour la modélisation dans GPS-X. 43
Figure 4-1 : Schematic diagram of experimental setup: Two CFSTR in series for deoxygenation and denitrification, respectively. 50
Figure 4-2 : Evolution of the effluent NO_{2+3} and NO_2 concentrations and of the denitrification rates. 54
Figure 4-3 : Average denitrification rates and treatment efficiencies observed as a function of the applied C/N ratios. 57
Figure 4.4 : Residual methanol in the effluent as a function of the applied C/N ratio, at steady-state and for a given volumetric loading rate. 57
Figure 4-5 : Pictures of carriers taken on day 178 (period G) showing attachment surface and biofilm thickness after 136 days of experimentation. 58

Figure 5-1 : Courbes C expérimentales et théoriques et TRH correspondants lors de l'essai de traçage à la fluorescéine. 66
Figure 5-2 : Évolution de l'oxygène dissous et de la température au cours de l'essai de détermination du taux de transfert d'oxygène. 67
Figure 5-3 : Droite obtenue expérimentalement et dont la pente représente le k_La. ... 68
Figure 5-4 : Production d'alcalinité par la dénitrification. 72
Figure 5-5 : Observation d'une baisse du pH associée à une accumulation temporaire des nitrites et survenue simultanément à une production d'alcalinité. 73
Figure 5-6 : Évolution des paramètres en acquisition au cours de 11 cuvées à durée fixe 78
Figure 5-7 : Évolution de l'oxygène dissous, du pH et du potentiel rédox au cours de 4 cuvées à durée fixe 78
Figure 5-8 : Évolution des taux de dénitrification en alimentation en RBS. 80
Figure 5-9 : Évolution typique du pH, du potentiel rédox et des concentrations d'oxygène dissous, de nitrites et de nitrates au cours d'une cuvée. 82
Figure 5-10 : Évolution du pH et des concentrations d'oxygène dissous, de nitrites et de nitrates au cours d'une cuvée 83
Figure 5-11 : Équations du 3ème ordre générées à partir de mesures discrètes de potentiel rédox au cours de cuvées où le nitrate knee est survenu 85
Figure 5-12 : Évolution des paramètres en acquisition au cours de 2 cuvées consécutives contrôlées en temps réel par le profil de la courbe du potentiel rédox, sur détection du nitrate knee 87
Figure 5-13 : Contrôles utilisés pour calibrer le modèle. 88
Figure 5-14 : Comparaison entre les résultats de la simulation (ligne pleine) et les résultats expérimentaux des essais en chemostat (losanges et triangles). 89
Figure 6-1 : Comparaison des taux de dénitrification spécifiques à la quantité de biomasse obtenues à ceux reportés dans la littérature. 92

Figure 6-2 : Comparaison des taux de dénitrification volumétriques obtenues à ceux reportés dans la littérature..... 93
Figure 6-3 : Comparaison des taux de dénitrification surfaciques (hachuré = surface efficace) obtenues à ceux reportés dans la littérature. 93

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a = Superficie de l'interface gaz-liquide (L^2L^{-3})

b' = Taux de détachement de la biomasse (L^3T^{-1})

C_0 = est la concentration initiale de traceur injectée (ML^{-3})

C* = Oxygène dissous à saturation (ML^{-3})

CIT = Carbone inorganique total (ML^{-3})

C_L = Oxygène dissous dans le liquide (ML^{-3})

COD = Carbone organique dissous (ML^{-3})

COD = *Chemical Oxygen Demand* (ML^{-3})

C(t) = est la concentration de traceur à l'effluent au temps t (ML^{-3})

DCO = Demande chimique en oxygène (ML^{-3})

DOC = *Dissolved Organic Carbon* (ML^{-3})

f_d = Fraction biodégradable de la biomasse

f_e = Fraction du donneur d'électron servant fournir l'énergie de réaction

f_s = Fraction du donneur d'électron servant à la synthèse cellulaire

k = Taux spécifique maximal d'utilisation du substrat ($MM^{-1}T^{-1}$)

k_d = Coefficient de respiration endogène (T^{-1})

k_L = Coefficient de transfert d'oxygène (LT^{-1})

K_{NOA} = Coefficient de demi-saturation des nitrates (ML^{-3})

K_{NOI} = Coefficient de demi-saturation des nitrites (ML^{-3})

K_s = Constante de demi saturation du substrat limitant (ML^{-3})

L_f = Épaisseur moyenne du biofilm (L)

MBBR = *Moving Bed Biofilm Reactor*

NO_{2+3} = Nitrites et de nitrates (ML^{-3})

Q = Débit d'affluent (L^3T^{-1})

RBS=Réacteur biologique séquentiel

r_{DN} = Taux de dénitrification ($ML^{-2}T^{-1}$ ou $ML^{-3}T^{-1}$ ou $MM^{-1}T^{-1}$)

S = Substrat limitant dans le liquide (ML^{-3})

SBR = *Sequencing Batch Reactor*

S_f = Concentration moyenne du substrat dans le biofilm (ML^{-3})

SLM = Écosystème du Saint-Laurent Marin

t = Temps (T)

TRB = Temps de rétention des boues (T)

TRB_{moy} = Temps de rétention des boues du biofilm (T)

V = Volume du réacteur (L^3)

X_f = Densité du biofilm ou concentration de biomasse active (ML^{-3})

Y = Rendement cellulaire de la biomasse (MM^{-1})

z = Profondeur du biofilm depuis sa surface (L)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : SCHÉMA 3-D DU BIORÉACTEUR ..... (CD en pièce jointe)
ANNEXE B : CONTRÔLE DES BIORÉACTEURS ..... (CD en pièce jointe)
ANNEXE C : ESSAIS EN CHEMOSTAT ..... (CD en pièce jointe)
ANNEXE D : ESSAI DE TRAÇAGE 124
ANNEXE E : DÉTERMINATION DU k_La 126
ANNEXE F : BILANS DE MASSE 128
ANNEXE G : ESSAIS EN CUVÉES..... (CD en pièce jointe)
ANNEXE H : MODÉLISATION NUMÉRIQUE ..... (CD en pièce jointe)
ANNEXE I : EFFETS DES PROBLÈMES D'OPÉRATION 132

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Le Saint-Laurent Marin

Le Saint-Laurent Marin (SLM) du Biodôme de Montréal est une reproduction d'un écosystème incluant un mésocosme marin en circuit fermé et contenant un total de 3,25 millions de litres d'eau. L'eau de mer est fabriquée sur place à l'aide d'un mélange de sels vendu commercialement et dont la proportion est identique à celle des océans. La température de l'eau du bassin principal du SLM est maintenue à environ 10°C tout au long de l'année. Des filtres à sable à haut débit assurent l'enlèvement des matières en suspension. Le système de traitement d'eau du SLM est aussi composé d'un lit bactérien percolant pour l'oxydation de la matière organique et la nitrification de l'ammoniaque (NH_4^+), et d'une tour d'ozonation. Le lit percolant prévient l'accumulation d'ammoniaque au sein du système en circuit fermé, ce composé étant très toxique pour la vie marine, même à faible concentration. Le système d'ozonation fonctionne à un débit d'environ 10% de celui du système de filtration du bassin principal. Un schéma de la chaîne de traitement principale du SLM est présenté à la Figure 1-1.

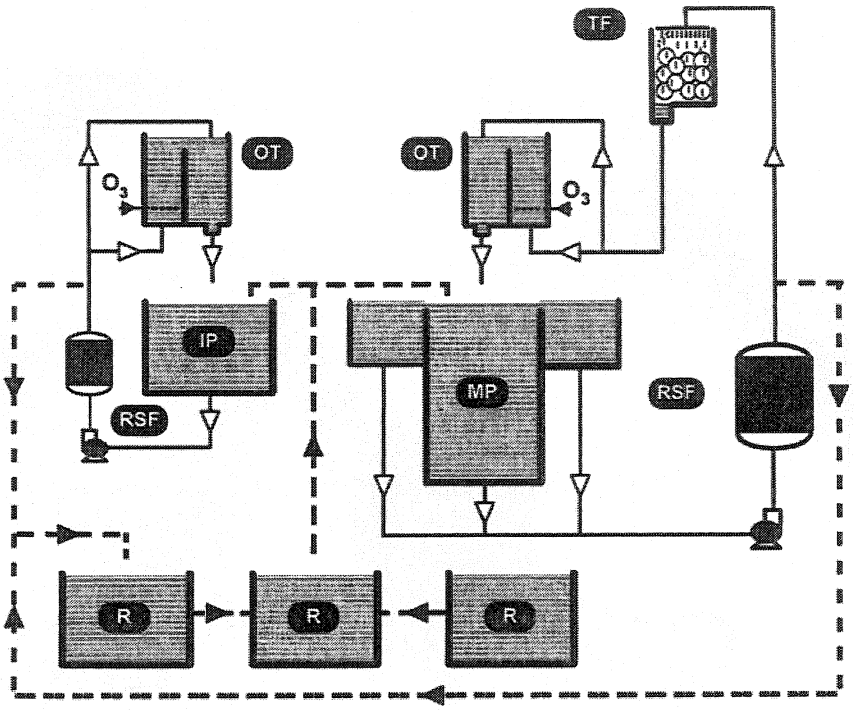


Figure 1-1 : Chaîne de traitement principale du SLM : MP, bassin principal; OT, tour d'ozone; RSF, filtres à sable à haut débit; TF, lit percolant de nitrification; IP, bassin d'isolation; R, réservoirs de stockage (adapté de Parent et Morin, 2000).

1.2 Historique du projet et Problématique

1.2.1 Accumulation des nitrates

Le SLM a été mis en eau au cours de l'an 1992 et son système de traitement d'eau s'est dès lors révélé très performant. L'élimination de la pollution organique par les filtres à sable et l'oxydation de l'azote inorganique sous forme d'ammoniaque en nitrates par le lit percolant de nitrification étaient efficaces. Cependant, l'azote inorganique sous forme de nitrate s'est accumulée dans le système fermé pour atteindre après quelques mois d'opération seulement le seuil de toxicité chronique pour la faune marine (principalement pour les invertébrés) d'environ 20 mg NO_3-N/L. La Figure 1-2 montre l'évolution de la concentration de nitrates de 1992 à 2003. On y

observe que la concentration de nitrates dans le bassin principal atteint après environ 4 ans d'opération un seuil maximal de 185 mg NO_3-N/L, correspondant à une masse totale de NO_3^- dans le système de plus de 2500 kg.



Figure 1-2 : Évolution de la concentration en nitrates du SLM de 1992 à 2003.

Le problème d'accumulation des nitrates au Biodôme de Montréal est largement comparable à celui d'autres grands aquariums publics. Cependant sa situation géographique, loin de toute source d'eau salée, oblige la reconstitution de l'eau salée à partir de sels vendus commercialement, une opération coûteuse. De plus, son apport en déchets majorée par la présence de nombreux oiseaux dans l'écosystème augmente la difficulté de maintenir une faible concentration de nitrates et occasionne des changements d'eau plus fréquents.

1.2.2 Améliorations au système

Face à ce problème d'accumulation de nitrates à des concentrations toxiques dans le système en circuit fermé, deux initiatives permettant d'en limiter la concentration ont été entreprises.

Dans un premier temps, en 1996, suite à la réalisation d'un bilan de masse détaillé sur l'azote (N) dans l'écosystème, les volumes annuels de renouvellement d'eau dans le bassin sont passés de 9% à 16% et une espèce d'oiseau contribuant particulièrement à l'apport en N au système via l'excrétion de guano a été retirée du SLM (Parent et Morin, 2000). Ces premières mesures ont permis le maintien de la concentration en nitrates du système de 1996 à 1998, sans toutefois l'abaisser sous le seuil désiré de 20 mg l^{-1} (Figure 1-2).

Dans un deuxième temps, la firme californienne Ecomat a été mandatée pour concevoir une filière de dénitrification biologique, qui a été ajoutée à la chaîne de traitement en 1998. Le but de cette filière était de réduire le volume des changements d'eau et d'abaisser et maintenir la concentration en nitrates sous le seuil de toxicité, afin d'éventuellement réincorporer une plus grande population animale dans le mésocosme.

La filière de dénitrification est composée de deux réacteurs biologiques, d'un écumeur de protéines et d'un bassin de transfert, branchés en série. Le premier bioréacteur a été conçu pour la désoxygénation et le second pour la dénitrification. Ces deux bioréacteurs sont, respectivement, un lit bactérien submergé à écoulement piston et un bioréacteur à lit mobile. L'affluent de la filière de dénitrification est prélevé sur la conduite commune d'eau filtrée. Du méthanol est ajouté comme source de carbone pour la biomasse. Il est dosé individuellement vers chacun des réacteurs par des pompes doseuses à diaphragme. Enfin, l'écumeur de protéines sépare les boues de

l'eau dénitrifiée et le bassin de transfert assure le retour de l'eau en amont des filtres à sable.

La mise en route de la filière de dénitrification a été effectuée par Isabel Sauvé en 1998 (Sauvé, 2000). Ses recherches visaient principalement à caractériser et déterminer les capacités de la nouvelle filière de dénitrification. Elle concluait en l'an 2000 que les bioréacteurs ne donnaient pas le rendement suggéré par le fabricant et que le choix initial de supports bactériens pour l'unité de dénitrification n'était pas approprié. Aussi des difficultés à corréler les performances des réacteurs avec les dosages de méthanol occasionnaient un disfonctionnement de ces deux unités de traitement.

Parmi les problèmes recensés,

- le bioréacteur de désoxygénation, censé enlever l'oxygène dissous seulement, participait plus activement à la dénitrification que le dénitrificateur,
- la concentration d'oxygène dissous à l'effluent du réacteur de désaération demeurait supérieure à la valeur visée de 1 mg O_2 l^{-1},
- la valeur de conception du taux de dénitrification spécifiée par le fabriquant était de 1 kg N d^{-1}, alors que le maximum atteint au cours de la mise en route a été de 0,1 kg N d^{-1} (0,4 kg N d^{-1} pour la filière au complet),
- les dés de cellulose utilisés comme supports bactériens étant friables et compressibles, ils occasionnaient de nombreux problèmes d'opération et se coinçaient dans les grilles de retenue, augmentant la perte de charge à travers celles-ci.

Suite à l'identification de ces problèmes et à un bris du réacteur occasionné par une forte perte de charge à travers une des grilles colmatée du dénitrificateur, plusieurs modifications ont été effectuées en 1999. Les dés de cellulose employés comme supports bactériens ont été remplacés par des supports en polyéthylène

incompressibles et ne pouvant donc pas colmater les grilles du réacteur. Aussi, le système d'agitation original constitué d'une hélice a été remplacé par un système constitué de 3 éducteurs et de 4 ports d'injection tangentielle. Enfin, les points d'injection du méthanol ont été déplacés afin d'en assurer un meilleur mélange au sein des bioréacteurs.

Aussi afin de pallier la faible performance de la filière de dénitrification, un projet de maîtrise a permis d'étudier l'effet d'ajout d'éléments traces au système afin d'accroître la performance de la biomasse dénitrifiante. Les taux de dénitrification de la filière augmentèrent significativement suite à l'ajout de cuivre, de manganèse et de fer (Labbé et al., 2003b).

1.2.3 Problèmes persistants

Les modifications apportées à la filière de dénitrification et l'ajout d'éléments traces ont amélioré la situation en facilitant son opération et en augmentant le taux global de dénitrification. Toutefois, les performances de la filière n'ont jamais atteint les valeurs de conception et plusieurs problèmes persistaient toujours au début du présent projet, dont principalement:

- Les garnissages de plastique du bioréacteur de dénitrification étaient complètement colmatés en leurs centre, ce qui diminuait de façon considérable la surface d'échange disponible (surface spécifique efficace),
- La présence de zones mortes dans le deuxième réacteur favorisait la flottation et la sédimentation d'une grande proportion des garnissages,
- La dénitrification se produisait surtout au niveau du bioréacteur de désoxygénation et dans les conduites à l'effluent de la filière, et peu au niveau du réacteur prévu à cet effet,

- Les dosages de méthanol requis étaient trop élevés et ne semblaient pas influencer directement les performances respectives des réacteurs,
- La concentration d'oxygène dissous à l'effluent du premier réacteur demeurait trop élevée.

1.3 Hypothèse de recherche

Le présent projet avait pour hypothèse de recherche que l'opération stable et contrôlée d'un bioprocédé de dénitrification de l'eau de mer, avec du méthanol comme source de carbone et avec une biomasse attachée et acclimatée, est réalisable et obéit aux mêmes lois qu'en eau douce. Aussi, il était assumé qu'en minimisant les problèmes d'hydrodynamique et de colmatage des supports bactériens, et qu'en contrôlant le procédé de façon adéquate, soit par le dosage limitant de la source de carbone, soit en limitant les temps de réaction, il est possible d'obtenir des taux de dénitrification comparables à ceux obtenus en eau douce, tout en limitant la réaction de sulfato-réduction dans les couches profondes du biofilm.

1.4 Organisation du mémoire

Le présent mémoire est divisé en 7 chapitres. Une revue de la littérature est présenté au chapitre 2 et vise à synthétiser les connaissances scientifiques nécessaires à la compréhension des sujets et argumentations abordés tout au long de l'ouvrage.

Le chapitre 3 décrit les objectifs de recherche, les caractéristiques de l'eau salée à traiter et du banc d'essai ainsi que les hypothèses et la méthodologie employées au cours des essais.

L'effet du ratio carbone/azote (C/N) sur les taux de dénitrification et l'efficacité du procédé ainsi que la capacité à dénitrifier du procédé sans favoriser la sulfato-

réduction ont été l'objet d'un article soumis à la revue *Water Research*. Ce dernier est présenté intégralement au chapitre 4.

Les résultats obtenus qui n'ont pas été discutés dans le cadre de l'article du chapitre 4, sont présentés au chapitre 5. Notamment, en parallèle à l'étude présentée dans l'article et effectuée en chemostat, la caractérisation des réacteurs et la mesure de la production d'alcalinité et de la quantité de biomasse par la dénitrification ont été réalisés et sont présentées au section 5.1 et 5.2. Aussi, une étude de faisabilité de la dénitrification de l'eau salée par des RBS, notamment du contrôle des RBS en temps réel, et une simulation à l'aide du logiciel GPS-X ont été réalisés et font l'objet des sections 5.3 et 5.4, respectivement. Deux modes de contrôle des RBS ont été utilisés: avec une durée de cuvée fixe prédéterminée et par un contrôle de la durée des cuvées en temps réel. Ce dernier mode de contrôle consiste à déterminer la fin d'une cuvée par la détection d'un point d'inflexion dans la courbe du potentiel d'oxydoréduction (rédox) nommé *nitrate knee*. La modélisation du procédé par le logiciel GPS-X™ a été réalisée afin de valider certains paramètres cinétiques et coefficients stoechiométriques et de permettre une meilleure caractérisation du procédé.

Une discussion des résultats obtenus au cours des différents essais concernant les chapitres 4 et 5 est présentée au chapitre 6. Les performances obtenues, une comparaison des modes d'alimentation et différents scénarios de traitement y sont notamment discuté.

Le chapitre 7 conclut, sur la base de l'ensemble des résultas obtenus, sur l'impact de ce projet de recherche.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

La présente revue de littérature décrit la problématique de la dénitrification de l'eau salée dans les systèmes d'aquarium en circuits fermés et synthétise les connaissances nécessaires à la compréhension du présent ouvrage.

2.1 Systèmes en circuits fermés

L'accumulation des nitrates dans les systèmes d'aquariums et de pisciculture opérant en circuits fermés et dont les changements d'eau sont coûteux et/ou problématiques pose des problèmes de toxicité chronique pour la vie marine et principalement les invertébrés (Grguric et al., 2000b). Au Biodôme de Montréal, dans le Saint-Laurent Marin (SLM), un mésocosme contenant 3.25 millions de litres d'eau de mer reconstituée (28 g l^{-1}), le taux d'accumulation des nitrates dans le système a été estimé à 45 mg N l^{-1} an^{-1} au cours des quatre premières année d'opération, pour atteindre une concentration de 180 mg NO_3-N l^{-1} en 1998 (Parent et al., 2000). Un procédé de dénitrification biologique à lit mobile (MBBR) de 1,4 m^3 a été installé en 1998 mais n'a pas atteint les performances escomptées dû à des problèmes de configuration hydraulique, de flottation et de colmatage des supports bactériens, d'opération (Sauvé, 2000) et de carence en nutriments (Catalan-Sakairi et al., 1996, 1997 ; Matsumura et al., 1997 ; Labbé et al., 2003b).

2.2 Dénitrification

Les procédés de dénitrification peuvent être divisés en deux catégories, soit en procédés physico-chimiques et en procédés biologiques.

2.2.1 Procédés physico-chimiques

Le procédé physico-chimique le plus utilisé pour la dénitrification est la résine échangeuse d'ion (Shrimali et al., 2001). Ce procédé n'est cependant pas applicable aux eaux de mer puisqu'il n'existe pas de résine spécifique aux nitrates qui permette d'éviter les interférences avec les autres espèces ioniques. L'osmose inverse et l'électrodialyse sont aussi des procédés qui peuvent être employé pour enlever les nitrates mais leur coût prohibitif limite leur usage dans le traitement de grands volumes d'eaux (Schaetzel et al., 2004).

2.2.2 Dénitrification biologique

La dénitrification biologique s'effectue en milieu anoxie par des bactéries hétérotrophes (Payne, 1981 ; Zumft, 1997 ; Drysdale et al., 2001). L'anoxie est employée dans les contextes d'ingénierie pour décrire l'absence d'oxygène mais la présence de nitrates, bien que certains auteurs biologistes associent plutôt ces conditions à la suboxie, et réservent le terme anoxie à la présence de sulfato-réduction en l'absence de nitrates (Naqvi et al., 2000).

La dénitrification s'effectue en quatre étapes principales, soit la respiration des nitrates (NO_3^-), la respiration des nitrites (NO_2^-), la réduction de l'oxyde nitrique (NO) et la respiration du protoxyde d'azote (ou oxyde nitreux, N_2O) selon la séquence suivante (Zumft, 1997):

$$NO_3^- \Rightarrow NO_2^- \Rightarrow NO \Rightarrow N_2O \Rightarrow N_2 \qquad \text{(Éq. 2.1)}$$

Lorsque l'affluent à traiter ne contient pas suffisamment de matière organique rapidement biodégradable, nécessaire à la croissance bactérienne, une source de carbone externe doit être ajoutée au procédé (Aesoy et al., 1998 ; Aravinthan et al., 2001). Les sources de carbone les plus employées pour la dénitrification sont les substrats solubles déjà présents dans le fluide à traiter et le méthanol. Plusieurs études ont déjà démontré l'efficacité du méthanol comme source de carbone externe peu coûteuse pour la dénitrification (Aspegren et al., 1998 ; Welander et al., 1998). Cette source de carbone sert alors de donneur d'électrons (e^-) pour la respiration cellulaire alors que les nitrates et les différents intermédiaires de dénitrification remplacent l'oxygène comme accepteur d'électrons.

D'un point de vue énergétique, il est plus avantageux pour la cellule d'utiliser l'oxygène que les nitrates comme accepteur d'électrons, tel que l'indique le Tableau 2.1. L'utilisation des nitrates comme accepteurs d'électrons libère environ 10% moins d'énergie qu'avec l'oxygène, sur la base d'un e^- équivalent. Les sulfates suivent de loin comme accepteur d'électron et nécessitent un investissement d'énergie pour compléter la réaction qui les transforme en sulfures (Tableau 2-1). La présence d'oxygène inhibe donc fortement la réaction de dénitrification (Hagedorn-Olsen et al., 1994 ; Oh et al., 1999). Les équations stoechiométriques complètes (chapitre 3) pour la dénitrification, la respiration des nitrates en nitrites et des sulfates en sulfures, avec le méthanol comme source de carbone, peuvent être obtenues de la bioénergétique et en combinant les 3 demi-réactions ayant trait respectivement au donneur et à l'accepteur d'électrons et à la synthèse cellulaire (Rittmann et McCarty, 2001).

Tableau 2-1 : Demi-réactions inorganiques d'accepteur d'électrons et leurs énergie de Gibb's correspondantes, à pH = 7.0 et sur la base d'un électron équivalent (adapté de Rittmann et McCarty, 2001).

Composé réduit	Composé oxydé	Demi-réaction	$\Delta G^{0'}$ (kJ/é eq.)
Oxygène	Eau	$\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O$	-78.72
Nitrate	Azote	$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+ + e^- = \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	-72.20
Sulphate	Sulphure	$\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{19}{16}H^+ + e^- = \frac{1}{16}H_2S + \frac{1}{16}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	20.85

La biomasse cultivée dans les procédés de dénitrification peut être en suspension, comme dans le cas des procédés de boues activées et de réacteurs biologiques séquentiels (RBS), ou être attachée sur différents types de support bactérien fixes ou mobiles. La biomasse forme alors un biofilm sur la surface d'attachement des supports, qui doit être maximisée afin de favoriser les surfaces d'échange. Plusieurs études ont déjà démontré l'efficacité de la dénitrification par des procédés à biomasse attachée tels des lits filtrants (Chui et al., 2001 ; Oh et al., 2001), des lits fluidisés (Coelhoso et al., 1992 ; Green et al., 1994) et des lits mobiles (MBBR, *moving bed biofilm reactor*).

Des supports bactériens sont aussi parfois incorporés aux procédés de boues activées et de RBS qui sont habituellement des procédés à culture en suspension (Mace et Mata-Alvarez, 2002). Plusieurs procédés à biomasse attachée utilisés notamment pour la dénitrification sont brevetés dont Captor®, Linpor®, Kaldnes®, Ringlace®, BioMatrix®, Bio-2-Sludge®, Biocarbone®, Biofor®, F^3R® et Biostyr® (Metcalf & Eddy, 2003). Parmi ceux-ci, les seuls procédés à lit mobile sont le procédé Kaldnes® de la compagnie Norvégienne Kaldnes Miljøteknologi et le F^3R (réacteur à film fixe fluidisé) de la compagnie Hydroxyl.

2.2.3 Lits mobiles

Les MBBR utilisent principalement des supports bactériens de plastique de densité près de celle de l'affluent à traiter. Ce procédé a l'avantage de favoriser l'homogénéité des supports au sein du bioréacteur et une meilleure diffusion au sein du biofilm. Aussi, ce procédé n'est pas sujet aux pertes de charge rencontrées dans les différents types de lits et ne nécessite donc pas de nettoyage à contre courant. Les supports sont mis en circulation dans le bioréacteur à l'aide de différents systèmes de brassage. Selon que le procédé est aérobie ou anoxie, des systèmes d'entraînement d'air, des injecteurs (aussi des éjecteurs ou éducteurs) ou des agitateurs mécaniques sont employés pour le brassage (Odegaard et al., 1994 : Matsumura et al., 1997). Les MBBR ont étés utilisés avec succès à petite et grande échelle pour la dénitrification des eaux depuis le début des années 90 et le sujet est assez bien documenté (Rusten et al., 1992, 1994, 1995, 1996 et 2000 ; Odegaard et al., 1994 ; Pastorelli et al., 1997a, 1997b et 1999 ; Aspergren et al., 1998 ; Welander et al., 1998 et 2003 ; Maurer et al., 1999 et 2001 ; Andreottola, 2000a, 2000b et 2003 ; Jardin et al., 2000; Kramer et al., 2000 ; Brandt et al., 2002 ; Hanner et al., 2003;).

2.3 Dénitrification d'eaux salées

Peu d'études portant sur la dénitrification de l'eau de mer ont été réalisées à ce jour et particulièrement par des procédés à biofilm, bien qu'il soit admis depuis longtemps que l'eau salée recèle plusieurs organismes capables de dénitrifier (Payne, 1981). Ceci est probablement dû au fait que les volumes d'eau concernées par ce type de traitement sont plutôt marginaux.

La dénitrification biologique d'effluents salés a été le sujet d'études pour la régénération de résines échangeuses d'ions (Peyton et al., 2001), l'industrie de

transformation de fruits de mer (Intrasungkha et al., 1999 ; Soto et al., 2002), l'aquaculture et les aquariums opérant en circuit fermé (Jewell et al., 1990 ; Catalan-Sakairi et al., 1996 et 1997 ; Grguric et al., 1998; Menasveta et al., 2001 ;Park et al., 2001 ; Tal et al., 2003), les industries de finition du métal et de production d'explosifs et de fertilisants (Glass et al., 1997, 1998 et 1999 ; Matsumura et al., 1997) et les stations d'épuration dont le réseau subit des vidanges d'eau salée (Yu et al., 2002). De ces études portant sur la dénitrification biologiques d'eaux salées, seuls celles de Catalan-Sakairi, Park, Menasveta, Grguric et Tal ont été réalisées simultanément avec des biomasses attachées ou encapsulées, et en présence de concentrations significatives de sulfates.

Les sulfates présents dans l'eau de mer, à une concentration d'environ 2700 mg SO_4^{2-} l^{-1} pour une salinité de 35 g l^{-1}, complexifient la dénitrification par les procédés à biomasse attachée. Les phénomènes de diffusion inhérents à ces procédés favorisent la croissance de bactéries sulfato-réductrices dans les couches profondes du biofilm (Welander et al., 2003 ; Tal et al., 2003) ce qui fait en sorte qu'un résiduel de nitrate doit être conservé afin de pallier ce phénomène (Balderson et Sieburth, 1976). La réduction des sulfates a pour effets négatifs de consommer la source de carbone nécessaire à la dénitrification et de générer des sulfures toxiques (Leta et al., 2004). Ces derniers sont notamment inhibiteurs de la dernière étape de la dénitrification (Schonharting et al., 1998), qu'est l'oxydation de l'oxyde nitreux (N_2O, aussi appelé protoxyde d'azote) en azote gazeux (N_2).

Comme l'usage des nitrates comme accepteur d'électrons est plus efficace d'un point de vue énergétique pour la cellule, la sulfato-réduction ne s'effectuer que dans un milieu anaérobie, sans oxygène, ni nitrates ou nitrites. Les zones les plus propices à l'anaérobiose sont les zones mortes au sein du bioréacteur et les couches profondes des biofilms, où les nitrates présents dans le liquide diffusent plus lentement que la biomasse ne les consomme. Ce phénomène est illustré à la Figure 2-1 pour un biofilm

idéalisé par un biofilm de densité, de porosité et d'épaisseur uniformes. Le concept de biofilm idéal est souvent employé pour la modélisation et l'interprétation des phénomènes de diffusion inhérents aux procédés à biofilm (Wanner, 1995 ; Rittmann et McCarty, 2001), bien que plusieurs études démontrent que les structures de biofilm sont bien plus complexes. Parmi les principaux paramètres influençant la structure d'un biofilm on note le type, la concentration et le taux de charge des substrats (accepteur d'e^-, donneur d'e^- et nutriments), et l'attachement et le détachement du biofilm dû aux forces de cisaillement hydrodynamique (van Loosdrecht et al., 1995 ; Wijeyekoon et al., 2004).

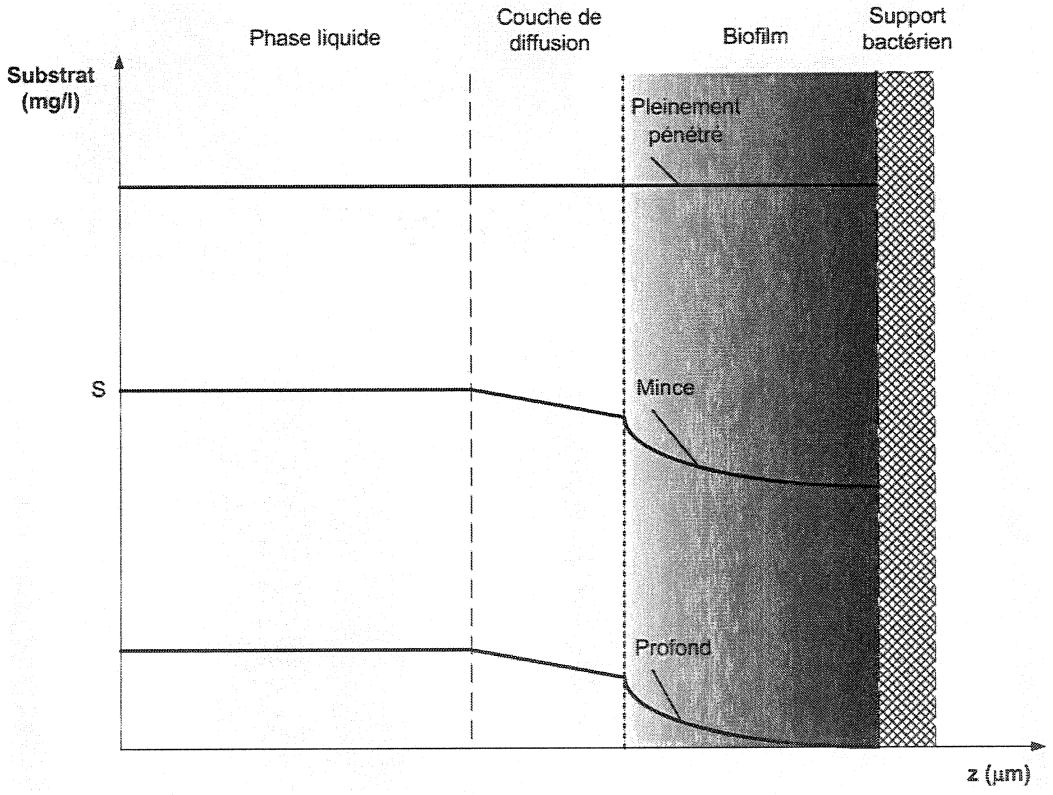


Figure 2-1 : Profils de concentration du substrat dans un biofilm idéalisé.

Le maintien d'un biofilm mince pour la dénitrification en eau de mer est primordial pour éviter la sulfato-réduction. Certaines études réalisées avec des supports bactériens cylindriques ont démontrées que le biofilm peut atteindre jusqu'à 5mm d'épaisseur dans les procédés à lits mobiles (Andreottola et al., 2002). Une combinaison d'un brassage efficace, éliminant la présence de zones mortes, d'un support bactérien de géométrie permettant un cisaillement hydrodynamique sur toutes les surfaces d'attachement et du maintient d'un résiduel de substrat, favorise l'obtention d'un biofilm mince.

2.4 La production d'oxyde nitreux

Le N_2O est un gaz qui possède un potentiel de gaz à effet de serre (*global warming potential*, GWP) de 200 à 300 fois plus élevé que celui du CO_2 (Greatorex et al., 2000 ; Kimochi et al., 1998). Les environnements marins naturels en anoxie et présentant de la sulfato-réduction, et le traitement des eaux usées sont tous deux associés à la production de N_2O (Kimochi et al., 1998 ; Naqvi et al., 2000). Les principales causes de production de N_2O sont la nitrification et la dénitrification (Bonin, 2002) dans de mauvaises conditions d'oxygène dissous (Kimochi et al., 1998 ; Park et al. 2001 ; Takaya et al., 2003). Aussi, la dénitrification en présence de sulfures en solution (Schonharting et al., 1998), d'un faible ratio C/N (Itokawa et al., 2001) et/ou d'une carence en éléments traces seraient responsables d'une production plus élevée de N_2O. Le cuivre notamment est un élément clef de la dénitrification puisque sa présence dans les bonnes proportions diminue la production d'oxyde nitreux, (Sorensen et al., 1980 ; Ito et al., 2001 ; Granger et al, 2003) et améliore les taux de dénitrification (Catalan-Sakairi et al. 1996 et 1997 ; Matsumura et al., 1997 ; Labbé et al., 2003b).

2.5 Contrôle des RBS

Les réacteurs biologiques séquentiels (RBS) sont des procédés à biomasse en suspension ou attachée (Cheng et al., 2001) efficaces pour la dénitrification (Pastorelli et al., 1997 et 1999 ; Glass et al., 1999 ; Intrasungkha et al., 1999 ; Oh et al., 1999 ; Helness et al., 2001 ; Lin et al., 2001 ; Mekonen et al., 2001 ; Louzeiro et al., 2002). Les RBS à biomasse en suspension fonctionnent selon les cycles d'opération suivants : remplissage, réaction, décantation, vidange et pause (Metcalf & Eddy, 2003). Quand des supports bactériens sont ajoutés au bassin, la phase de décantation qui sert à retenir la biomasse dans le bassin devient facultative, selon que l'on veuille ou non conserver la biomasse en suspension développée au cours de la période de réaction. Les cycles de remplissage et de vidange des RBS sont normalement contrôlés par le niveau des bassins alors que les autres cycles sont contrôlés par des durées prédéterminées.

La durée des cycles de réaction peut aussi être contrôlée avec de l'instrumentation. Les principaux avantages de ces modes de contrôle sont de pouvoir traiter des affluents à charges variables et d'économiser sur les coûts d'aération et de brassage en diminuant la durée des cycles de réaction. Les principaux paramètres utilisés pour le contrôle de la durée des cycles de réaction des RBS sont l'oxygène dissous, le pH et le potentiel rédox (Paul et al, 1998 ; Kim et Hao, 2001 ; Mauret et al., 2001). Certains auteurs utilisent des valeurs fixes de potentiel rédox (Charpentier et al., 1989), alors que d'autres utilisent plutôt l'évolution de ce paramètre en temps réel (Wareham et al., 1994 ; Plisson-Saune et al., 1996 ; Paul et al, 1998 ; Ra et al., 1998 ; Lu et al., 2000 ; Cheng et al., 2001; Cho et al., 2001; Yu et al., 2001 ; Peng et al., 2002). Cette méthode offre l'avantage de ne pas être sujette aux erreurs de calibration des sondes puisque le profil et non la valeur du potentiel rédox est employée. Le contrôle en temps réel des RBS peut s'avérer un moyen efficace pour éviter la sulfato-réduction. Le *nitrate knee*, associé à la fin de la dénitrification et au début de la sulfato-réduction,

est un point d'inflexion dans la courbe du potentiel rédox (Figure 2-2). L'arrêt du cycle de réaction sur la détection de ce point d'inflexion permet donc une dénitrification complète et l'arrêt du cycle de réaction avant que ne débute la sulfato-réduction. Cette méthode de contrôle implique cependant qu'un excédent de la source de carbone nécessaire à la dénitrification soit présent en début de cuvée. Ce surplus non consommé se retrouve donc inévitablement à l'effluent du bioréacteur. Aussi, la façon d'opérer les RBS pour dénitrifier influence beaucoup le degré de production d'oxyde nitreux (Park et al., 2001).

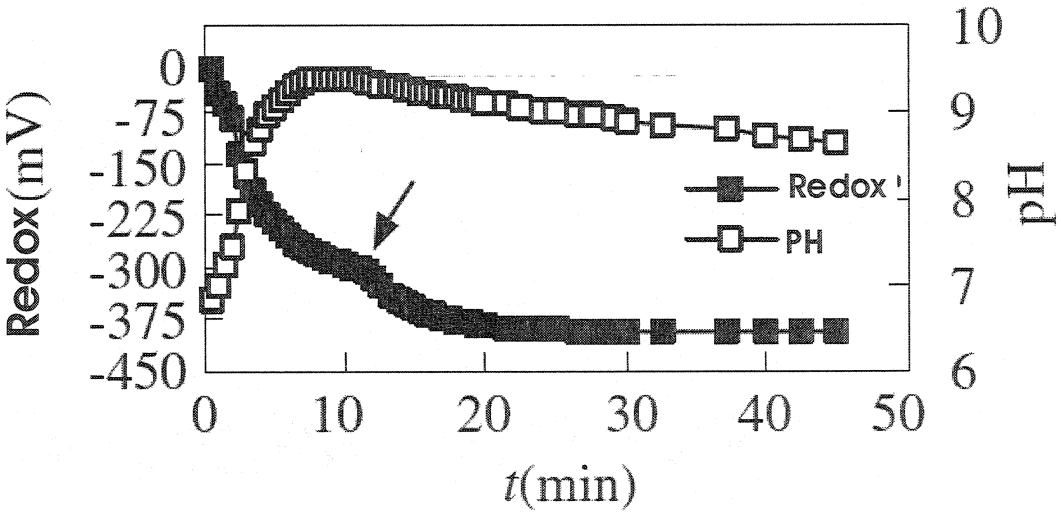


Figure 2-2 : Exemple d'un profil du rédox représentant un *nitrate knee* (adapté de Peng et al., 2002).

2.6 Contraintes dues au milieu récepteur

La source de carbone ajoutée aux procédés de dénitrification doit être minimisée dans l'effluent pour certains cas de systèmes d'aquariums et piscicoles opérant en circuits fermés, comme c'est aussi le cas pour les procédés de dénitrification tertiaires utilisés pour le traitement de l'eau potable. Dans le cas des systèmes en circuit fermés, elle a pour conséquence négative la croissance excessive de biomasse en aval du procédé et représente un danger potentiel pour la vie animale au sein du système via la formation de sulfures (Mekonen et al., 2001).

Les contraintes qu'imposent l'eau de mer dans un procédé de dénitrification à biomasse attachée sont donc de maintenir un biofilm mince et de minimiser la présence de zones mortes au sein du bioréacteur afin d'éviter la sulfato-réduction. Certains lits mobiles utilisent des agitateurs à pales afin de maintenir les supports bactériens en suspension tout en maintenant des conditions d'anoxie (Odegaard et al., 1994). Cette méthode d'agitation tend à créer des zones mortes et la flottation d'une fraction des supports (Matsumura et al., 1997). Ceci favorise une croissance excessive de la biomasse sur les supports immobilisés au sein de ces zones (Tal et al., 2003) et donc une diminution de la surface efficace des supports et la formation de zones propices à la sulfato-réduction, à la fois aux échelles micro et macroscopiques.

Un MBBR submergé à échelle de laboratoire a donc été conçu au Biodôme de Montréal afin de tenir compte des contraintes qu'impose l'eau de mer à la dénitrification par un procédé à biomasse attachée. Le présent document présente les caractéristiques de ce réacteur ainsi que les performances de traitement obtenues en chemostat et en RBS. Afin de procéder à des simulations et une éventuelle mise à l'échelle de ce réacteur, un modèle a été construit et validé à l'aide du logiciel GPS-X. Les résultats de cette modélisation ainsi que différents scénarios de traitement à pleine échelle, réalisés à partir du modèle, sont aussi présentés dans ce document.

CHAPITRE 3

OBJECTIFS DE RECHERCHE ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Objectifs de recherche

La présent projet de recherche visait à étudier la dénitrification en eau de mer par le procédé à lit mobile, afin d'optimiser le réacteur à pleine échelle au Biodôme de Montréal. Les études, réalisées sur un banc d'essai à échelle pilote, consistaient à :

- optimiser la configuration hydraulique des réacteurs de désoxygénation et de dénitrification, c'est-à-dire minimiser la présence de zones mortes et favoriser l'homogénéisation et le nettoyage en continu des supports bactériens,
- déterminer les dosages optimaux de méthanol (ratio C/N appliqué) pour la désoxygénation et la dénitrification,
- déterminer la capacité de dénitrification du procédé à lit mobile avec une configuration hydraulique optimisée,
- comparer les performances de dénitrification obtenues avec une alimentation en chemostat à une alimentation séquentielle (RBS),
- vérifier la faisabilité du contrôle en temps réel de la durée du cycle de réaction des RBS.

En complément à ces objectifs à réaliser sur le banc d'essai, un modèle du réacteur à lit mobile devait être construit et calibré à l'aide du logiciel GPS-X. Ce modèle devait permettre de valider les paramètres obtenus par l'expérimentation et d'estimer ceux manquants et d'effectuer des simulations numériques permettant de faciliter la mise à l'échelle du bioréacteur.

3.2 Stoechiométrie

Les équations stoechiométriques utilisées au cours de ce projet de recherche ont été obtenues à partir de la bioénergétique et de demi-réactions de Gibbs (Rittmann et McCarty, 2001). Les équations obtenues pour la désoxygénation, la dénitrification et la respiration des nitrates en nitrites, avec le méthanol (CH_3OH) comme donneur d'électron et comme source de carbone, sont les suivantes :

$$O_2 + 0.89\ CH_3OH + 0.05\ NO_3^- + 0.05\ H^+ \Rightarrow 0.05\ C_5H_7NO_2 + 0.65\ CO_2 + 1.64\ H_2O \qquad \text{(Éq. 3.1)}$$

$$NO_3^- + 1.05\ CH_3OH + H^+ \Rightarrow 0.06\ C_5H_7NO_2 + 0.47\ N_2 + 0.77\ CO_2 + 2.4\ H_2O \qquad \text{(Éq. 3.2)}$$

$$NO_3^- + 0.43\ CH_3OH + 0.02\ H^+ \Rightarrow 0.02\ C_5H_7NO_2 + 0.98\ NO_2^- + 0.32\ CO_2 + 0.8\ H_2O \qquad \text{(Éq. 3.3)}$$

Les équations 3.1 à 3.3 on étés obtenues en utilisant les nitrates comme source d'azote pour la synthèse cellulaire puisque la concentration d'ammoniaque dans l'eau de mer du SLM est pratiquement nulle. Les fractions du donneur d'électrons nécessaires à la synthèse cellulaire (f_s) et à la production d'énergie (f_e) utilisée pour la construction de ces équations sont 0.25 et 0.75, respectivement. Les hypothèses utilisées pour obtenir ces équations sont que la biomasse peut être représentée par la formule $C_5H_7O_2N$ et que la fraction initiale du donneur d'électron nécessaire à la synthèse cellulaire (f_s^0), les temps moyen de rétention des solides (TRB_{moy}), le coefficient de respiration endogène (k_d) et la fraction biodégradable de la biomasse (f_d) sont de 0.38, 15 d, 0.05 d^{-1} et 0,8, respectivement. L'équation 3.4 indique la relation entre f_s^0 et f_s.

$$f_s = f_s^0 \frac{1 + (1 - f_d)\, k_d\, TRB_{moy}}{1 + k_d\, TRB_{moy}} \qquad \text{(Éq. 3.4)}$$

Pour les procédés à biofilms, le concept de TRB_{moy} peut être appliqué pour un biofilm idéalisé en régime permanent, c'est à dire où la biomasse par unité de surface est constante. Cet état du biofilm peut s'expliquer par un taux de détachement de la biomasse égal au taux de croissance de cette dernière, tel qu'illustré par l'équation 3.5 (Rittmann et McCarty, 2001).

$$0 = \int_0^{L_f} \frac{d\left(X_f\, dz\right)}{dt} = \int_0^{L_f} Y \frac{k\, S_f}{K_s + S} X_f\, dz - \int_0^{L_f} b' X_f\, dz \quad \text{(Éq. 3.5)}$$

À partir des équations stoechiométriques 3.1 à 3.3, les valeurs théoriques de rendement cellulaire (Y_{obs}) ainsi que de consommation de méthanol ont étés calculés et sont résumés au tableau 3-1. Aussi, ces équations montrent que la quantité d'alcalinité produite par la dénitrification est de 3,57 mg $CaCO_3$/mg NO_3^--N réduit en N_2 et que c'est majoritairement (plus de 97%) à l'étape de la réduction des nitrites en azote gazeux qu'elle est produite. Un exemple du calcul de production d'alcalinité à partir de l'équation 3.2 est présenté à l'équation 3.6.

Tableau 3-1 : Coefficients stoechiométriques théoriques avec le méthanol comme donneur d'électrons

Accepteur d'électron	Produit	Rendement cellulaire, Y_{obs}		Consommation théorique de substrat
		(g MVES/ g DCO[1] consommée)	(g MVES/ g accepteur d'é)	(g DCO/ g accepteur d'é)
O_2	H_2O	0,126	0,168	1,33
NO_{2+3}	N_2	0,126	0,453	3,60
NO_{2+3}	NO_2	0,126	0,188	1,49

[1] 1 g de méthanol (CH_3OH) correspond à 1,5 g de demande chimique en oxygène (DCO)

$$\frac{1\,mol\,H^{+}\,consommé * \left(50\,g\,CaCO_3 \,/\, équivalent\right) * \left(1\,équivalent \,/\, mol\,H^{+}\right)}{1\,mol\,NO_3^{-} * \left(14\,g\,N \,/\, mol\,NO_3^{-}\right)} = \frac{3.57\,g\,CaCO_3}{mol\,NO_3^{-}} \quad \text{(Éq. 3.6)}$$

Les équations stoechiométriques présentées dans cette section permettront de comparer les valeurs théoriques de consommation de substrat, de rendement cellulaire et de production d'alcalinité aux valeurs obtenues expérimentalement.

3.3 Eau de mer

L'eau de mer du SLM est reconstituée à partir d'un mélange de sels vendu commercialement nommé Instant Ocean (Aquarium Systems inc, Mentor, OH) à une salinité de 28 g/l. À cette concentration, la densité de l'eau de mer est de 1,019. La proportion de chacun des sels dans le mélange est identique à celle des océans. Comme la concentration en sulfates dans l'eau de mer de salinité de 35 g/l est de 2700 mg SO_4^{2-}-S/l, celle du SLM a été évaluée à environ 2150 mg SO_4^{2-}-S/l, tel que confirmé par des analyses effectuées par un laboratoire externe.

Le tableau 3-2 résume les propriétés physico-chimiques de l'affluent aux réacteurs du banc d'essai pour la période des essais. Cette eau provient de l'effluent des filtres à sables de la filière de traitement principale tel qu'indiqué à la figure 3-1.

Tableau 3-2 : Propriétés de l'affluent pour la période d'essai en chemostat

	Temp. (°C)	O.D. (mg O_2/l)	pH	COD (mg C/l)	Alcalinité (mg $CaCO_3$/l)	NO_2 (mg N/l)	NO_{2+3} (mg N/l)
	Affluent aux unités pilotes						
Moyenne	13.7	8.7	7.9	3.6	227	0.01	47.8
Écart-type	0.6	0.1	0.1	1.3	9	0.01	4.7
Max	14.9	8.9	7.9	5.9	244	0.04	54.5
Min	12.2	8.4	7.8	1.5	214	0.00	38.0
n	34	10	13	11	7	23	17

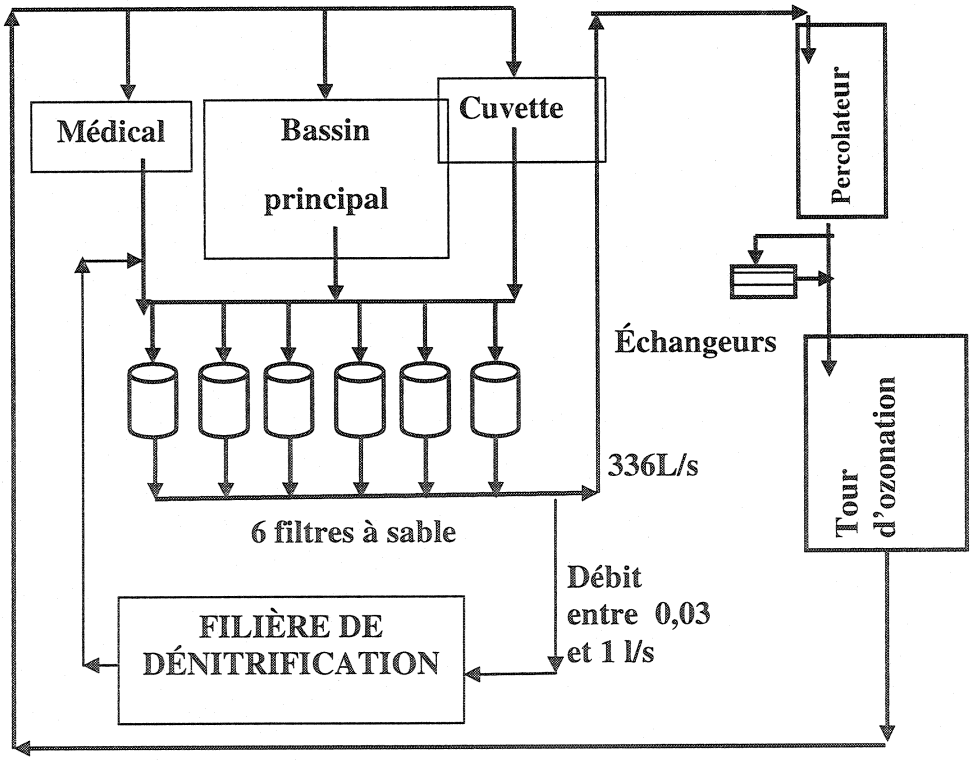


Figure 3-1 : Emplacement de la filière de dénitrification sur la chaîne de traitement principale du SLM (adapté de Sauvé, 2000).

3.4 Description du banc d'essai

3.4.1 Les réacteurs

Le banc d'essai à échelle pilote utilisé au cours de ce projet de recherche a été conçu et construit au début du projet. Il est constitué de 3 bioréacteurs identiques de 110 litres de volume utile chacun. Les bioréacteurs ont été construits dans le but d'être multifonctionnels, c'est-à-dire que chacun d'eux peut être opéré des façons suivantes :

- Lit fixe à courant ascendant ou descendant,
- Avec ou sans recirculation,
- Avec une recirculation ascendante ou descendante,
- Lit mobile,
- Réacteurs unitaires ou branchés en séries,
- Alimentation continue (chemostat) ou par cuvée (RBS),
- Instrumentation installée soit sur la conduite de recirculation ou sur celle d'effluent.

La figure 3-2 indique les écoulements possibles permettant d'utiliser chacun des réacteurs selon ces modes d'opération. Chacun des points d'entrée ou de sortie de la cuve est muni d'une vanne à bille pour adapter les réacteurs aux différentes configurations.

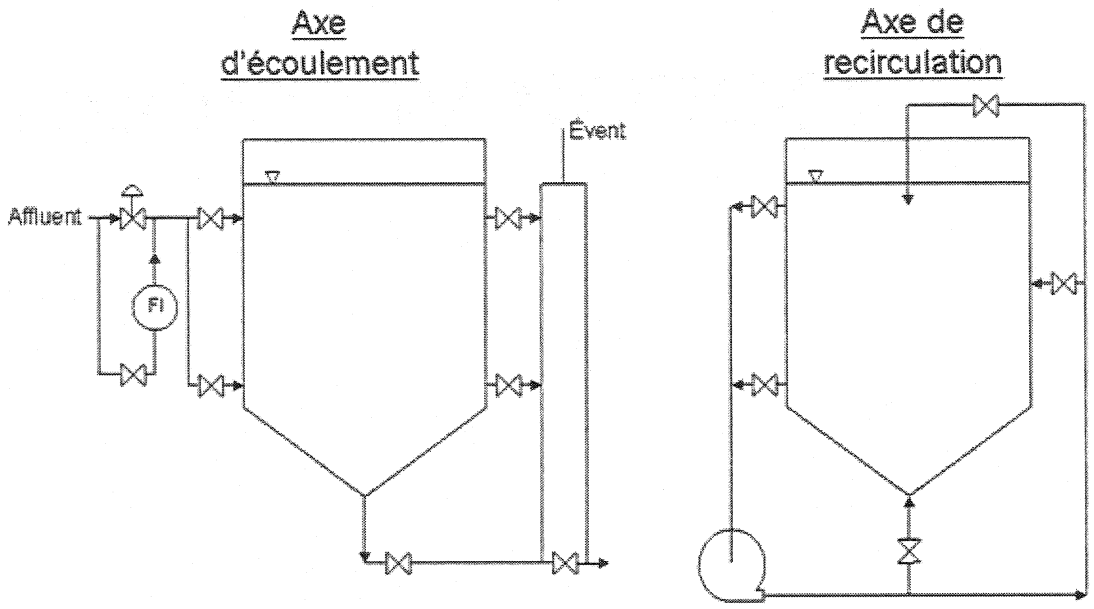


Figure 3-2 : Diagramme d'écoulement des bioréacteurs.

Chaque bioréacteur est équipé d'une vanne solénoïde (modèle 8030A76, Asco Valve Inc, Florham Park, NJ) et d'un rotamètre (modèle EW-03217-36, Cole-Parmer, Vernon Hills, IL) résistants à la corrosion, à l'affluent, d'une pompe centrifuge à entraînement magnétique (modèle TE-5-MD-SC, Little Giant Pump Co., Oklahoma City, OK) pour la recirculation et d'une pompe péristaltique à deux canaux (modèle C/L, Cole-Parmer Masterflex, Vernon Hills, IL) pour doser les solutions de méthanol et d'éléments traces. Le rotamètre est employé pour régler le débit d'affluent entre 0 et 2,0 l min^{-1}, dans le cas d'une alimentation en chemostat (alimentation continue), alors que la vanne solénoïde permet l'alimentation en cuvées. La figure 3-3 présente un schéma 3-D ayant servi à la conception et une photo d'un bioréacteur tel que construit.

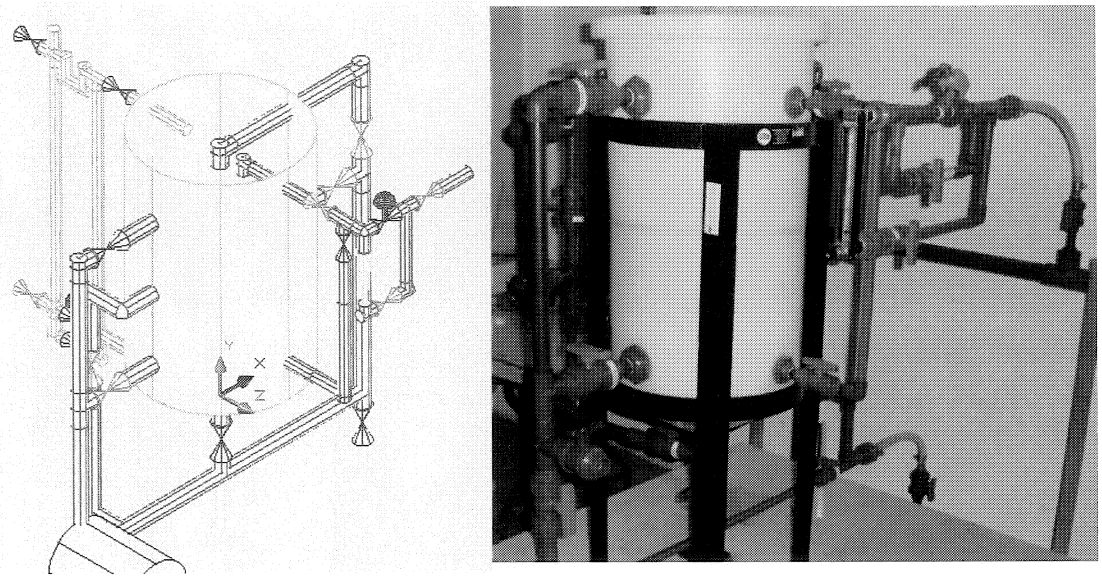


Figure 3-3 : Vue 3-D et photo d'un bioréacteur pilote.

La figure 3-4 montre la configuration des bioréacteurs employée au cours des essais en chemostat ainsi que la localisation des points d'échantillonnage. Ces trois points correspondent, dans l'ordre, à l'eau de mer filtrée, à l'eau désoxygénée et à l'eau dénitrifiée. Un schéma d'un bioréacteur 3-D montrant la disposition réelle des conduites est aussi présenté à l'annexe A, sous le nom de fichier *schema3d.dwg*. Plusieurs photos des bioréacteurs pilotes sont aussi présentés dans cet annexe.

La configuration du réacteur de dénitrification, avec une grille conique pour orienter les supports bactériens flottants vers le jet descendant (Fig. 3-4), avait pour but d'éliminer les zones mortes de recirculation du lit mobile et de permettre un auto-nettoyage continu des supports bactériens.

Pour les essais en cuvée, les 3 bioréacteurs ont été utilisé comme des réacteurs unitaires, dans la configuration de l'étape 2 de la figure 3-4. L'eau de mer était donc alimentée dans le RBS sans être préalablement désoxygénée.

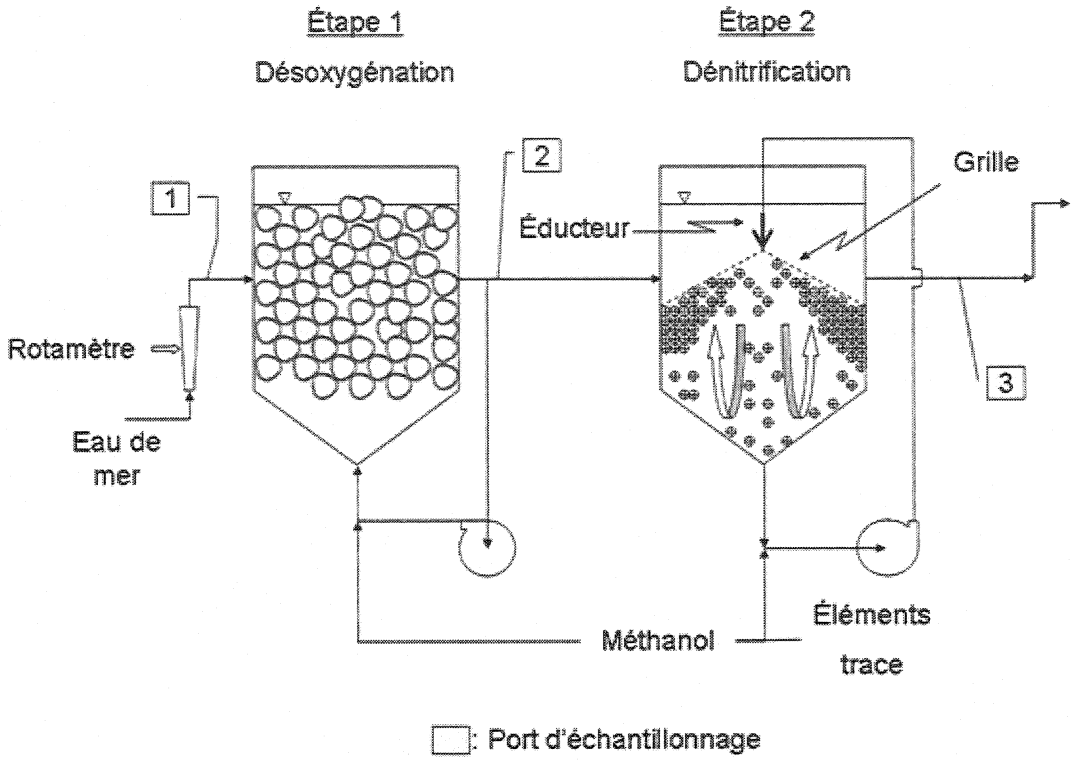


Figure 3-4 : Configuration des bioréacteurs en série pour les essais en chemostat.

3.4.2 Instrumentation

Les bioréacteurs du banc d'essai sont instrumentés et reliés à des panneaux de contrôle individuels (Figure 3-5). Chaque bioréacteur est équipé de sondes de mesure du pH, du potentiel d'oxydoréduction (rédox), de l'oxygène dissous et d'un thermocouple. Chaque sonde est reliée à un transmetteur muni d'un affichage et monté sur la porte du panneau de contrôle. Les transmetteurs des 3 panneaux de contrôle sont reliés à un module de conversion de signal analogique/numérique Omega P-DAQ, lui-même relié à un PC.

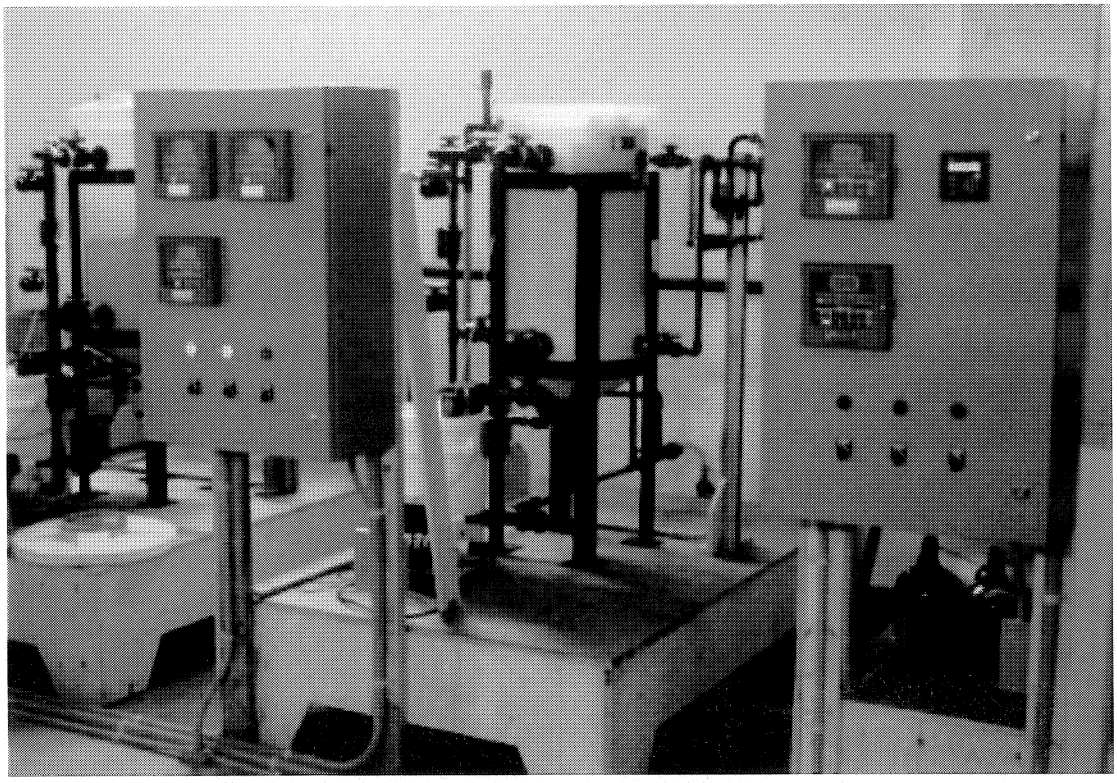


Figure 3-5 : Photo du banc d'essai et des panneaux de contrôle.

Ce montage permet de faire l'acquisition des signaux par le PC et, à l'aide des sorties digitales du module P-DAQ, de contrôler les pompes de recirculation, les pompes doseuses et les vannes solénoïdes de chacun des 3 bioréacteurs. Un programme d'acquisition et de contrôle des bioréacteurs a été réalisé avec le logiciel LabView 6.1. Ce programme est disponible sur le CD annexé à ce document sous le nom de fichier *Contrôle Bioréacteurs.llb*. Le manuel d'instruction décrivant le fonctionnement détaillé du programme est présenté à l'annexe B, sous le nom de fichier *ManuelContrôleBioréacteur.pdf*.

3.5 Méthodologie

Cette section présente les méthodologies employées pour réaliser la caractérisation des bioréacteurs, les essais en chemostat et en cuvée et la modélisation. Les résultats obtenus des essais en chemostat sont principalement présentés au chapitre 4 du présent document, sous forme d'article. Le chapitre 5 contient les résultats de caractérisation des bioréacteurs, des essais en cuvée et de la modélisation, et aussi les résultats des essais en chemostat non discutés au chapitre 4.

3.5.1 Essai de traçage à la fluorescéine

Le but de l'essai de traçage à la fluorescéine était de caractériser le comportement hydrodynamique des réacteurs à échelle pilote du Biodôme de Montréal. Il s'agissait principalement de démontrer que ces derniers peuvent être considérés comme étant complètement mélangés et que la différence entre le temps de rétention hydraulique théorique et réel est négligeable dans les calculs.

3.5.1.1 Méthodologie de l'essai de traçage

La fluorescéine permet de réaliser des essais de traçage en eau de mer à un faible coût puisqu'elle ne requiert qu'un spectrophotomètre, appareil déjà disponible au laboratoire du Biodôme. Aussi cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter de dilution des échantillons pour l'analyse et n'est pas sujette aux interférences dans notre cas. La courbe d'étalonnage réalisée avec de l'eau de mer a démontré une très bonne linéarité (r^2=0,9913) jusqu'à une concentration de 50 mg l^{-1} de fluorescéine. Pour l'essai, une concentration initiale d'environ 35 mg l^{-1} dans le réacteur était donc visée.

L'essai de traçage a été réalisé sur un réacteur dans la configuration de l'étape 2 de la figure 3-4. Les conditions au cours de l'essai étaient identiques à celles des expériences en chemostat à deux exceptions près : Pour l'essai, les médias n'étaient pas colonisés et le débit d'affluent était supérieur à ceux appliqués pour les expériences. Dans le premier cas, cette différence de condition est sans effet sur l'interprétation des résultats de l'expérience et dans le deuxième cas, elle est favorable à la détection de problèmes hydrodynamiques. Les réacteurs ont été conçus pour recevoir une alimentation d'affluent allant jusqu'à un débit de 2,0 l min^{-1} (limite supérieure du rotamètre). Le débit d'affluent au cours de l'essai de traçage était de $1,50 \pm 0,05$ l min^{-1} et ce débit a été vérifié au début, vers le milieu et à la fin de l'essai.

L'injection du traceur a été réalisée de façon ponctuelle, à l'aide d'une seringue munie d'un tube flexible, directement dans la conduite d'affluent du réacteur. Un volume d'eau d'environ 100 ml a été utilisé pour dissoudre la poudre de fluorescéine. La seringue utilisée pour l'injection a ensuite été rincée à 3 reprises suite à l'injection, avec de l'eau déjà contenue dans le réacteur. L'échantillonnage a ensuite été réalisé sur une période d'environ 3 fois le temps de séjour hydraulique théorique, soit sur une période de 215 minutes, avec des intervalles de temps croissants entre les prélèvements tel qu'indiqué au tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Fréquences d'échantillonnage au cours de l'essai de traçage

Temps écoulé de l'essai (min)	Intervalle entre les prélèvements (min)
0 à 1	0,25
1 à 2	0,5
2 à 5	0,75
5 à 20	1 à 2
20 à 60	3 à 8
60 à 175	10 à 15
175 et +	20

Afin de ne pas perturber l'hydrodynamique lors des prélèvements d'échantillons, ces derniers étaient effectués en aval du col de cygne de la conduite d'effluent.

3.5.1.2 Efficacité de mélange

Une première estimation qualitative de l'efficacité de mélange du réacteur peut être effectuée en comparant la courbe de la concentration de fluorescéine en fonction du temps, nommée courbe C, à la courbe théorique d'un réacteur complètement mélangé. L'équation de la courbe C théorique de la concentration en fonction du temps, pour un réacteur parfaitement mélangé alimenté en continu et une injection ponctuelle de traceur est (Metcalf et Eddy, 2003) :

$$C(t) = C_0 \, e^{-t\left(Q/V\right)} \qquad \text{(Éq. 3.7)}$$

La courbe C expérimentale doit être lisse, le contraire indiquant la présence de zones mortes ou de courants préférentiels. Une courbe C qui se confond avec la courbe théorique indique un bon comportement hydraulique.

Une autre méthode d'estimation de l'efficacité de mélange consiste à comparer les temps réels et théoriques de rétention hydraulique moyen du traceur dans le réacteur (TRH_{moy}). Le TRH_{moy} est obtenu en calculant l'abscisse du centroïde de l'aire sous la courbe C. Pour des mesures discrètes, le THR_{moy} peut être approché à l'aide de la relation suivante :

$$TRH_{moy} \cong \frac{\sum(t_i \, C_i \, \Delta t)}{\sum(C_i \, \Delta t)} \qquad \text{(Éq. 3.8)}$$

Pour un réacteur sans zone morte, le TRH_{moy} expérimental devrait être sensiblement identique au TRH_{moy} théorique. Un écart trop important indique un problème d'hydrodynamique au sein du réacteur.

3.5.1.3 Validité de l'essai

Afin de s'assurer que les résultats de l'essai de traçage sont valables, il convient de vérifier la proportion du traceur injecté qui est récupérée au cours de l'expérience. L'aire sous la courbe C représente cette masse, qui peut être obtenue par triangulation à l'aide de l'équation 3.9.

$$A = \sum_{i=1}^{n}(C_i \, \Delta t) - \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{(C_i - C_{i+1})\Delta t}{2}\right) \qquad \text{(Éq. 3.9)}$$

Pour qu'un essai de traçage soit valide, la masse de traceur récupérée au cours de l'essai, mesurée par l'équation 3.9, doit être supérieure à 90%. Une masse récupérée inférieure à 90% indique que l'échantillonnage n'a pas été effectué de façon adéquate ou que l'essai n'a pas été réalisé sur un assez longue période de temps.

3.5.2 Détermination du taux de transfert d'oxygène

Le taux de transfert d'oxygène (k_La) permet de quantifier la capacité d'apport en oxygène d'un système au fluide qu'il contient. Le but de déterminer le k_La dans le cadre du présent projet était de confirmer l'hypothèse que l'apport en oxygène par diffusion dans les bioréacteurs à échelle pilote du Biodôme est négligeable. Un apport trop important d'oxygène pourrait nuire à la dénitrification qui nécessite des conditions anoxie et aussi fausser les ratios de consommation de substrat observés pour la désoxygénation et la dénitrification.

3.5.2.1 Méthodologie de la détermination de k_La

L'approche retenue pour la mesure du k_La est celle du test en régime non-permanent (Shuler et Kargi, 2002). Cette méthode consiste à abaisser préalablement la teneur en oxygène dissous (O.D.) dans le bioréacteur, démarrer l'agitation pour favoriser l'introduction d'oxygène en solution et suivre l'évolution de ce paramètre dans le temps à l'aide d'un oxymètre. Pour un système aéré, les mesures se poursuivent jusqu'à ce que la saturation soit presque atteinte. Dans le cas de réacteurs anoxies, comme l'apport en oxygène au système ne se fait que par la surface et est normalement très faible, les mesures ont été effectuées sur une durée de l'ordre des temps de rétention hydraulique du procédé. L'expérience de détermination du coefficient de transfert d'oxygène a été effectuée sur une période de 140 minutes et à un débit de 0,75 l min^{-1}, avec l'eau de mer du SLM. L'oxymètre a été calibré juste avant l'expérience et à sa suite.

L'expérience a été réalisée en circuit fermé sur un bioréacteur à lit mobile à courant descendant, dans la configuration montrée à la figure 3-2, avec des supports bactériens non colonisés. C'est dans cette configuration hydraulique que l'agitation est la plus

forte, dû à un débit de recirculation accru par l'éducteur. En conséquence, le k_La mesuré avec cette configuration est plus élevé que celui qui serait obtenu pour les autres modes d'opération possibles des bioréacteurs (lit fixe, lit fluidisé à courant ascendant, etc.).

3.5.2.2 Mesure du k_La

L'équation permettant d'obtenir le taux de transfert volumétrique d'oxygène est la suivante (Metcalf et Eddy, 2003):

$$\frac{d\,C_L}{d\,t} = k_L\,a\left(C^* - C_L\right) \qquad \text{(Éq. 3.10)}$$

En intégrant par séparation de variable on obtient :

$$\ln\left(C^* - C_L\right) = -k_L a \cdot t \qquad \text{(Éq. 3.11)}$$

où: k_La est le taux de transfert volumétrique d'oxygène, T^{-1}

Il est donc possible d'obtenir le coefficient de transfert d'oxygène par une solution graphique en traçant $\ln(C^*-C_L)$ sur une échelle semi-logarithmique en fonction du temps. La pente résultante de la droite obtenue est le k_La.

Le k_La obtenu expérimentalement peut être corrigé à 20C par une fonction exponentielle approximant la relation de van't Hoff-Arrhenius :

$$k_L a_{(T)} = k_L a_{(20)}\,\theta^{(T-20)} \qquad \text{(Éq. 3.12)}$$

La valeur typique utilisée pour θ, avec une agitation mécanique, est de 1,024 (Metcalf et Eddy, 2004).

3.5.2.3 Variation de la solubilité

Comme l'essai de détermination du k_La est réalisé en circuit fermé, l'eau à l'intérieur du bioréacteur se réchauffe. La solubilité de l'oxygène évolue donc aussi au cours de l'essai. Comme cette valeur est nécessaire au calcul du k_La, une mesure de température était donc effectuée à chaque lecture de l'oxymètre. La solubilité de l'oxygène C* en fonction de la température et de la salinité de l'eau de mer, est obtenue par l'algorithme de Benson et Krause présenté à l'équation 3-13 (Copin-Montégut, 1996).

$$\ln C^\circ = -135{,}29996 + \frac{1{,}572288 * 10^5}{T} - \frac{6{,}637149 * 10^7}{T^2} + \frac{1{,}243678 * 10^{10}}{T^3} - \cdots$$
$$\cdots \frac{8{,}621061 * 10^{11}}{T^4} - \left(0{,}020573 - \frac{12{,}142}{T} + \frac{2{,}3631 * 10^3}{T^2}\right) S \qquad \text{(Éq. 3.13)}$$

où: S est la salinité en g l^{-1}

T est la température de l'eau en °K

C° est la solubilité en µmol-O_2 / kg d'eau de mer

Pour l'eau de mer du SLM d'une densité de 1,019, la solubilité C*, en mg $O_2 \cdot l^{-1}$, peut être obtenue en divisant C° par 32,4.

3.5.3 Essais en chemostat

Le chemostat se définit comme un réacteur alimenté de façon continue. Avec ce type d'alimentation, contrairement à une alimentation en cuvée, il est possible d'atteindre des conditions de régime pseudo-permanent. Les essais en chemostat avaient pour but de déterminer les performances de dénitrification en eau de mer à différents ratios C/N.

Le dosage de méthanol nécessaire à la désoxygénation devait tout d'abord être déterminé, afin d'alimenter le second réacteur avec une eau désoxygénée et dans la mesure du possible, exempte de méthanol résiduel. Une concentration d'oxygène dissous inférieure à 1 mg O_2 l^{-1} était visée au réacteur de désoxygénation. Dans le réacteur de dénitrification, le dosage de méthanol a été incrémenté jusqu'à ce que la concentration de nitrates à l'effluent soit inférieure à 5 mg N l^{-1}. Les résiduels d'oxygène et de méthanol dans chacun des réacteurs devaient permettre d'éviter la respiration des nitrates à l'étape de désoxygénation et la sulfato-réduction à l'étape de dénitrification.

Au cours des essais en chemostat, une solution d'oligo-éléments a été ajoutée au bioréacteur de dénitrification, parallèlement au méthanol et aux concentrations suivantes : 150µg Fe l^{-1}, 80µg Mn l^{-1} et 10µg Cu l^{-1}. La biomasse indigène contenue dans l'eau de mer a été utilisée pour coloniser les supports bactériens.

Des suivis de la production d'alcalinité et de biomasse et des bilans masse ont aussi été effectués au cours des essais en chemostat.

3.5.3.1 Mesure du rendement cellulaire

Le rendement cellulaire a été mesuré en posant l'hypothèse que la perte de biomasse à l'effluent était négligeable et en quantifiant la biomasse au sein des boues produites. Étant donné le dégazage des bulles d'azote et le brassage au sein du réacteur, les boues produites par le procédé avaient tendance à flotter et à s'accumuler en surface du réacteur, emprisonnées par dessus une couche de mousse.

Ces écumes étaient aspirées et récupérées dans un récipient suite à une période stable de dénitrification, afin de déterminer leur volume et leur concentration en biomasse.

La concentration de la biomasse dans les écumes était déterminée par perte au feu à 550°C (matières volatiles totales, MVT) après séchage à 105°C (matières totales, MT).

Des mesures de matières volatiles sur l'eau de mer sans biomasse (blancs) ont permis de déterminer que certains sels hydratés continuent de perdre des molécules d'eau à une température au-delà de 105°C (voir annexe C, onglet Boues écumées). Une correction devait donc être effectuée pour la volatilité associée aux sels de l'eau de mer toujours hydratés à 105°C. Une concentration moyenne de 3,4 g l^{-1} d'eau s'évaporant au-delà de 105°C était soustraite des matières volatiles mesurées sur les écumes pour obtenir la concentration en biomasse des écumes.

La masse de biomasse produite au cours d'une certaine période de temps était ensuite comparée à la masse de nitrates enlevés et de nitrites produits au cours de la même période. Le ratio de ces deux masses donne le rendement cellulaire observé (Y_{obs}), global pour les deux réactions de dénitrification et de respiration des nitrates en nitrites.

3.5.3.2 Bilan de masse

Les bilans de masse des bioréacteurs de dénitrification devaient permettre de s'assurer que les intrants et extrants au procédé étaient échantillonnés et mesurés de façon adéquate, et aussi vérifier que la perte en biomasse à l'effluent est négligeable, hypothèse émise à la section précédente. Les bilans de masse ont été effectués pour le carbone, l'azote et le phosphore, durant des périodes stables de dénitrification où le biofilm était considéré en régime permanent.

Les intrants du bioréacteurs de dénitrification sont le méthanol et l'affluent alors que les extrants sont l'effluent, le gaz évacué et les boues produites. Comme les gaz évacués à l'atmosphère n'étaient pas échantillonnés, l'hypothèse que la totalité du carbone inorganique produit par la dénitrification restait en solution a été posée. Cette hypothèse est plausible selon les équilibres des carbonates et des bicarbonates, puisque le pH de l'eau de mer après dénitrification était d'environ 8.1 (Fig 3-6). L'évaluation de la quantité d'azote gazeux libéré à l'atmosphère dû à la dénitrification a été obtenue par stoechiométrie. Le tableau 3-4 présente les paramètres utilisés pour obtenir les valeurs de débits et de masse de carbone, d'azote et de phosphore attribuables à chacun des intrants et extrants, et nécesssaires aux calculs des différents bilans.

Tableau 3-4 : Paramètres utilisés pour effectuer les bilans de masse

Intrant ou extrant	Débit	Carbone	Azote	Phosphore
Méthanol	Mesuré	Déduit de conc. de la solution	n.a.	n.a.
Affluent	Rotamètre	COD[a] + CID[b]	NTK + NO_{2+3}	P_{Tot}
Effluent	Rotamètre	COD[a] + CID[b]	NTK + NO_{2+3}	P_{Tot}
Boues	Volume écumé/ temps d'accumulation	MVT[c]	NTK	P_{Tot}
Gaz	n.d.	Hyp.: négligeable	Stoechiometrie	n.a.

[a]Carbone organique dissous

[b]Carbone inorganique dissous

[c]Matières volatiles totales

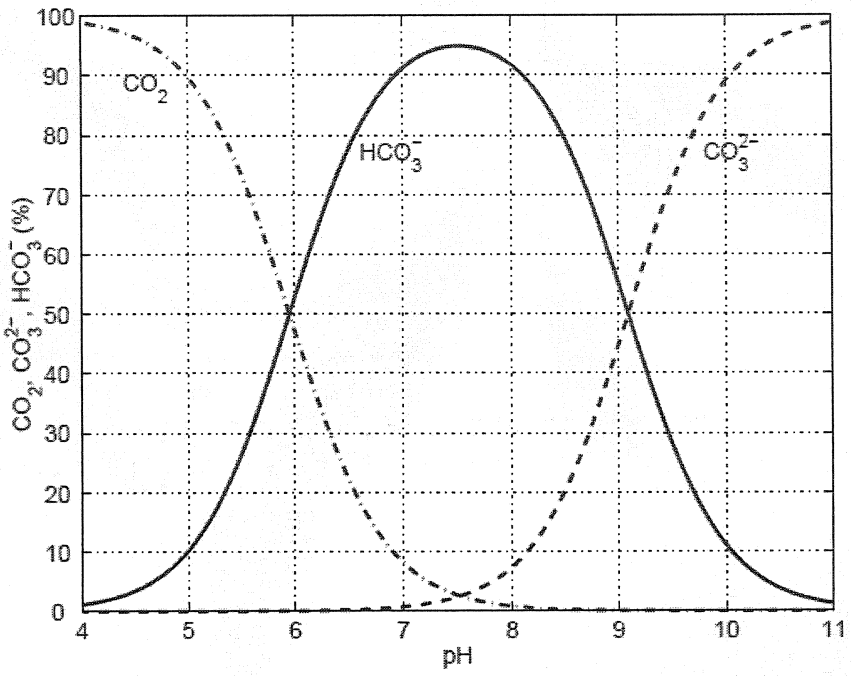


Figure 3-6 : Distribution du CO_2, des carbonates et des bicarbonates à 15°C et pour une salinité de 35 g l^{-1}.(Adapté de Copin-Montégut, 1996)

3.5.4 Essais en cuvées

Les essais en RBS avaient pour but de vérifier l'efficacité d'un tel mode de contrôle pour la dénitrification de l'eau salée et la faisabilité du contrôle en temps réel des cuvées sur la détection du genou (*nitrate knee*) dans le profil de la courbe de potentiel rédox. Aussi, les essais en cuvée devaient permettre d'obtenir des coefficients cinétiques propres à la biomasse présente au sein des bioréacteurs de dénitrification. Ces essais ont étés réalisés avec une injection de méthanol en excès au début de chaque cuvée et sans ajout d'oligo-éléments. Le dosage de méthanol effectué au début du cycle de réaction était ajusté afin d'obtenir une concentration de méthanol en fin de cuvée au moins supérieur à 5 fois la valeur du K_s du méthanol. L'eau alimentée aux RBS provenait directement des filtres à sable et contenait donc de l'oxygène dissous à saturation.

Pour les essais en RBS, un des réacteurs contenait les supports bactériens colonisés au cours des essais réalisés en chemostat (27 litres de supports bactériens Jeager de 2,5cm de diamètre) alors que les deux autres RBS ont été remplis respectivement par 27 et 24 litres de supports bactériens Jeager 2,5 cm et Cascades no.1 (Lantec Products inc) non colonisés. Ces supports possèdent chacun des surfaces spécifiques de 270 et 185 m^2 m^{-3}. Les proportions de surface efficace de ces médias ayant été évalués à 35 et 60%, respectivement, ces volumes de remplissage correspondent à une surface d'attachement efficace disponible de 2,6 m^2 dans chacun des trois RBS.

Les deux réacteurs contenant les supports neufs ont été colonisés à partir de la biomasse indigène à l'eau de mer du SLM. Les cuvées initiales étaient de longue durée (environ 6 heures/cuvées), afin de réchauffer l'eau de 10°C à environ 25°C, pour accélérer la colonisation. Un suivi de la concentration des nitrates en fin de cuvée permettait de déterminer si la durée de cuvée était suffisante. La durée des cuvées était diminuée graduellement dans chacun des RBS afin de maintenir la concentration en nitrates à la fin d'une cuvée inférieure à 10 mg N/l.

3.5.5 Analyses de laboratoire

Les mesures de nitrate (NO_{2+3}), de nitrite (NO_2), de carbone organique dissous (COD) et de pH ont été effectuées selon les méthodes spécifiées dans le *Standard Methods for Water and Wastewater* respectivement à l'aide des méthodes 4500-NO_3^--E, 4500-NO_2^--B, 5310-C and 4500-H^+-B.

Les analyses de nitrates et de nitrites ont été effectuées avec un analyseur d'ion automatisé Lachat ou manuellement pour les mesures directes sur place. Pour les analyses de COD et les autres analyses qui n'étaient pas réalisées immédiatement après le prélèvement, les échantillons étaient filtrés sous-pression sur un filtre de 0,2µm et congelés avant les analyses. Les analyses de carbone organique on été

réalisées avec un COT-mètre (Modèle DC-180, Tekmar-Dohrmann, Cincinnati, OH). L'oxygène dissous était mesuré sur place avec un oxymètre portatif (Model 57, probe 5739, YSI inc., Yellow Springs, OH) et l'alcalinité à l'aide d'un titrimètre (modèle 702 SM-titrino fait par Metrohm et muni d'une électrode à pH Metrohm modèle 6.0234.100).

Pour les mesures de biomasse, les matières totales et les matières volatiles totales des écumes ont été mesurées suite à une déshydratation et une calcination à 105 et 550°C, respectivement. Une balance de précision précise au $10^{ème}$ de milligramme a été utilisée pour les pesées.

3.5.6 Modélisation

La modélisation du procédé étudié au cours de ce projet a été réalisée avec le logiciel GPS-X 4.0.2 de la compagnie Hydromantis. Ce logiciel de simulation spécialisé dans le traitement des eaux usées municipales et industrielles permet de modéliser les procédés biologiques à l'aide de plusieurs modèles disponibles.

Un modèle de Hydromantis, nommé *twostepmantis* a été utilisé pour la modélisation du bioréacteur pilote de dénitrification biologique. Ce modèle est composé de 19 variables d'état et permet la croissance de la biomasse hétérotrophe avec les nitrates comme source d'azote et les nitrates ou les nitrites comme accepteurs d'électrons.

L'objet SBC (*submerged biological contactor*) a été utilisé pour représenter le procédé à biofilm puisque le modèle *twostepmantis* n'est pas disponible pour l'objet MBBR (*moving bed biofilm reactor*). Deux objets d'affluent ont été utilisé pour représenter l'affluent désoxygéné et le méthanol, avec les modèles *states* et *methanol*, respectivement. La disposition des objets dans le modèle est présenté à la figure 3-7.

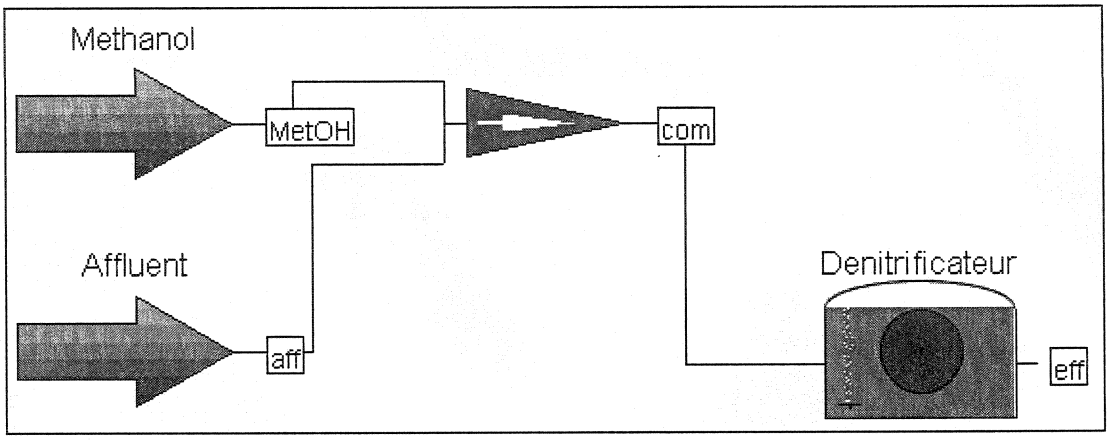


Figure 3-7 : Disposition des objets pour la modélisation dans GPS-X.

Les coefficients stoechiométriques calculés à la section 3.2 et les coefficients cinétiques obtenus au cours des essais en RBS ont été utilisés dans le modèle. Les autres paramètres entrés dans le modèle étaient soit des valeurs par défaut du modèle ou des valeurs typiques de coefficient cinétiques et stoechiométriques provenant de la littérature.

La validation et la calibration du modèle ont été effectués simultanément en comparant les concentrations en nitrates à l'effluent des simulations à celles obtenues expérimentalement au cours des essais en chemostat. Les débits d'affluent et de la solution de méthanol, ainsi que les concentrations en nitrates de l'affluent et en méthanol de la solution de dosage, ont été entrés dans le modèle depuis un fichier texte à une fréquence de 2 fois par jour de modélisation.

CHAPITRE 4

EFFECT OF THE C/N RATIO ON SEAWATER DENITRIFICATION

Ce chapitre présente les résultats des essais réalisés en chemostat qui visaient à déterminer les capacités de dénitrification en eau de mer à différents ratio C/N. Ce chapitre reprend intégralement un manuscrit soumis pour publication à la revue *Water Research*. Des résultats des essais réalisés en chemostat, complémentaires à ceux présentés dans l'article, sont présentés au chapitre 5 ainsi que les résultats des essais en cuvée et de la modélisation sur GPS-X. Tous les résultats bruts des essais en chemostat sont présentés à l'annexe C.

SEAWATER DENITRIFICATION IN A CLOSED MESOCOSM BY A SUBMERGED MOVING BED BIOFILM REACTOR

Marc-André Labelle [a, *], Pierre Juteau [b], Mario Jolicoeur [c], Richard Villemur [b], Serge Parent [d], Yves Comeau [a]

[a] *Department of Civil, Geological and Mining Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montreal (QC) Canada H3C 3A7*

[b] *INRS-IAF, Institut Armand-Frappier, 531 boulevard des Prairies, Laval (QC) Canada H7V 1B7*

[c] *Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montreal (QC) Canada H3C 3A7*

[d] *Biodôme de Montréal, 4777 Pierre-de-Coubertin, Montreal (QC) Canada H1V 1B3*

Abstract: The performance of a submerged moving bed biofilm reactor (MBBR) for the denitrification of seawater in a 3.25 million litre closed circuit mesocosm was investigated at the pilot scale, using methanol as a carbon source at various C/N ratios. Nitrate accumulation in closed systems where water changes can be challenging and expensive may cause toxicity problems to marine life. The MBBR mixing system was designed to prevent dead mixing zones and carrier fouling to avoid sulphate reduction, while treating seawater containing as high as 2150 mg SO_4-S l^{-1}. The MBBR was partly filled (25%) with spherical floating polyethylene carriers with an effective surface area of approximately 100 m^2 m^{-3}. Carriers were maintained submerged by a conical grid and circulated by the downflow jet of an eductor. NO_3-N reduction from 53 to as low as 1.7 ± 0.7 mg l^{-1} and a maximum denitrification rate of 17.7 ± 1.4 g N m^{-2} d^{-1} were achieved at 4.2-4.3 applied COD/N (w/w) ratio. Methanol consumption corresponded to denitrification stoichiometric values, indicating the absence of sulphate reduction. Denitrification rates and effluent residual dissolved organic carbon were proportional to the C/N ratio. Such reactors could be scaled up in closed systems where water changes must be minimized.

Keywords: Denitrification; Seawater; Biofilm; Sulfate-reduction; Carrier fouling; C/N ratio

4.1 Introduction

4.1.1 Nitrate accumulation

Long term operation of closed aquarium and aquaculture systems results in nitrate accumulation which in turn requires problematic and expensive water changes. Nitrate causes toxicity problems for invertebrates and affects the immune system of fish (Grguric *et al.*, 2000). At the Montreal Biodome, in a mesocosm containing 3.25 million litres of seawater at a salinity of 28 g l^{-1}, the average NO_3-N accumulation rate was 45 mg l^{-1} $year^{-1}$ during the first 4 years of operation and NO_3-N concentrations reached 180 mg l^{-1} in 1998 (Parent and Morin, 2000). A full scale moving bed biofilm reactor (MBBR) for denitrification was installed in 1998 but never reached expected performances because of carrier flotation and fouling and operation problems (Sauvé, 2000). One of the causes was identified as a limitation in trace metals in the seawater which is crucial for denitrification activity (Catalan-Sakairi *et al.*, 1996; Matsumura *et al.*, 1997; Labbé *et al.*, 2003). Carrier type and mixing methods were changed in 2001 but carrier flotation, fouling and methanol addition remained problematic.

4.1.2 MBBR

MBBRs have been successfully used for industrial and municipal wastewater denitrification since their introduction in the 90's (Odegaard *et al.*, 1994; Aspegren *et al.*, 1998; Welander *et al.*, 1998; Welander *et al.*, 2003). However, saline wastewater treatment, and especially denitrification of closed circuit aquarium and aquaculture seawaters containing high SO_4^{2-} concentrations, by biofilm processes, are still poorly documented even though it is admitted that seawater contains a variety of denitrifying microorganisms (Payne, 1981). Denitrification studies with saline water have been made with ion exchange resin brines (Peyton *et al.*, 2001), seafood processing effluents (Intrasungkha *et al.*, 1999; Soto *et al.*, 2002), closed circuit aquaculture and

aquarium waters (Catalan-Sakairi *et al.*, 1996; Grguric *et al.*, 1998; Grguric *et al.*, 2000), industrial high nitrate concentration wastewaters (Glass *et al.*, 1999) and municipal wastewaters (Yu *et al.*, 2002).

4.1.3 Effects of sulphate reduction

High sulphate concentrations in seawater complicate denitrification in attached growth processes. Diffusion phenomena inherent to these processes favour the growth of sulphate reducing bacteria in the deep layer of the biofilm (Tal *et al.*, 2003; Welander *et al.*, 2003) and a nitrate residual should be maintained to prevent this phenomenon from occurring (Balderson and Sieburth, 1976). Sulphate reduction consumes the carbon source necessary for denitrification and generates sulphides (H_2S). Sulphides are toxic to organisms and inhibit the respiration of nitrous oxide (N_2O) to nitrogen gas (Schonharting *et al.*, 1998), N_2O being a gas with a global warming potential (GWP_{100}) 310 times that of CO_2 (Greatorex, 2000). Natural anoxic marine environments where sulphate reduction occurs are associated with N_2O production (Naqvi *et al.*, 2000).

Minimizing dead mixing zones and carrier fouling is of concern in almost every biofilm process in order to improve performance. With seawater, it is of even greater concern as high sulfate-reduction rates may occur if anaerobic conditions prevail. Some MBBRs use mechanical devices for carrier mixing instead of air-lifts in order to maintain anoxic conditions (Odegaard *et al.*, 1994). This agitation method tends to be inadequate and results in large dead mixing zones (Matsumura *et al.*, 1997) which favours excessive biomass growth on the carriers immobilized within these zones (Tal *et al.*, 2003). Dead mixing zones and excessive biomass growth reduces carrier effective surface area and creates potential sulphate reduction zones at both the microscopic and macroscopic scales.

4.1.4 Residual substrate in the effluent

Another concern for some seawater aquariums and aquaculture systems is that the carbon source in the effluent of the denitrification process must be minimized, as in the case of post-denitrification processes for drinking water, because of downstream excessive biomass growth and the potential harm to animal life by the formation of sulphides (Mekonen *et al.*, 2001).

4.1.5 Objectives

A pilot scale submerged MBBR was designed at the Montreal Biodome to deal with constraints of seawater denitrification by an attached growth process to eventually optimize the full scale MBBR. This paper reports on the reactor characteristics, its treatment performance at different C/N ratios and its efficiency at preventing sulphate reduction by limiting biofilm thickness, dead mixing zones and residual substrate in the effluent.

4.2 Materials and methods

4.21. Seawater

Seawater from the Montreal Biodome marine mesocosm was used in the experiments. This closed circuit system contains 3.25 million litres of artificial seawater (Instant Ocean, Aquarium Systems inc, Mentor, OH) at a salinity of 28 g l^{-1}, which corresponds to a SO_4-S concentration of about 2150 mg l^{-1}. The mesocosm seawater properties are shown in Table 4-1. Orthophosphates concentration was 18-20 mg P l^{-1} and ammonia near zero during the test period. The seawater was taken at the effluent of a mesocosm sand filter, where the seawater temperature is stable over time, the

dissolved oxygen is always at saturation and the residual dissolved organic carbon is non-biodegradable refractory organic matter.

Tableau 4-1 : Seawater and deoxygenated water properties

	Temp.	D.O.	pH	DOC	NO_2	NO_{2+3}
Units	°C	mg O_2 l^{-1}	pH	mg C l^{-1}	mg N l^{-1}	mg N l^{-1}
Seawater	13.7 ± 0.6	8.7 ± 0.1	7.9 ± 0.1	3.6 ± 1.3	0.01 ± 0.01	47.8 ± 4.7
Deoxygenated seawater Periods A to F	19.5 ± 0.4	0.4 ± 0.1	7.7 ± 0.1	4.0 ± 1.2	0.5 ± 0.3	49.0 ± 3.9
Deoxygenated seawater Period G	16.3 ± 0.4	0.7 ± 0.2	7.6 ± 0.0	5.3 ± 0.8	0.2 ± 0.1	53.7 ± 2.3

4.2.2 Pilot scale

Two bioreactors in series with 110 l working volume each, 43 cm diameter and with conical bottom were used for deoxygenation and denitrification, respectively (Fig. 4-1). Completely-mixed conditions were maintained in each bioreactor with 95 W magnetic drive centrifugal pumps (model TE-5-MD-SC, Little Giant Pump Co., Oklahoma City, OK). Methanol was added as a carbon source to both stages, and trace elements to the second stage, using dual-channel variable speed peristaltic pumps (model C/L, Cole-Parmer's Masterflex®, Vernon Hills, IL). The trace elements solution consisted of iron, manganese and copper at concentrations of 150µg l^{-1}, 80µg l^{-1} and 10µg l^{-1}, respectively. Indigenous biomass contained in the seawater was used to colonize carriers.

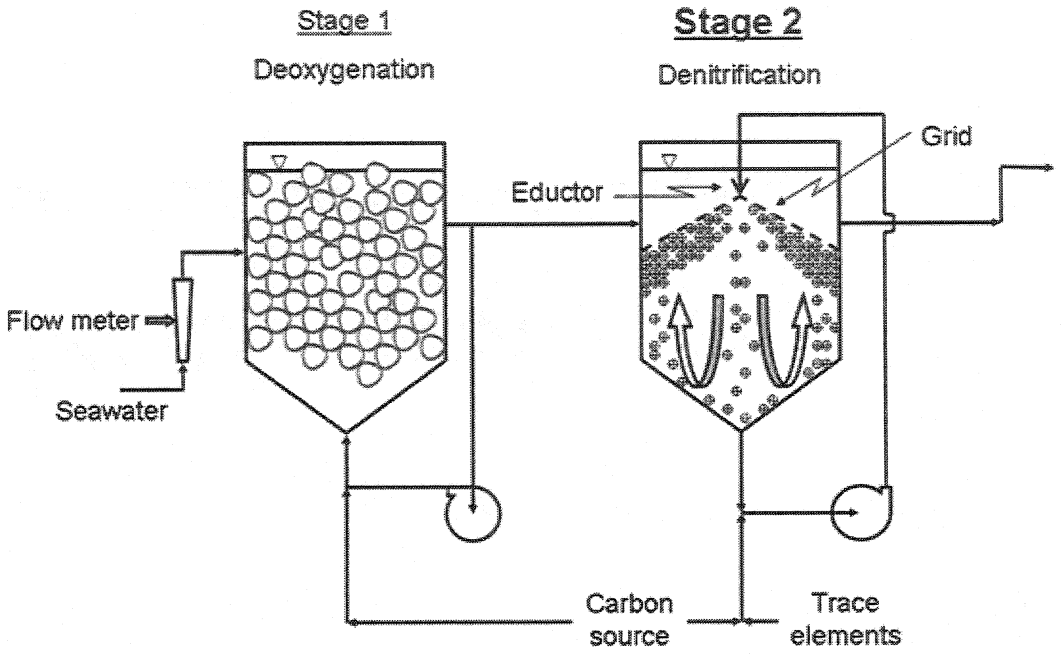


Figure 4-1 : Schematic diagram of experimental setup: Two CFSTR in series for deoxygenation and denitrification, respectively.

The first stage, a deoxygenation unit, was a packed bed biofilter filled to 80% of its total volume with 63mm random plastic carriers (Nupac 2, Lantec Products inc., Norwood, MA). These carriers have a surface area of 180 m^2 m^{-3}, a void fraction of 91% and a density of about 0.90. The aim of this stage was to remove dissolved oxygen from the influent of the denitrification unit, without denitrifying, to ensure that anoxic conditions prevailed in the second stage. This way, we maximized the colonization of the second stage carriers by nitrate-respiring heterotrophs. The addition of the methanol was adjusted to maintain the effluent dissolved oxygen concentration (D.O.) below 1 mg O_2 l^{-1} at an initial volumetric loading rate of 6.5 m^3 m^{-3} d^{-1}.

The second stage, a denitrification unit, consisted of a submerged moving bed biofilm reactor (MBBR) configured to minimize media fouling and dead mixing zones.

Carriers were kept submerged by a conical welded stainless steel grid (5mm openings, wire diameter of 0.56mm, TWP inc., Berkeley, CA) and mixing was ensured by the downflow jet of a 9.5mm glass filled polyethylene eductor (model TME, Penberthy inc., Prophetstown, IL) positioned vertically over the conical grid (Fig. 1). The unique jet configuration was intended to create sufficient hydrodynamic shear to prevent carrier fouling and to create a hydraulic movement minimizing the surface diffusion of oxygen in the reactor. The oxygen transfer coefficient (k_La_{20}) of the pilot MBBR was of 0.03 h^{-1}. The 2.5cm spherical polyethylene carrier (TriPack; Jaeger Products inc., Houston, TX) used in the second stage had a fill ratio of 25%, a surface area of 278 m^2/m^3, a void space of 90% and a density of 0.89. Effective surface area for biofilm attachment was estimated to be 35% of the total surface area since no growth was observed on the outer parts of the carrier. The trace element solution was injected in excess, in accordance with Labbé *et al.* (2003).

The experimentation lasted 178 days. Periods of experimentation A to G corresponded to distinct applied C/N ratio or volumetric loading rates to the second stage (Tableau 4-2).

4.2.3 Calculations and stoichiometry

Average experimental conditions (applied C/N ratios and N loading rates) and methanol consumptions were calculated over whole period durations whereas process performances (denitrification rates (r_{DN}) and efficiencies) were calculated only over quasi steady-state periods when applicable.

Methanol consumption, expressed as chemical oxygen demand (COD) consumed per N removed and per NO_2 formed, was calculated by subtracting effluent dissolved organic carbon (DOC) from the applied methanol. Each g of methanol corresponds to 1.5 g COD (Rittman and McCarty, 2001).

Theoretical amounts of substrate required for complete denitrification, for the respiration of nitrate to nitrite and for sulphate reduction, accounting for biomass growth with NO_3 as N source, were obtained from bioenergetics and stoichiometry (Rittman and McCarty, 2001). They are respectively of 3.6 and 1.5 g COD g NO_3-N^{-1} and 2.1 g COD g SO_4-S^{-1}.

Steady-state biofilm conditions were considered reached for specific periods when nitrate and nitrite concentrations at the effluent of the denitrification unit were stable (Rittman and McCarty, 2001).

4.2.4 Analytical methods

NO_{2+3}, NO_2, DOC, and pH were measured according to Standard Methods (APHA, AWWA and WEF, 1998), respectively using methods 4500-NO_3^--E, 4500-NO_2^--B, 5310-C and 4500-H^+-B. NO_{2+3} and NO_2 analysis were made with a Lachat automated ion analyzer or with a Hach test kit for on-site measurement. For all DOC analysis and for other analyses that were not performed immediately after sampling, samples were pressure filtered on a 0.2 µm filter and frozen prior to analysis. DOC was analyzed with a TOC meter (Model DC-180, Tekmar-Dohrmann, Cincinnati, OH). Dissolved oxygen was measured on-site with a portable Oxymeter (Model 57, probe 5739, YSI inc., Yellow Springs, OH).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Deoxygenation

Dissolved O_2 concentrations below 1 mg l^{-1} were quickly attained in the first stage and were maintained throughout the experimentation (Table 4-1). Once the methanol addition was set it did not need any major adjustment since influent seawater

temperature was constant and dissolved oxygen near saturation. Deoxygenation had no significant effect on pH and DOC or NO_3 concentrations and NO_2-N concentration in the deoxygenated seawater was kept below 1 mg l^{-1}. Due to recirculation, water temperature increased by 2 to 6°C in stage 1, depending on the influent volumetric loading rate. Efforts were made at this stage to maintain the seawater characteristics, particularly the dissolved organic carbon (DOC), the nitrate and the nitrite concentrations. This was done by limiting the deoxygenation reaction with just the right amount of methanol and by periodically backwashing the biofilter manually to flush excess biomass, limiting biofilm thickness thus preventing denitrification and nitrite formation from occurring. Over-sizing of the first stage contributed to complete methanol consumption since hydraulic retention time (HRT) was not a limiting factor. Deoxygenation stage was efficient at removing oxygen from the seawater without affecting other parameters which would have influenced the operating conditions of the submerged MBBR.

4.3.2 Submerged MBBR performance

Methanol addition in the second stage began on day 42 and lasted 136 days. The C/N ratio was incremented stepwise until residual NO_3-N concentration in the effluent was below 5 mg l^{-1} (Period F, Fig. 4-2). Since high levels of sulphate are present in seawater, a nitrate residual was desirable to prevent sulphate reduction. Periods of experimentation A to F corresponded to distinct applied C/N ratio and a constant volumetric loading rate of 6.5 m^3 m^{-3} d^{-1} (Table 4-2). A maximum treatment efficiency of 88% was reached during period F, corresponding to an effluent NO_3-N concentration as low as 1.7 ± 0.7 mg l^{-1} (6.3 ± 1.6 mg NO_{2+3}-N l^{-1}). This efficiency was maintained for 21 d at a C/N ratio of 4.2 and a water temperature of 23°C. During period F, the surface denitrification rate was 12.8 ± 0.4 g NO_{2+3}-N m^{-2} d^{-1}.

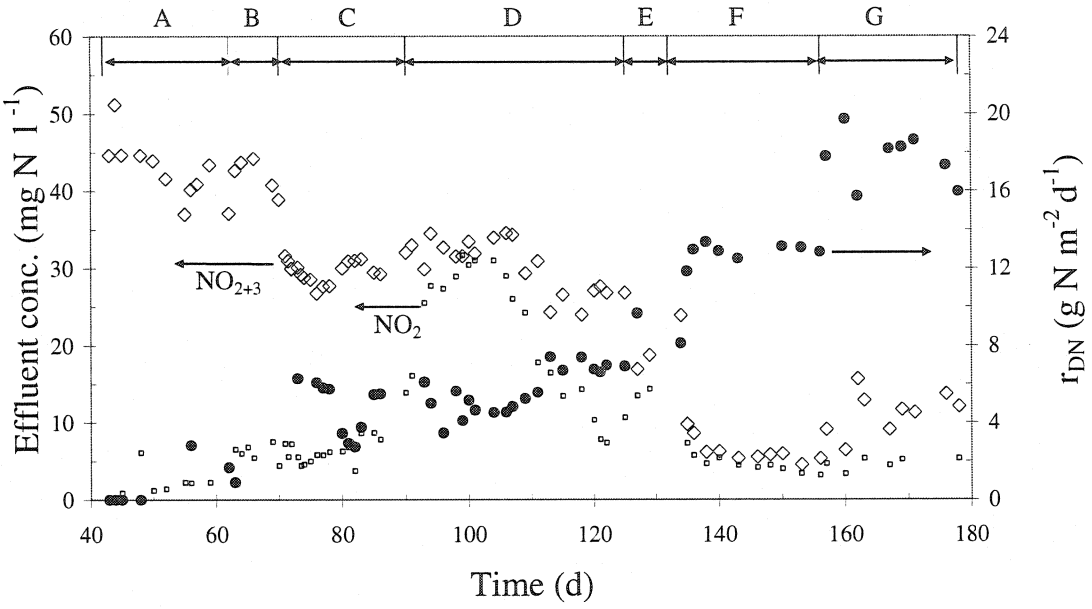


Figure 4-2 : Evolution of the effluent NO_{2+3} and NO_2 concentrations and of the denitrification rates.

Process capacity, in terms of denitrification rate, was verified during period G by increasing the volumetric loading rate from 6.5 to 9.8 m^3 m^{-3} d^{-1}. Efforts were made to keep the C/N ratio similar to that in period F. The maximum surface denitrification rate was reached for 21 days during period G with 17.7 ± 1.3 g NO_{2+3}-N m^{-2} d^{-1} at a C/N ratio of 4.3 and a water temperature of 19°C. The denitrification rate during period G was considered maximal since the denitrification efficiency dropped from 88% to 78% even though denitrification rates increased (Figure 4-3). At this rate, effluent NO_{2+3} concentrations varied between 6.4 and 15.7 mg N l^{-1} and NO_2 concentrations varied between 3.1 and 5.3 mg N l^{-1} (Fig. 4-2).

Tableau 4-2 : Experimental conditions and results for periods A to G

			Period						
	Parameter	Units	A	B	C	D	E	F	G
Conditions	Period duration	d	42 - 62	63 - 70	71 - 90	91 - 125	126 - 132	133 - 156	157 - 178
	C/N ratio applied	g COD g N^{-1}	0.6 ± 0.05	1.0 ± 0.10	1.9 ± 0.15	2.1 ± 0.12	2.9 ± 0.03	4.2 ± 0.35	4.3 ± 0.30
	Avg. NO_{2+3} loading rate	g N m^{-2} d^{-1}	12.6	12.6	12.9	14.0	14.3	14.6	22.0
	Influent NO_{2+3} conc.	mg N l^{-1}	46.1 ± 3.4	46.4 ± 4.3	47.2 ± 3.6	50.7 ± 0.5	52.2 ± n.a.	53.2 ± 1.4	54.2 ± 2.0
Results	Denitrification rate (r_{DN})	g N m^{-2} d^{-1}	1.2 ± 1.2	1.2 ± 0.9	4.8 ± 1.2	7.0 ± 0.3	9.7 ± n.a.	12.8 ± 0.4	17.7 ± 1.3
	Denitrification efficiency	%	9%	9%	37%	49%	68%	88%	78%
	Observed / Theoretical methanol consumption	%	85%	151%	127%	91%	99%	97%	105%
	Residual methanol	mg C l^{-1}	0.1± 0.1	0.4 ± n.a.	1.4 ± 0.8	2.5 ± 0.7	n.a.	12.6 ± 3.8	16.5 ±4.5

The maximum denitrification rate observed in this study is in the order of those reported from the literature when expressed as volumetric rates with 1.7 kg N m^{-3} carrier d^{-1}. When that rate is expressed as a surface denitrification rate, as suggested for MBBRs by Odegaard *et al.* (2000), it ranks among highest ones with a value of 17.7 g N m^{-2} d^{-1} (Table 4-3). The only surface denitrification rate close to that observed in this study was obtained with an influent nitrogen concentration as high as 400-800 mg NH_4-N l^{-1} prior to almost complete nitrification and denitrification (Welander *et al.*, 1998). It is therefore possible to obtain with seawater in a submerged MBBR denitrification rates superior to those obtained from freshwater in other MBBR systems.

Tableau 4-3 : Maximum specific denitrification rates (r_{DN}) as a function of the carrier effective surface area in MBBRs

Influent	N form	N concentration (mg N l^{-1})	Max. r_{DN} (g N m^{-2} d^{-1})	Reference[1]
Municipal and industrial WW	TN	45	1.3	a
Municipal WW	NO_3^-	13	2.5	b
Artificial medium	NO_3^-	90	4.6	c
Municipal landfill leachate	NH_4^+	400-800	15.7	d
Artificial seawater	NO_3^-	54	17.7	This study

Note: [1]reference a: Odegaard *et al.* (1994); b: Aspegren *et al.* (1998); c: Welander et al. (2003); d: Welander et al. (1998).

4.3.3 Process control by methanol addition

For periods A to F, during which nitrate and volumetric loading rates were constant, the denitrification rates were nearly proportional to the applied C/N ratio (Fig. 4-3). Also, for periods A, B, C, D and F, during which quasi steady-state was reached and nitrate and volumetric loading rates were constant, the proportion of unconsumed methanol was proportional to the applied C/N ratio (Fig. 4-4). These observations suggest the possibility of adjusting the methanol addition to control the effluent NO_3 and residual methanol concentrations. Applying lower than optimal C/N ratio would be useful in closed-circuit systems where effluent DOC concentration must meet requirements. Denitrification at low C/N ratio, however, may be linked to the production of nitrous oxide N_2O (Itokawa *et al.*, 2001) and to temporary nitrite build-up. Such a nitrite build-up was observed during period D, over a 30-day period (Fig. 4-2), after which steady-state was reached. As nitrite trends showed the same pattern at the beginning of period E, C/N ratio was increased and therefore no steady-state was reached during this period. These observations concerning the C/N ratio indicate that it could be used to control desired effluent NO_3 or DOC concentrations, but that a low C/N ratio could lead to temporary process instability.

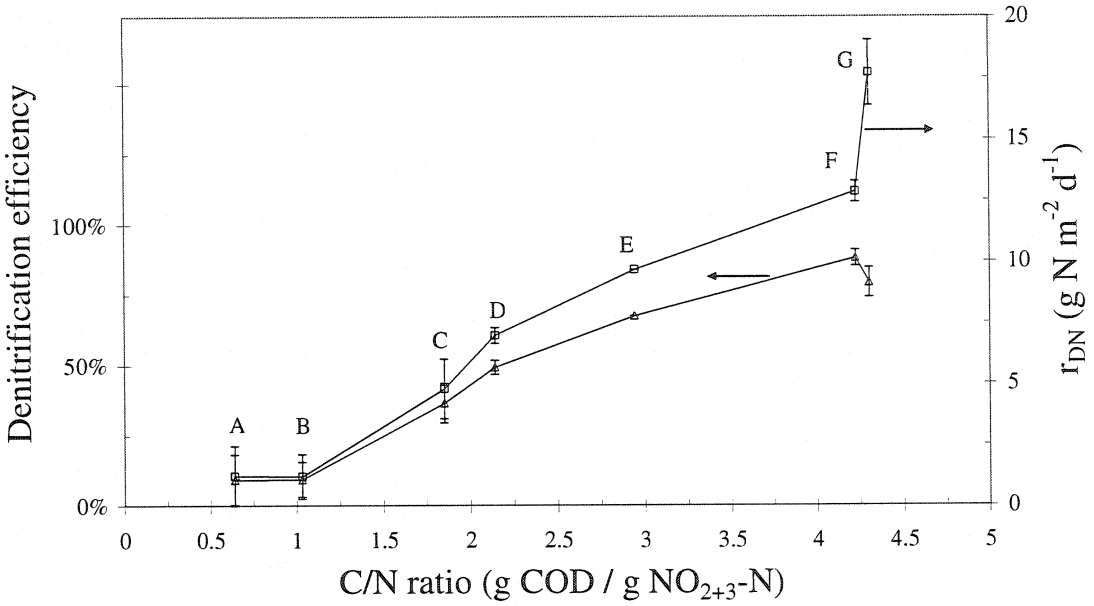


Figure 4-3 : Average denitrification rates and treatment efficiencies observed as a function of the applied C/N ratios.

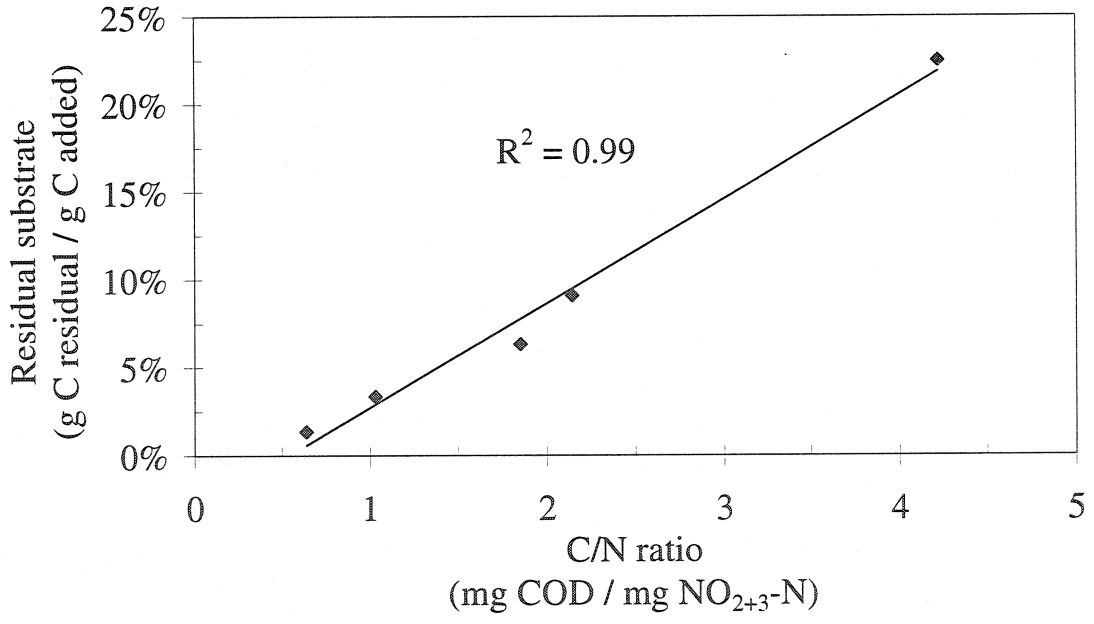


Figure 4.4 : Residual methanol in the effluent as a function of the applied C/N ratio, at steady-state and for a given volumetric loading rate.

4.3.4 Biofilm thickness

A qualitative study of the biofilm thickness showed that the downflow jet pattern of the denitrification unit was effective at preventing carrier fouling. A change in biofilm thickness was noticeable from one period to the next but it was maintained thin even during the maximal denitrification activity period. Microscopic pictures of a carrier taken during period G (day 174; Fig. 4-5) show that no fouling occurred since the biofilm did not thicken significantly from period A to G and that it was essentially absent from the outer surfaces of the carrier. At times carrier fluidization was temporarily stopped because of magnetic pump failure, causing the biofilm to thicken and to be less dense. Once pumping was resumed, the biofilm thickness quickly returned to its initial state. Hydrodynamic shear stress induced by the downflow jet of the eductor was sufficient to prevent carrier fouling during the 136 days denitrification period.

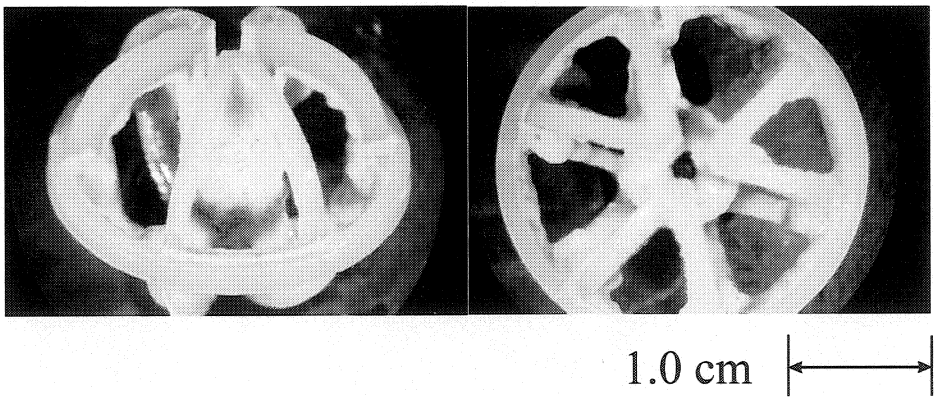


Figure 4-5 : Pictures of carriers taken on day 178 (period G) showing attachment surface and biofilm thickness after 136 days of experimentation.

4.3.5 Sulfate reduction

As sulphate reduction was highly undesirable in the process, a particular attention was given to that concern. Many indications of the absence of that reaction were noticeable.

First, the characteristic odour of H_2S was never detected in the bioreactor although it was detected in downstream piping dead zones during periods of higher effluent residual methanol (periods F and G, Table 4-2).

Second, the ratios of methanol consumption to reduced NO_{2+3} were very close to the theoretical stoichiometric values during the periods D to G (Table 4-2) during which sulphate reduction was most probable. This indicates that no other reaction than denitrification was significantly taking place. During lower efficiency periods (A to C), the precision of the NO_{2+3} analysis (3.3 mg l^{-1}) led to some fluctuations and errors on the estimation of the methanol consumption because of the small difference between influent and effluent NO_{2+3} concentration. Theoretical amounts of substrate required for complete denitrification, for the respiration of nitrate to nitrite and for sulphate reduction are 3.6 and 1.5 g COD g NO_3-N^{-1} and 2.1 g COD g SO_4-S^{-1}, respectively. These values indicate that the reaction of sulphate reduction would consume significant amounts of carbon compared to the denitrification reactions which was not the case.

Third, after an accidental high sulphate reducing period in the MBBR, the denitrification activity recovered within 2 days. Biomass was exposed to a high level of H_2S and high temperatures (35°C) from day 129 to 132 due to a problem with the feeding of the deoxygenated seawater to the MBBR. During that period, only a low flow of deoxygenated seawater was fed to the denitrification unit while methanol and trace elements continued to enter the reactor at usual flows, causing the C/N ratio to

increase significantly. A strong H_2S odour was then perceived in the bioreactor during that anaerobic period and ferrous sulphide caused the water to turn black and opaque. Biomass showed a good resistance to that toxicity shock as only two days after the problem was corrected, full denitrification potential was recovered. The sulphate-reducing activity established in the reactor during that period did not persist, confirming that anaerobic conditions were not significant in the biofilm when proper operating conditions were maintained.

Thus, the absence of H_2S odour, the methanol consumption ratios being very close to theoretical values and the fast recovery after a high sulphate-reducing period, all indicated that conditions in the submerged MBBR did not favour sulphate reduction with proper operating conditions.

4.4 Conclusions

This study showed the efficiency of a submerged MBBR at performing denitrification of saltwaters containing high sulphate concentration. The hydraulic configuration of the bioreactor was efficient to limit biofilm thickness and dead mixing zones. Combined to a well controlled addition of substrate, the submerged MBBR was effective to:

- control denitrification rates by adjusting the applied C/N ratio, reaching as high as 17.7 g NO_{2+3}-N m^{-2} d^{-1}
- control the effluent dissolved organic carbon by adjusting the applied C/N ratio,
- lower nitrate concentration from more than 50 to about 2 mg N l^{-1} without sulphate reduction,
- limit biofilm thickness and prevent carrier fouling,
- resist to H_2S toxicity shock.

The submerged MBBR could be scaled up to denitrify seawater in closed circuit aquariums or aquaculture systems where water changes are problematic and expensive and must be minimized. A proper skimming system should be included in the process to remove scum and sludge produced by the process. With a carrier allowing a higher filling ratio and offering a higher effective surface area, this process can reach high treatment efficiencies compared to existing attached growth processes.

Acknowledgements: We thank Jean Bouvrette, the engineering staff of the Biodôme de Montréal and Denis Bouchard of Ecole Polytechnique for technical assistance and Dwight Houwelling for linguistic revision. This research was financially supported by a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Strategic grant and by the Biodôme de Montréal.

4.5 References

APHA, AWWA, WEF. (1998) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed. Washington, DC: American Public Health Association.

Aspegren, H., Nyberg, U., Andersson, B., Gotthardsson, S., La Cour Jansen, J. (1998) Post denitrification in a moving bed biofilm reactor process. Water Science and Technology **38** (1), 31-38.

Balderson, W. L., Sieburth, J. McN. (1976) Nitrate removal in closed-system aquaculture by columnar denitrification. Applied and Environmental Microbiology **32,** 808-818.

Catalan-Sakairi, M., Yasuda, K., Matsumura, M. (1996) Nitrogen removal in seawater using nitrifying and denitrifying bacteria immobilized in porous cellulose carrier. Water Science and Technology **34** (7-8), 267-274.

Glass, C., Silverstein, J. (1999) Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater. Water Research **33** (1), 223-229.

Greatorex, J. M. (2000) A review of methods for measuring methane, nitrous oxide and odour emissions from animal production activities. 27 p., Uppsala: JTI - Institutet för jordbruks - och miljöteknik .

Grguric, G., Coston, C. J. (1998) Modeling of nitrate and bromate in a seawater aquarium. Water Research **32** (6), 1759-1768.

Grguric, G., Wetmore, S. S., Fournier, R. W. (2000) Biological denitrification in a closed seawater system. Chemosphere **40** (5), 549-555.

Intrasungkha, N., Keller, J., Blackall, L. L. (1999) Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater. Water Science and Technology **39** (6), 183-190.

Itokawa, H., Hanaki, K., Matsuo, T. (2001) Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. Water Research **35** (3), 657-664.

Labbé, N., Parent, S., Villemur, R. (2003) Addition of trace metals increases denitrification rate in closed marine systems. Water Research **37** (4), 914-920.

Matsumura, M., Tsubota, H., Ito, O., Wang, P.-Ch., Yasuda, K. (1997) Development of bioreactors for denitrification with immobilized cells. Journal of Fermentation and Bioengineering **84** (2), 144-150.

Mekonen, A., Kumar, P., Kumar, A. (2001) Use of sequencing batch reactor for biological denitrification of high nitrate-containing water. Journal of Environmental Engineering **127** (3), 273-280.

Naqvi, S. W. A., Jayakumar, D. A., Narvekar, P. V., Naik, H., Sarma, V. V. S. S., D'Souza, W., Joseph, S., George, M. D. (2000) Increased marine production of N_2O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf. Nature **408** (6810), 346-349.

Odegaard, H., Gisvold, B., Strickland, J. (2000) Influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process. Water Science and Technology **41** (4), 383-391.

Odegaard, H., Rusten, B., Westrum, T. (1994) New moving bed biofilm reactor - applications and results. Water Science and Technology **29** (10-11), 157-165.

Parent, S., Morin, A. (2000) N budget as water quality management tool in closed aquatic mesocosms. Water Research **34** (6), 1846-1856.

Payne, W.J. (1981) Denitrification, 1st Ed. New York: Wiley-Interscience.

Peyton, B. M., Mormile, M. R., Petersen, J. N. (2001) Nitrate Reduction with Halomonas campisalis: Kinetics of denitrification at pH 9 and 12.5% NaCl. Water Research **35** (17), 4237-4242.

Rittmann, B.E., McCarty, P.L. (2001) Environmental Biotechnology: principles and application, 2nd Ed. New York: Mc Graw Hill.

Sauvé, I. (2000) Characterization of the seawater denitrification unit at the Montreal Biodôme (In French). Master Thesis, 210 p., Ecole Polytechnique of Montreal, Montreal.

Schonharting, B., Rehner, R., Metzger, J. W., Krauth, K., Rizzi, M. (1998) Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrifying activated sludge caused by H_2S-containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model. Water Science and Technology **38** (1), 237-246.

Soto, O., Sanchez, O., Aspe, E., Roeckel, M. (2002) Denitrification Kinetics of Simulated Fish Processing Wastewater at Different Ratios of Nitrate to Biomass. Biotechnology Letters **24** (14), 1173-1176.

Tal, Y., Watts, J. E. M., Schreier, S. B., Sowers, K. R., Schreier, H. J. (2003) Characterization of the microbial community and nitrogen transformation processes associated with moving bed bioreactors in a closed recirculated mariculture system. Aquaculture **215** (1-4), 187-202.

Welander, U., Henrysson, T., Welander, T. (1998) Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. Water Research **32** (5), 1564-1570.

Welander, U., Mattiasson, B. (2003) Denitrification at low temperatures using a suspended carrier biofilm process. Water Research **37** (10), 2394-2398.

Yu, S. M., Leung, W. Y., Ho, K. M., Greenfield, P. F., Eckenfelder, W. W. Jr. (2002) The impact of sea water flushing on biological nitrification-denitrification activated sludge sewage treatment process. Water Science and Technology **46** (11-12), 209-216.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Ce chapitre présente les résultats de caractérisation des réacteurs, des essais en cuvée et de la modélisation avec le logiciel GPS-X. Aussi, les résultats obtenus au cours des essais en chemostat n'ayant pas été intégrés dans l'article constituant le chapitre précédent, sont détaillés dans présent chapitre.

5.1 Caractérisation des bioréacteurs

5.1.1 Résultats de l'essai de traçage à la fluorescéine

L'essai de traçage à la fluorescéine visait à confirmer le bon comportement hydrodynamique du réacteur à lit mobile pilote. La figure 5-1 présente la courbe C obtenue de l'essai de traçage et la courbe C théorique, ainsi que les TRH correspondants. La courbe C obtenue est lisse et se confond avec la courbe théorique, ce indique un bon comportement hydraulique. Aussi, la différence de moins de 1% entre le TRH_{moy} expérimental et le TRH_{moy} théorique confirme le bon mélange du réacteur.

Pour vérifier la validité de l'essai de traçage à la fluorescéine, la masse de traceur récupérée au cours de l'essai, représentée par l'aire sous la courbe C expérimentale, a été mesurée et est de 99,6%. Ce résultat indique que l'échantillonnage de l'essai a été effectué de façon efficace et que les résultats de l'essai de traçage peuvent donc être considéré comme étant fiable.

L'essai de traçage a permis de confirmer que les bioréacteurs étaient complètement mélangés et que les temps de rétention hydraulique théoriques peuvent être utilisés pour les calculs de façon fiable. Les résultats bruts de l'essai de traçage à la fluorescéine sont présentés à l'annexe D.

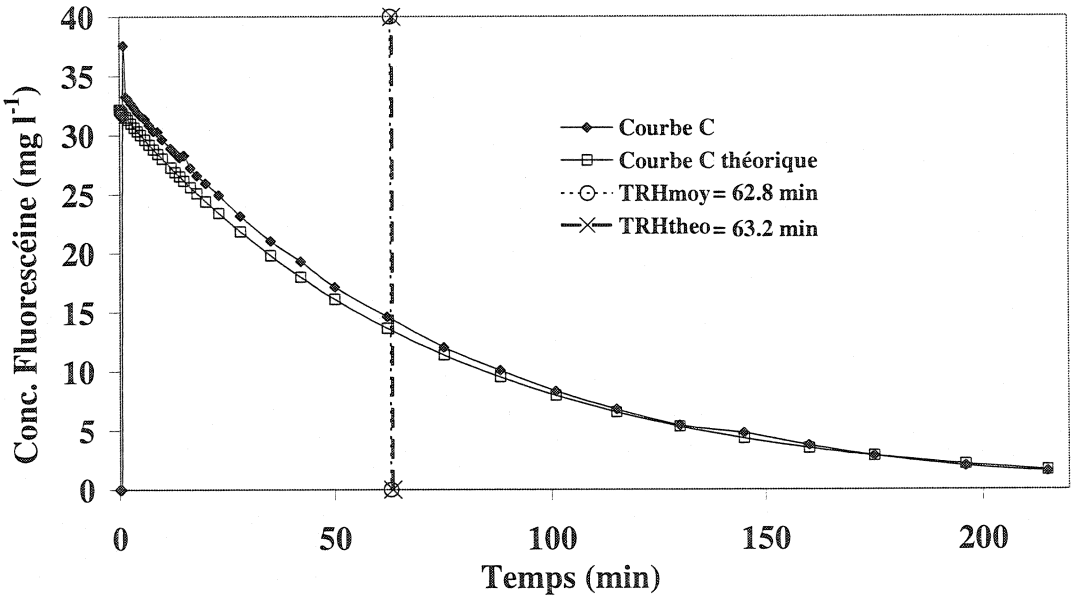


Figure 5-1 : Courbes C expérimentales et théoriques et TRH correspondants lors de l'essai de traçage à la fluorescéine.

5.1.2 Résultats de l'essai de détermination du k_La

Le k_La est normalement utilisé pour caractériser l'efficacité des systèmes d'aération dans les systèmes aérés. Dans le cadre de ce projet, sa valeur a été vérifiée afin de mesurer l'importance de l'apport en oxygène par diffusion par la surface. Une valeur faible de k_La pour un réacteur anoxie est souhaitable.

Les courbes d'évolution de l'oxygène dissous et de la température au cours de l'essai sont présentées à la figure 5-2 alors que la figure 5-3 montre la pente représentant le

k_La obtenu expérimentalement. Les résultats bruts de l'essai de détermination du k_La sont présentés à l'annexe E. Le k_La obtenu, corrigé à 20°C selon l'équation 3-12, a été de 0.031 h^{-1}.

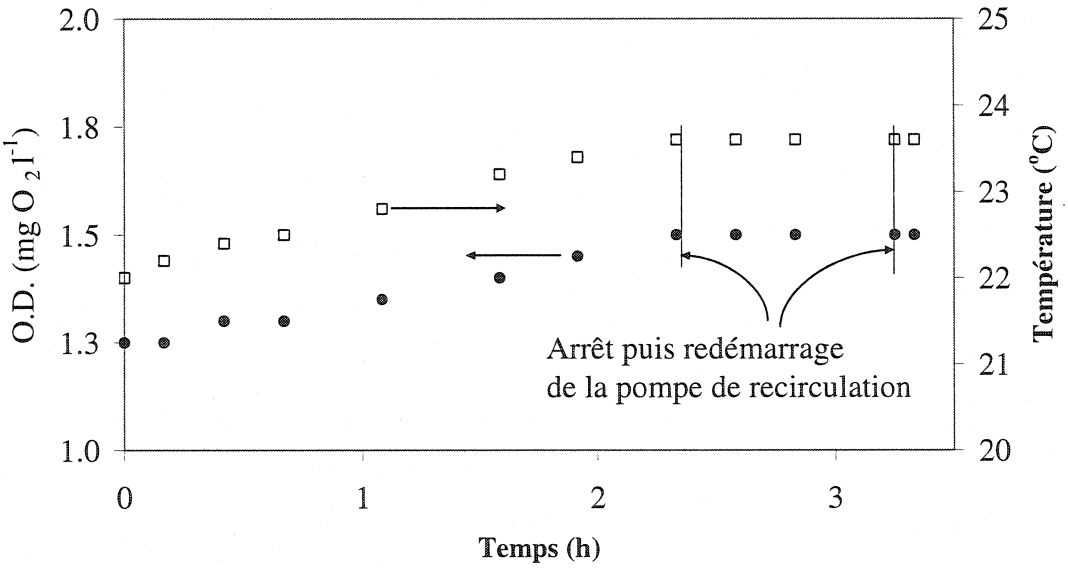


Figure 5-2 : Évolution de l'oxygène dissous et de la température au cours de l'essai de détermination du taux de transfert d'oxygène.

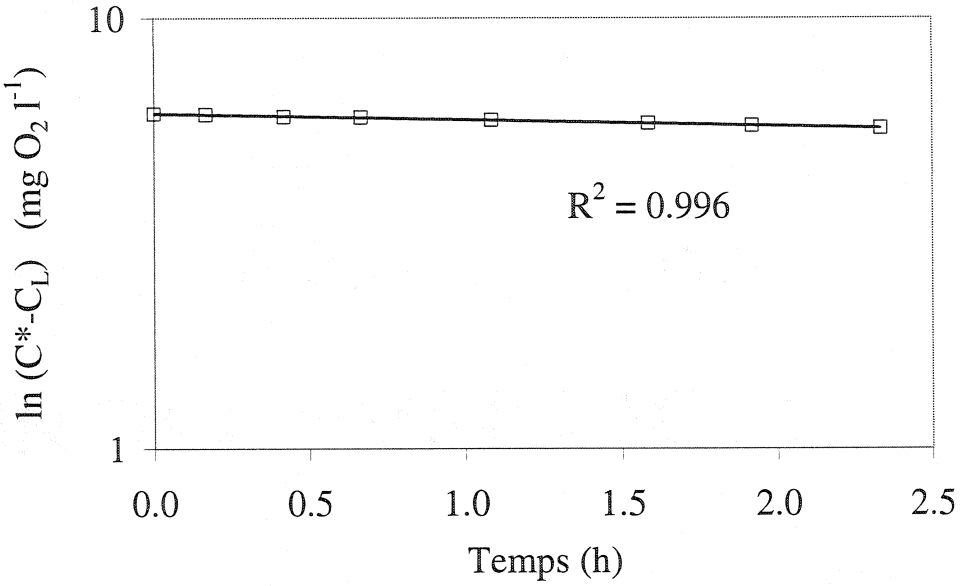


Figure 5-3 : Droite obtenue expérimentalement et dont la pente représente le k_La.

Pour les bioréacteurs pilotes du présent projet, un apport en oxygène au système de 0,5 mg d'O_2 l^{-1} sur une période d'un TRH de 140 minutes (équivalent à un débit de 0,75 l min^{-1}) représenterait un ajout en oxygène d'environ 7% par rapport à la quantité consommée pour la désoxygénation. Un tel apport en oxygène correspond à un k_La de 0,05 h^{-1}, en considérant que la concentration d'oxygène dissous dans le réacteur soit maintenue constante à 0,5 mg d'O_2 l^{-1}. Toute valeur de k_La inférieur à 0,05 h^{-1} peut donc être considérée comme suffisamment basse pour négliger l'apport en oxygène aux réacteurs de désoxygénation et de dénitrification par diffusion par la surface.

5.2 Essais en chemostat

Les essais en chemostat ont été réalisés sur une période de 178 jours, soit du 28 mai au 26 novembre 2003. Les principaux résultats de ces essais sont présentés et discutés

dans le chapitre précédent, sous forme d'article. Les résultats complémentaires à l'article sont présentés dans la présente section.

5.2.1 Désoxygénation

Pendant les 42 premiers jours des essais en chemostat, seul le bioréacteur de désoxygénation était en fonction afin de déterminer le dosage de méthanol optimal, permettant à la fois d'abaisser la concentration d'oxygène dissous sous 1 mg O_2 l^{-1} et de minimiser les concentrations de carbone organique dissous résiduel et de nitrites dans l'effluent.

Les dosages de méthanol moyens ayant permis de remplir ces conditions sont de 1,27 et 1,45 mg CH_3OH / mg O_2 (ou mol CH_3OH/mol O_2), pour les débits d'affluent de 0,75 (période G) et 0,5 l min^{-1} (périodes A à F), respectivement. Ces dosages correspondent à environ 1,5 fois le ratio stoechiométrique de 0,889 mol CH_3OH / mol O_2 (Éq. 3-1).

Une fois l'eau désaérée, ses propriétés restaient relativement inchangées, à l'exception des valeurs de température et d'oxygène dissous. Le tableau 2 résume les propriétés de l'eau désoxygénée pour les périodes où le réacteur de dénitrification était en fonction. Les résultats bruts des essais en chemostat sont présentés à l'annexe C. On observe au tableau 5-1 que pour un débit d'affluent plus élevé (période G), les concentrations d'oxygène dissous et de COD résiduel étaient plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le dosage de méthanol légèrement inférieur et un TRH plus court qu'aux périodes précédentes (périodes A à F).

La faible hausse du COD entre l'affluent provenant des filtres du SLM et l'eau désoxygénée (inférieure à 2 mg C l^{-1}) correspond au surplus de méthanol ajouté et non consommé. Comme le COD déjà présent dans l'eau du SLM était réfractaire à la

biodégradation, cette concentration résiduelle de méthanol était probablement trop faible pour être consommée aux TRH employés, le coefficient de demi-saturation (K_s) du méthanol pour les bactéries hétérotrophes étant d'environ 3,5 mg C l^{-1} (Metcalf & Eddy, 2003).

Comme les dosages de méthanol nécessaires à la désoxygénation sont très faibles, un dosage plus élevé que le ratio stoechiométrique doit donc être appliqué, aux TRH employés. Afin d'abaisser la concentration en oxygène dissous sous 1 mg O_2 l^{-1}, de limiter la production de nitrites et d'éviter de minimiser la présence de COD résiduel dans l'eau désoxygénée, un dosage de méthanol de 1,4 mg CH_3OH / mg O_2 est donc approprié.

Tableau 5-1 : Propriétés de l'eau désoxygénée

	Temp. (°C)	O.D. (mg O_2 /l)	pH	COD mg (C/l)	Alcalinité (mg $CaCO_3$/l)	NO_2 (mg N/l)	NO_{2+3} (mg N/l)
	Effluent du désox., Débit d'affluent à 0,50 l/min						
Moyenne	19.5	0.4	7.7	4.0	223	0.48	49.0
Écart-type	0.4	0.1	0.1	1.2	13	0.29	3.9
Max	20.8	0.8	7.8	5.9	250	1.36	55.9
Min	18.6	0.2	7.6	1.5	196	0.02	40.0
n	69	68	44	46	39	59	65
	Effluent du désox., Débit d'affluent à 0,75 l/min						
Moyenne	16.3	0.7	7.6	5.3	191	0.20	53.7
Écart-type	0.4	0.2	0.0	0.8	6	0.09	2.3
Max	17.4	1.0	7.6	6.6	198	0.32	56.6
Min	16.0	0.4	7.5	4.3	184	0.08	49.9
n	9	9	8	9	8	7	9

5.2.2 Production d'alcalinité par la dénitrification

Un suivi de la production d'alcalinité associée à la dénitrification a été effectué sur une période de 105 jours lors des essais en chemostat (Fig 5-4). La production moyenne d'alcalinité mesurée au cours de cette période a été de 2,58 ± 0,38 mg $CaCO_3$/mg NO_{2+3} (n=42; annexe C). La production théorique d'alcalinité par la réaction de dénitrification, tel que calculé à l'équation 3.5, est de 3,57 mg $CaCO_3$/mg NO_{2+3}. Ce ratio est complètement indépendant de la production de biomasse et donc des hypothèse sur les valeurs de f_e et de f_s. À la figure 5-4, les quelques points où la production d'alcalinité était plus élevée, au début de la période de suivi de la production d'alcalinité (jours 70 à 85), peuvent être associés à des erreurs d'analyse, étant donné le faible taux d'efficacité de dénitrification correspondant à cette période et la précision d'analyse des nitrates.

Afin de déterminer la cause de l'écart systématique entre la production d'alcalinité théorique et celle obtenue expérimentalement, une étude plus approfondie a été réalisée. Comme plusieurs résultats de carbone inorganique dissous (CIT) étaient disponibles (résultats intermédiaires des mesures du COD) pour la même période, le ratio CIT produit/alcalinité produite (mol C/mol C) a été mesuré afin de vérifier que toute l'alcalinité était bien dosée par le titrage. Le ratio CIT/alcalinité obtenu a été de 1,42 ± 0,2 mol C / mol C (n=31), ce semble indiquer qu'environ 30% du carbone inorganique produit et mesuré sous forme CIT ne l'était pas par la mesure de l'alcalinité. Dans ce cas, la production d'alcalinité par la dénitrification serait plutôt d'environ 3,7 mg $CaCO_3$ l^{-1}, ce qui correspond mieux avec la stoechiométrie.

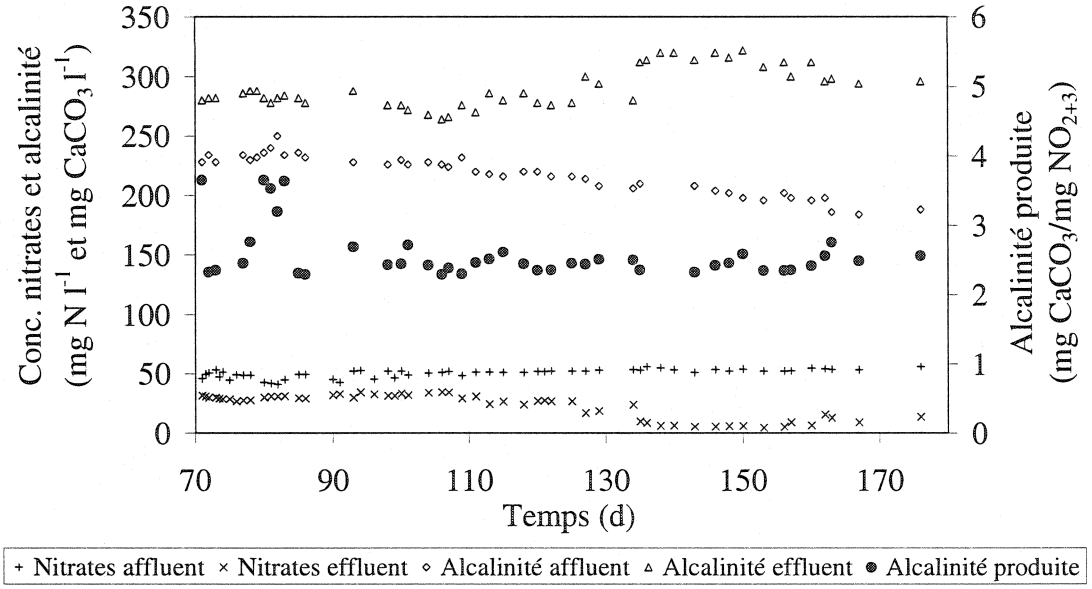


Figure 5-4 : Production d'alcalinité par la dénitrification.

Aussi, comme le pH est étroitement lié à l'alcalinité, une observation à ce niveau sera mentionnée ici. Au début de la période D, une accumulation temporaire de nitrite est survenue dans le réacteur de dénitrification, suite à un incrément du dosage en méthanol (voir chapitre précédent). Cette accumulation de nitrite a coïncidé avec une importante chute du pH, tel qu'illustré à la figure 5-5. Au cours de cette période seulement, le pH de l'effluent du réacteur de dénitrification a été inférieur à celui de l'affluent. Tel que mentionnée à la section 3.2, plus de 97% de l'alcalinité est produite au cours de la deuxième étape de la dénitrification, soit la respiration des nitrites en nitrates. Or, la dénitrification d'environ 15 mg de nitrates en azote gazeux, au cours de la période où il y a eu accumulation de nitrites (jours 86 à 120), produisait au moins 40 mg $CaCO_3$ l^{-1} d'alcalinité. Cette production d'alcalinité et la baisse de pH étaient donc simultanés. Ce phénomène demeure pour l'instant sans explication valable mais pourrait être à l'origine de la faible alcalinité mesurée (voir section 5.2.2) par rapport à la valeur théorique de 3,57 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

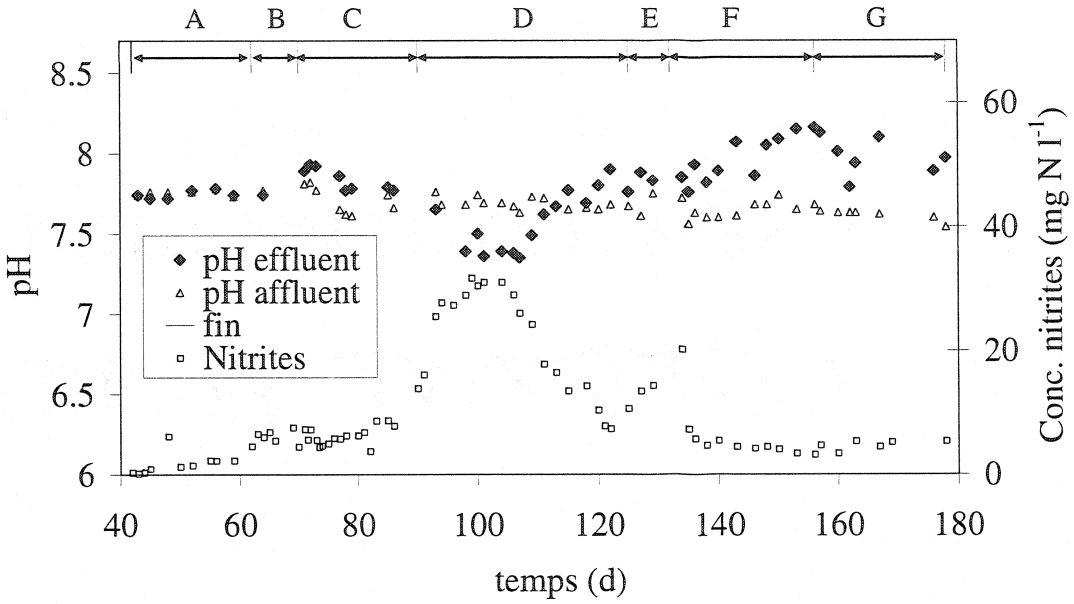


Figure 5-5 : Observation d'une baisse du pH associée à une accumulation temporaire des nitrites et survenue simultanément à une production d'alcalinité.

5.2.3 Rendement cellulaire

Le rendement cellulaire (Y_{obs}) a été mesuré à 18 reprises sur 6 échantillons d'écumes accumulées sur des périodes de 2 à 3 jours et au cours desquelles le taux de dénitrification était relativement stable et élevé (périodes F et G; Annexe C). Le Y_{obs} a été mesuré par rapport à la quantité de nitrates enlevés et de substrat consommé. Les Y_{obs} moyens obtenus ont été de 0,08 g MVES produits/g DCO consommée et 0,22 g MVES produits/g NO_{2+3} dénitrifié, ce qui correspond à 50 ± 13% seulement des valeurs théoriques calculées des équations 1 et 2 et présentées au tableau 3-1. Cette faible valeur de rendement cellulaire vient infirmer les valeurs théoriques puisque les bilans de masse, tenant compte du rendement cellulaire, ont bien fermé pour le carbone à trois reprises (99,4 ± 1,7%, voir section suivante). Effectuer les bilans de carbone à l'aide des valeurs théoriques de Y_{obs} aurait eu pour effet d'ajouter une

différence de l'ordre de 5% sur les valeurs des bilans. L'hypothèse que la perte en biomasse à l'effluent était négligeable peut donc être considérée comme valable.

Afin d'ajuster les Y_{obs} théoriques aux valeurs obtenues expérimentalement, la valeur de f_s a été réévaluée à la baisse à 0,14 au lieu de 0,25 (voir chapitre 3). Avec cette nouvelle hypothèse sur la valeur de f_s, les Y_{obs} obtenus expérimentalement correspondraient en moyenne à 100 ± 26% des valeurs théoriques. Afin d'abaisser f_s, les valeurs de TRB_{moy}, de f_d et de k_d peuvent être réévaluées et le f_s^0 diminué (voir Éq. 3.4). Le tableau 2 indique différentes combinaison de valeurs plausibles permettant d'obtenir un f_s de 0,14.

Tableau 5-2 : Combinaison de valeurs permettant d'obtenir un f_s = 0,14

	f_s^0	f_e^0	f_d	k_d	TRB_{moy}
Combinaison 1	0,350	0,650	0,90	0,1	20
Combinaison 2	0,278	0,722	0,85	0,07	20
Combinaison 3	0,220	0,780	0,85	0,05	15

Il est intéressant de noter que ce changement au niveau de la stoechiométrie influence le rendement cellulaire à la baisse d'un facteur de 2 mais ne diminue les consommations théoriques de substrat que de 11 à 14% (Annexe C). Le fait de modifier l'hypothèse de départ sur la valeur de f_s n'a donc pas d'influence majeure sur les conclusions tirées des consommations de substrat au chapitre précédent.

5.2.4 Bilan de masse

Des bilans de masse sur le carbone, l'azote et le phosphore ont été effectués à trois reprises au cours de la période G, au cours de laquelle le taux de dénitrification était maximal et relativement stable. De cette façon la production de biomasse était aussi

maximale et une durée moindre était nécessaire à la formation significative d'écumes sur le bassin. L'échantillonnage des écumes était donc moins sujet à induire des erreurs de manipulation dans les bilans.

Le tableau 5-3 résume les résultats obtenus pour les trois bilans effectués, alors que l'annexe F présente les données brutes. Les bilans ont très bien fermé pour le carbone et l'azote alors que pour le phosphore, une différence allant de 9,4 à 11,7% entre les masses d'intrants et d'extrants a été obtenue. Cette différence peut être attribuée à la formation d'un précipité de phosphore au sein du biofilm et sur les parois du réacteur. Cette hypothèse sera vérifiée dans le cadre du la maîtrise de Marianne Dupla, en cours à l'école Polytechnique de Montréal au moment de la rédaction de cet ouvrage.

Tableau 5-3 : Pourcentage des masses recouvrées au cours des bilans de masse

	Date et jour du bilan			
	03/11/12 jour 169	03/11/14 jour 171	03/11/21 jour 178	Moyenne ± écart-type
P	89.9%	109.4%	88.3%	95.9 ± 11.8%
N	99.9%	98.3%	98.6%	98.9 ± 0.8%
C	101.2%	97.8%	99.2%	99.4 ± 1.7%

Une vérification de la composition des écumes, estimée de correspondre aux proportion de la formule $C_5H_7NO_2$ (section 3.2), a été réalisée en complément aux bilans de masse. Le tableau 5-4 indique les proportions de C, H, O, N et P mesurées ou calculées dans les écumes au cours des trois bilans de masse. Les proportions typiques de N et de P dans la biomasse devraient être d'environ 6 à 14% et 3%, respectivement. Des proportions de N aussi faibles que 6% se retrouvent seulement dans la biomasse dont la croissance s'effectue avec les nitrates ou les nitrites comme source d'azote (Rittmann & McCarty, 2001 ; Metcalf & Eddy, 2003).

Les proportions de N et de P de la biomasse mesurées au cours des bilans étaient systématiquement anormalement élevées. Ces résultats semblent appuyer l'hypothèse de la présence d'un précipité de phosphore dans le biofilm et les écumes.

Tableau 5-4 : Proportions d'azote et de phosphore dans les boues générées par le procédé

Jour	169	171	178	Commentaire
C	53%	53%	53%	Calculé de $C_5H_7NO_2$
H	6%	6%	6%	Calculé de $C_5H_7NO_2$
O	28%	28%	28%	Calculé de $C_5H_7NO_2$
N	18%	26%	15%	Mesuré dans les boues (NTK / MVT)
P	7%	12%	6%	Mesuré dans les boues (P_{tot} / MVT)
Total	113%	125%	108%	

Les bilans de masse ont permis de vérifier que les échantillonnages et les analyses effectuées dans ce projet étaient réalisés adéquatement. Aussi, les bilans appuient l'hypothèse que la perte en biomasse à l'effluent était négligeable, et donc que les faibles valeurs de Y_{obs} observées à la section précédente (voir section 5.2.3) ne sont probablement pas attribuable à une perte en biomasse à l'effluent.

5.3 Essais en cuvées

Les essais en RBS ont débutés au mois de janvier 2004, suite aux essais en chemostat, et avaient pour but de vérifier l'efficacité d'un tel mode de contrôle et aussi la faisabilité du contrôle en temps réel des cuvées sur la détection du *nitrate knee*. Ces essais ont étés réalisés avec une injection de méthanol en excès au début de chaque cuvée et sans ajout d'oligo-élément. L'eau alimentée aux réacteurs provenait directement des filtres à sable et contenait donc de l'oxygène dissous à saturation.

5.3.1 Cuvées à durée fixe

Au cours des cuvées les valeurs de pH, d'O.D., de température et de potentiel rédox étaient enregistrée par le logiciel LabView (Annexe B). Un exemple d'un graphique généré par les données en acquisition est présenté à la figure 5-6. Sur ce dernier, on observe qu'au cours d'une cuvée, le pH et la température étaient croissants alors que l'oxygène dissous chutait jusqu'à une concentration nulle en environ une heure et que le potentiel rédox chutait tout au long des cuvées. On remarque aussi sur la courbe du potentiel rédox que l'encrassement de cette sonde par la biomasse avec le temps affectait principalement la valeur initiale de cuvée (valeurs élevées) et peu les valeurs de fin de cuvée (valeurs faibles).

En observant de plus près la courbe du potentiel rédox (Fig. 5-7), on remarque aussi que ce dernier chutait plus rapidement au début des cuvées, puis moins rapidement suite à la consommation de l'oxygène. Dans certains cas seulement (deux dernières cuvées) le potentiel rédox chutait à nouveau plus rapidement en fin de cuvée. Cette cassure dans le profil du potentiel rédox correspond au *nitrate knee*, et à un début de sulfato-réduction.

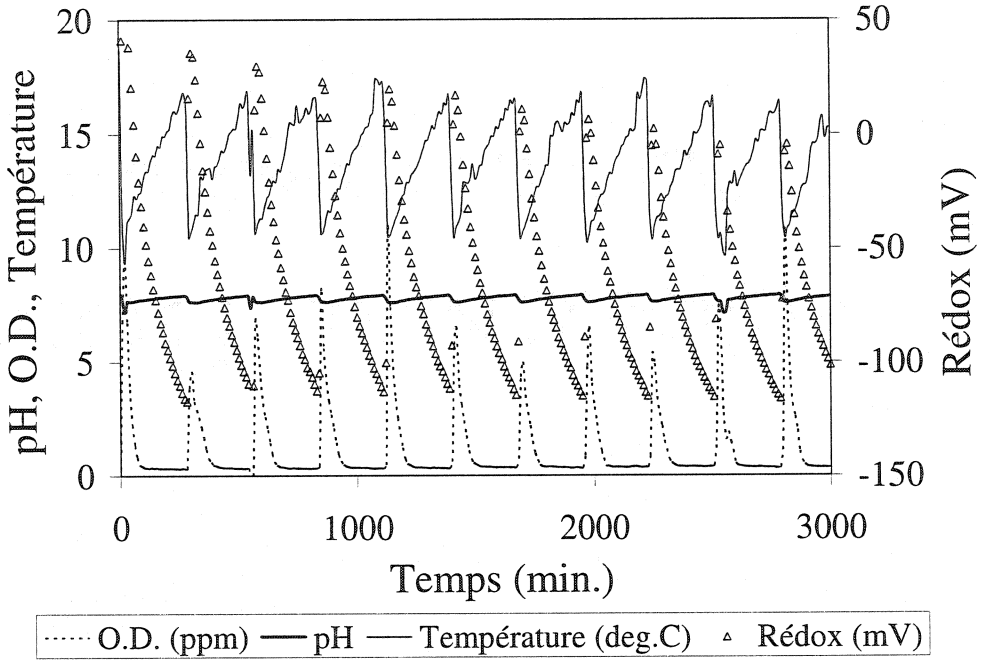


Figure 5-6 : Évolution des paramètres en acquisition au cours de 11 cuvées à durée fixe (6 février 2004).

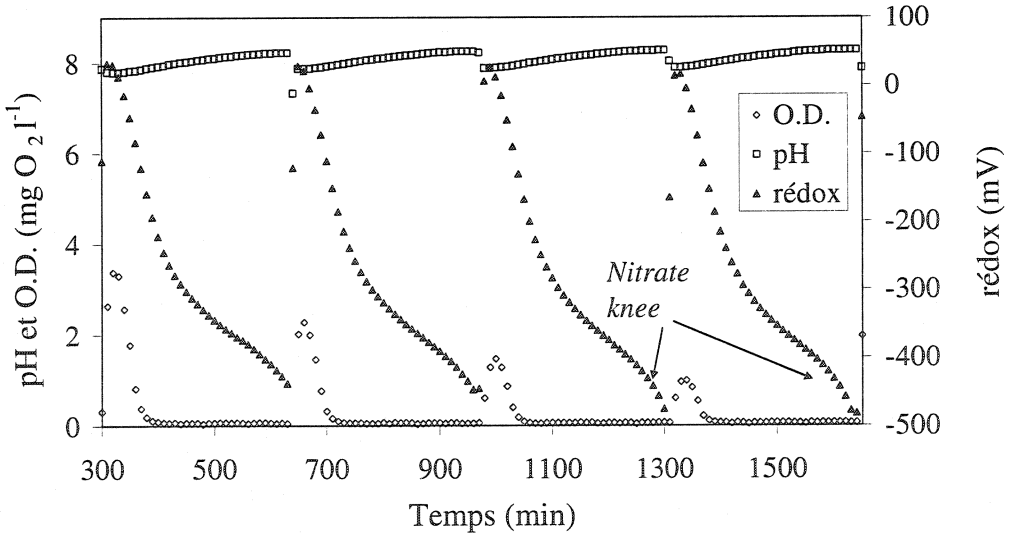


Figure 5-7 : Évolution de l'oxygène dissous, du pH et du potentiel rédox au cours de 4 cuvées à durée fixe (15 janvier 2004).

5.3.1.1 Taux de dénitrification

Les durées fixes des cycles des RBS étaient ajustées de façon à obtenir une concentration de NO_{2+3} inférieure à 10 mg N l^{-1} à la fin de la période de réaction. Le réacteur contenant déjà les supports bactériens colonisé par les essais en chemostat (RBS 1), a rapidement atteint sa capacité de dénitrification, avec des cuvées de durée de 275 minutes en moyenne. Sur une base journalière, le taux de dénitrification (r_{DN}) moyen obtenu au cours des 26 jours de fonctionnement du RBS 1 a été de 9,9 ± 0,8 g N/m^2 efficace/d (n=10), tel qu'illustré à la figure 5-8. L'annexe G présente les résultats bruts des essais en cuvée

Ce taux est inférieur au taux maximum obtenu en chemostat de 17,7 g N/m^2 efficace/d (chapitre 4), mais a été atteint sans ajout d'éléments traces et avec un seul réacteur au lieu de deux. L'affluent contenait donc de l'oxygène à saturation en début de cuvée. La biomasse hétérotrophe facultative, en plus de devoir consommer cet oxygène supplémentaire, peut aussi nécessiter un court temps d'acclimatation pour passer de la respiration aérobie à la dénitrification, et vice-versa, le temps de fabriquer les enzymes nécessaires.

Aussi, la température de l'eau au cours de chaque cuvée variait environ de 10 à 18°C alors que la température était beaucoup plus chaude et stable lors des essais en chemostat, avec des minimums et maximums enregistrés de 21,8 et 22,7°C pour la période F et de 19,1 et 20,6°C pour la période G. Une eau aussi froide comme celle du SLM tend à favoriser les organismes psychrotolérant, qui montrent une croissance optimale au-delà de 20°C mais peuvent tout de même croître à des températures plus faibles (Welander & Mattiason, 2003).

Enfin plus d'une heure de vidange et de remplissage par jour est nécessaires en RBS. Aucune dénitrification n'a lieu durant cette période, qui n'est pas incluse dans le taux présentés ici. Pour toutes ces raisons, les taux de dénitrification sont plus faibles en RBS que lors des essais en chemostat, malgré la concentration de méthanol de beaucoup supérieure et non-limitante (maintenue supérieure à 5 fois le K_s du méthanol en fin de cuvée).

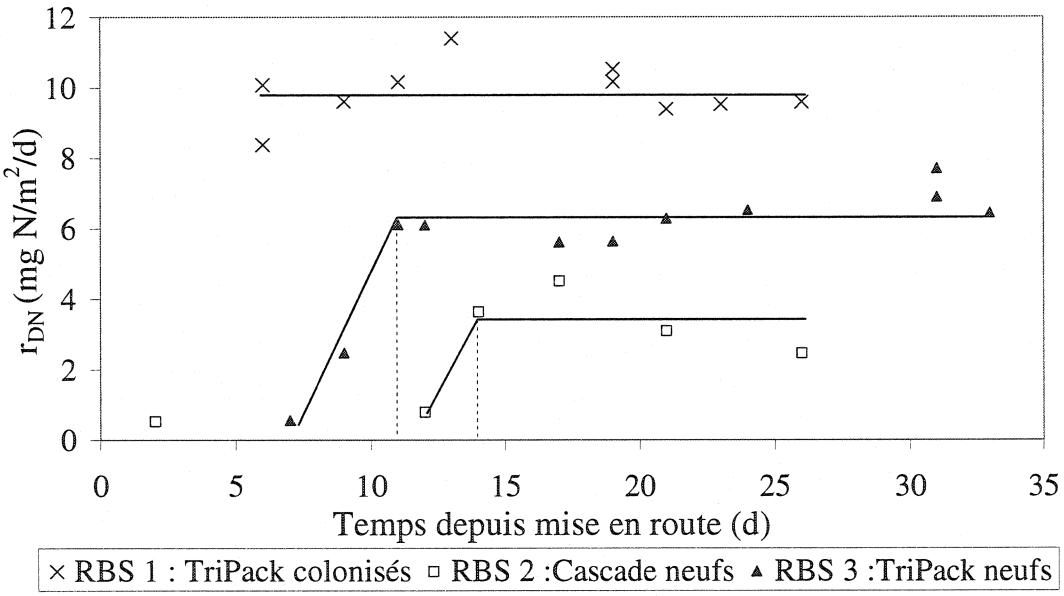


Figure 5-8 : Évolution des taux de dénitrification en alimentation en RBS.

Les RBS 2 et RBS 3 ont été démarrés avec des supports bactériens neufs, non colonisés. La figure 5-8 permet d'observer que le temps de colonisation des médias sans inoculum a été d'environ 11 à 14 jours, après quoi les taux de dénitrification sont restés relativement stables. Un suivi de l'évolution des profils de DGGE (*Denaturing Gel Gradient Electrophoresis*) a déjà démontré que la diversité de la population bactérienne du biofilm dénitrifiant du système de dénitrification à pleine échelle du SLM évolue pendant 5 semaines lors de la colonisation de nouveaux supports

bactériens (Labbé, 2003a). Ceci sous entend que cette évolution continue même une fois la capacité du procédé atteinte. Il est aussi intéressant de noter que la biomasse colonisée lors des essais en chemostat (RBS 1) semble plus efficace que celle des supports nouvellement colonisés (RBS 2 et 3), et ce même après une conservation de plusieurs jours dans de l'eau salée fraîche et suite à 25 jours de dénitrification sans ajout d'oligo-élément. De plus, la proportion de biomasse active par unité de volume de biofilm était probablement moindre au sein du biofilm formé au cours des essais en chemostat que sur les supports nouvellement colonisés, dû à la présence probable d'un précipité de phosphore accumulé.[1]

Bien que les conditions expérimentales et la même surface de croissance ait été présente dans le RBS 2 et le RBS 3, le support bactérien Cascade ne semblait pas permettre d'atteindre la même efficacité que le support bactérien Jaeger. Les taux moyens de dénitrification obtenus, une fois les supports colonisés, ont été de 3,4 ± 0,9 g N/m^2 efficace/d (n=4) et 6,4 ± 0,7 g N/m^2 efficace/d (n=9), respectivement. Cette différence importante entre les taux de dénitrification obtenus des deux différents supports bactériens pourrait s'expliquer pas la géométrie plus ouverte du support Cascade, qui favoriserait un plus grand cisaillement hydrodynamique du biofilm par le jet de l'éducteur. Une étude spécifique au comportement hydrodynamique des support bactériens et du biofilm sous différentes forces de jet était en cours par Marianne Dupla dans le cadre de son projet de maîtrise à l'École Polytechnique, au moment d'écrire ces lignes.

---

1 L'hypothèse d'accumulation d'inertes et de précipités de phosphore au sein du biofilm reste à démontrer

5.3.1.2 Suivi des paramètres au cours des cuvées

Afin de visualiser l'évolution des concentrations de nitrates et de nitrites au cours des cuvées et d'obtenir des coefficients cinétiques propres au système, l'évolution des nitrates et nitrites a été mesurée au cours de quelques cuvées. Les figures 5-9 et 5-10 montrent des courbes typiques de l'évolution des nitrites, des nitrates et des paramètres en acquisition au cours des cuvées.

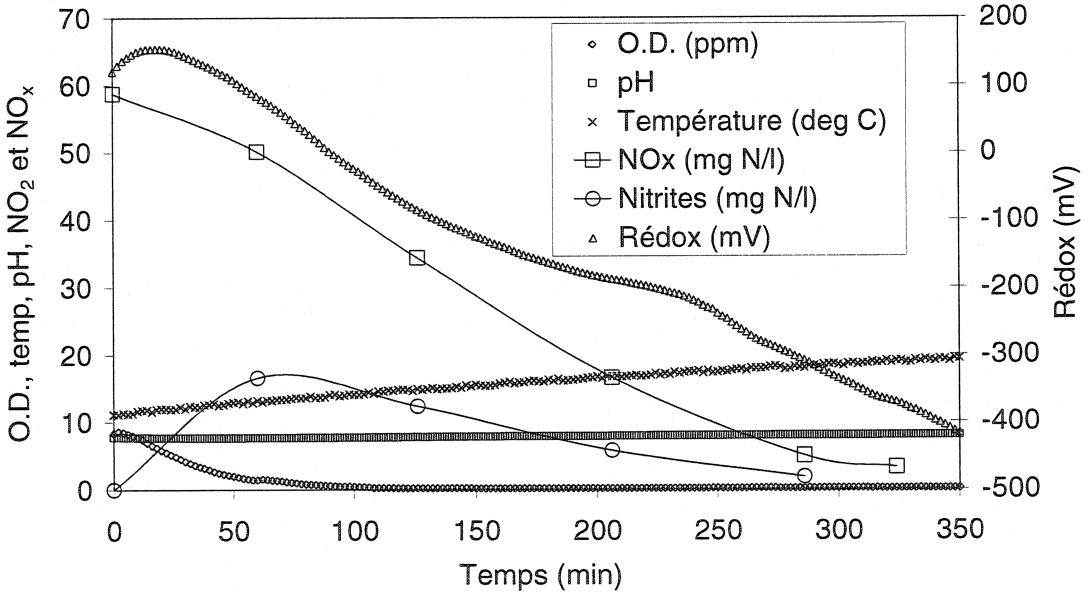


Figure 5-9 : Évolution typique du pH, du potentiel rédox et des concentrations d'oxygène dissous, de nitrites et de nitrates au cours d'une cuvée.

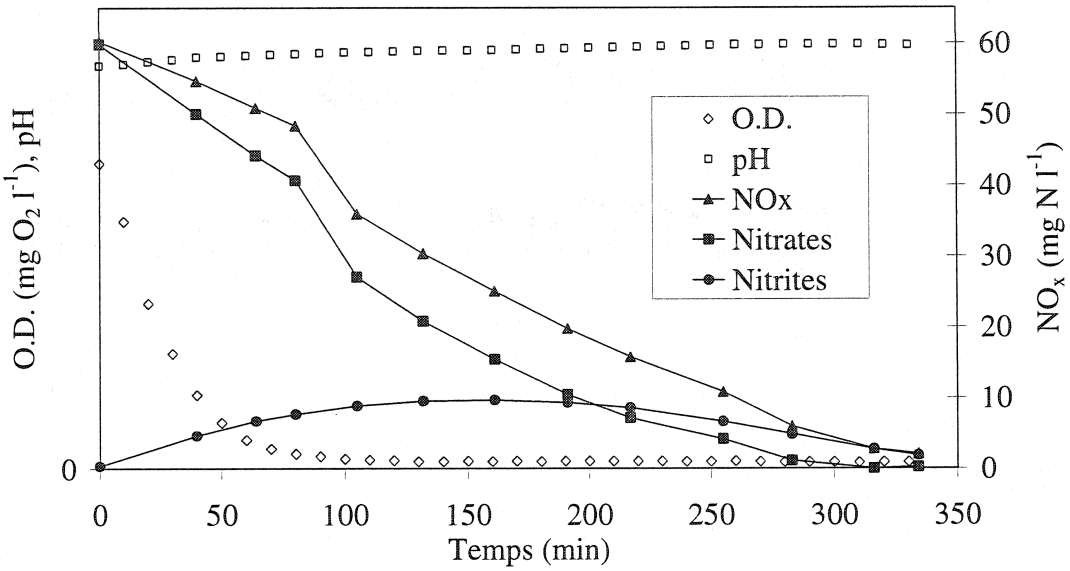


Figure 5-10 : Évolution du pH et des concentrations d'oxygène dissous, de nitrites et de nitrates au cours d'une cuvée (13 janvier 2004).

Sur la figure 5-9, le point d'inflexion de la courbe de rédox correspondant au début de la sulfato-réduction, le *nitrate knee*, survient à une concentration de nitrates d'environ 10 mg N l^{-1}. Les figures 5-9 et 5-10 montrent que la concentration de nitrites augmente en début de cuvée pour atteindre un maximum de 10 à 15 mg N l^{-1} pour ensuite redescendre de pair avec les nitrates.

Les suivis des cuvées ont aussi permis de vérifier réellement à quelle concentration de nitrates dans l'eau de mer les taux de dénitrification diminuaient de moitié. Cette concentration sera ici considérée comme le K_{NOA} global du système. Les valeurs de K_{NOA} globaux obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 8 mg N l^{-1}. Les valeurs des constantes de demi-saturation des nitrates et des nitrites (K_{NOA} et K_{NOI}) reportées dans la littérature sont beaucoup plus basses, avec des valeurs de l'ordre de 0,1 à 0,5

mg N l^{-1} (Metcalf & Eddy, 2003), ce qui indique qu'un gradient de nitrate important existait au sein du biofilm et de la couche de diffusion (Fig. 2-1).

Dans un biofilm idéalisé, la concentration du substrat limitant dans le biofilm (S_f) est considérées comme une moyenne de cette concentration sur la profondeur du biofilm (voir section 3.2). Cependant cette concentration moyenne ne peut être évaluée que très vaguement, par calcul, à l'aide de coefficients de diffusion et plusieurs hypothèses grossières concernant le biofilm. Pour la modélisation effectuée à la section suivante, le K_{NOA} global sera plutôt employé en tant que K_s (voir équation 3.5 ci-dessous). Le S_f sera donc remplacé par la concentration de substrat dans le liquide (S), en utilisant des coefficients de diffusion favorisant l'obtention d'un biofilm complètement pénétré (Fig. 2-1) et en limitant l'épaisseur maximale du biofilm à 1mm.

$$0 = \int_0^{L_f} \frac{d\left(X_f \, dz\right)}{dt} = \int_0^{L_f} Y \frac{k \, S_f}{K_s + S} X_f \, dz - \int_0^{L_f} b' \, X_f \, dz \quad \text{(Éq. 3.5)}$$

Cette simplification de la cinétique au sein du biofilm ne s'applique qu'au système étudié et est difficilement généralisable, les K_{NOA} globaux étant spécifiques à chaque système.

5.3.2 Contrôles des cuvées en temps réel

À l'aide de profils du potentiel rédox obtenus de cuvées dont le cycle de réaction était volontairement trop long, il a été possible de générer des équations types de profil de potentiel rédox présentant un *nitrate knee* (Fig. 5-11).

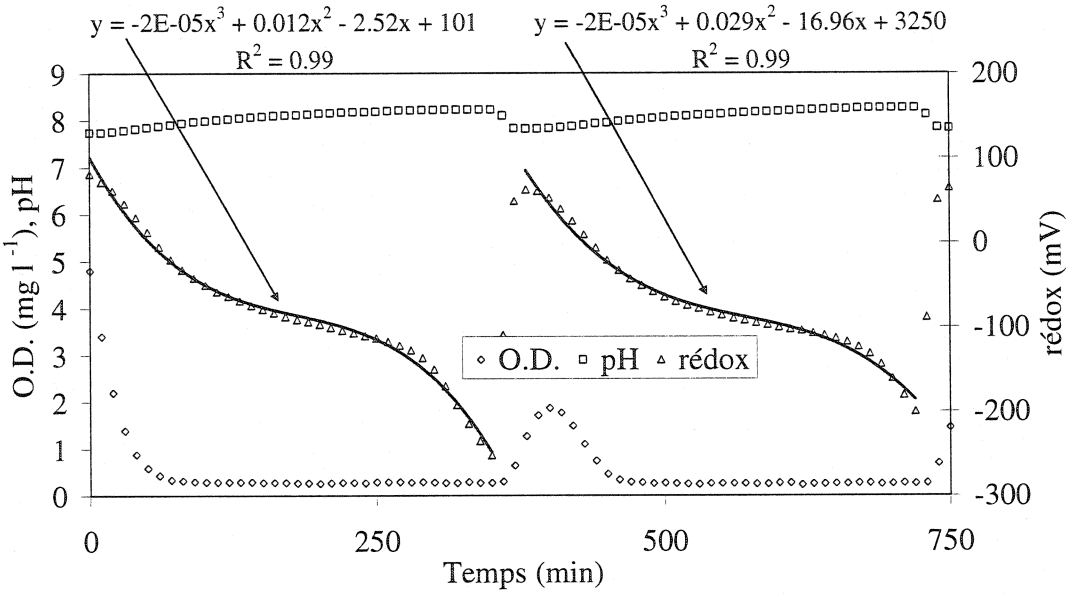


Figure 5-11 : Équations du 3ème ordre générées à partir de mesures discrètes de potentiel rédox au cours de cuvées où le nitrate knee est survenu (19 janvier 2004).

À partir de ces équations, un test de détection du *nitrate knee* a été développé et programmé dans le logiciel de contrôle des cuvées, ce qui a permis de réaliser du contrôle en temps réel (Fig. 5-12). Les conditions ayant permise la détection du *nitrate knee* étaient que le potentiel rédox devait être inférieur à -75mV, afin de ne pas détecter le changement de pente du début de cuvée, et la différence de pentes du potentiel rédox inférieure à -0,1 mV/min. Les pentes étaient calculées toutes les 10 minutes et les différences de pentes sur une moyenne mobile de 4 valeurs de pentes (Tableau 5-5).

Dans les conditions rencontrées, la détection du point d'inflexion avait lieu alors qu'un résiduel en NO_{2+3} d'environ 10 mg l^{-1} subsistait, ce qui convient aux objectifs de traitement visés par le Biodôme tout en limitant la possibilité de sulfato-réduction.

La robustesse du test de détection n'a cependant pas été mise suffisamment à l'épreuve et peut être affectée par différents paramètres tel la quantité de biomasse active au sein du réacteur, l'épaisseur du biofilm et la concentration de nitrates à l'affluent. Afin de pallier une défaillance du test de détection, une durée de cuvée maximale peut être entrée dans le programme de contrôle des bioréacteurs.

Tableau 5-5 : Exemple d'un fichier utilisé pour valider le test de détection du *nitrate knee* à l'aide des équations générées

Temps (min)	rédox (mV)	Pente i (mV/min)	dPente (pente (i+3)-pente (i))	ORP≤75	dPente inf à: -0,1
3640	-72.79	-0.265	0.046	FALSE	FALSE
3650	-75.29	-0.25	0.039	TRUE	FALSE
3660	-77.83	-0.254	0.061	TRUE	FALSE
3670	-80.24	-0.241	0.024	TRUE	FALSE
3680	-82.46	-0.222	0.028	TRUE	FALSE
3690	-84.91	-0.245	0.009	TRUE	FALSE
3700	-86.85	-0.194	0.047	TRUE	FALSE
3710	-89.35	-0.25	-0.028	TRUE	FALSE
3720	-91.93	-0.258	-0.013	TRUE	FALSE
3730	-94.85	-0.292	-0.098	TRUE	FALSE
3740	-97.52	-0.267	-0.017	TRUE	FALSE
3750	-101.2	-0.37	-0.112	TRUE	TRUE

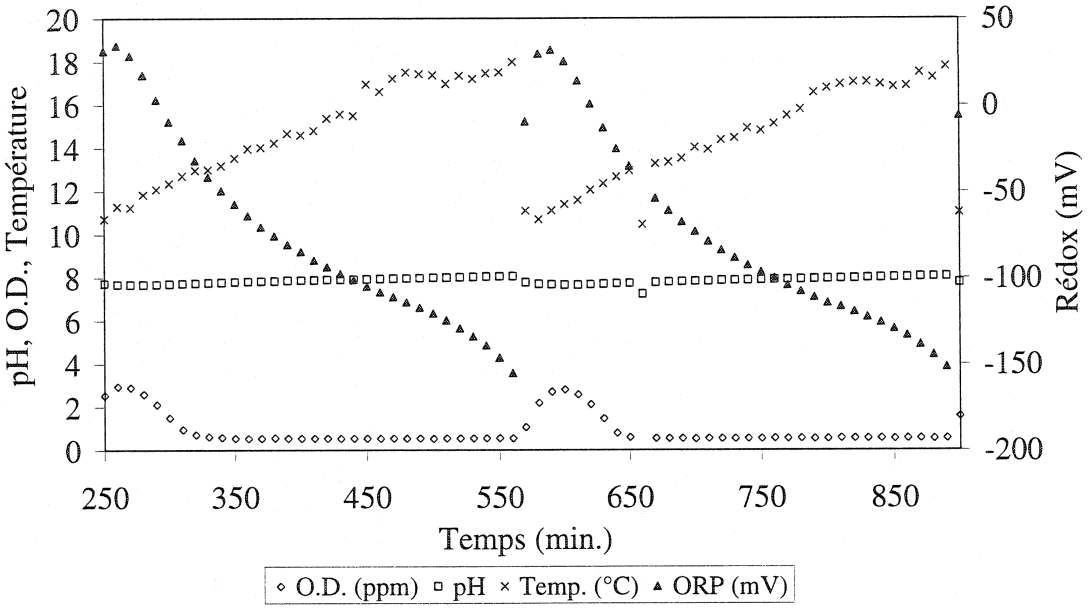


Figure 5-12 : Évolution des paramètres en acquisition au cours de 2 cuvées consécutives contrôlées en temps réel par le profil de la courbe du potentiel rédox, sur détection du nitrate knee (11 février 2004).

5.4 Modélisation avec GPS-X

La simulation du procédé a été réalisée avec le modèle de Hydromantis nommé *twostepmantis*. Les paramètres de contrôle utilisés pour calibrer le modèle sont présentés à la figure 5-13. Afin de tenir compte du refroidissement de l'eau au cours de la période G (jours 156 à 178), le coefficient de température à employer pour le taux spécifique de croissance maximal de la biomasse hétérotrophe (μ, noté muh dans GPS-X) a été estimé à 1,135. Il a été obtenu à partir de valeurs de μ suggérées dans la littérature pour la dénitrification au méthanol à des températures de 10 et 20°C, soit 0,52 et 1,86 d^{-1} (Metcalf et Eddy, 2003). Cette dernière valeur a aussi été retenue comme μ(20°C). Les autres coefficients utilisés, les paramètres physiques ainsi que les fichiers de données relatifs à la modélisation sont présentés à l'Annexe H.

L'identification et la validation du modèle, tels que définis par Dochain et Vanrolleghem (2001), ont été réalisées simultanément en comparant les concentrations de nitrates à l'effluent du modèle à celles des différentes périodes des essais en chemostat (Fig 5-14).

Comme le modèle *twostepmantis* ne permet pas la production de nitrites comme intermédiaire de dénitrification, la modélisation était moins précise au cours des périodes où la concentration de nitrites était plus significative (Fig. 5-13). Le tableau 5-6 indique de façon quantitative les écarts entre les résultats de la modélisation et les résultats des essais en chemostat. Ces calculs ont été réalisés en considérant ou non la période G (jours 90 à 125), où la concentration en nitrites était la plus significative.

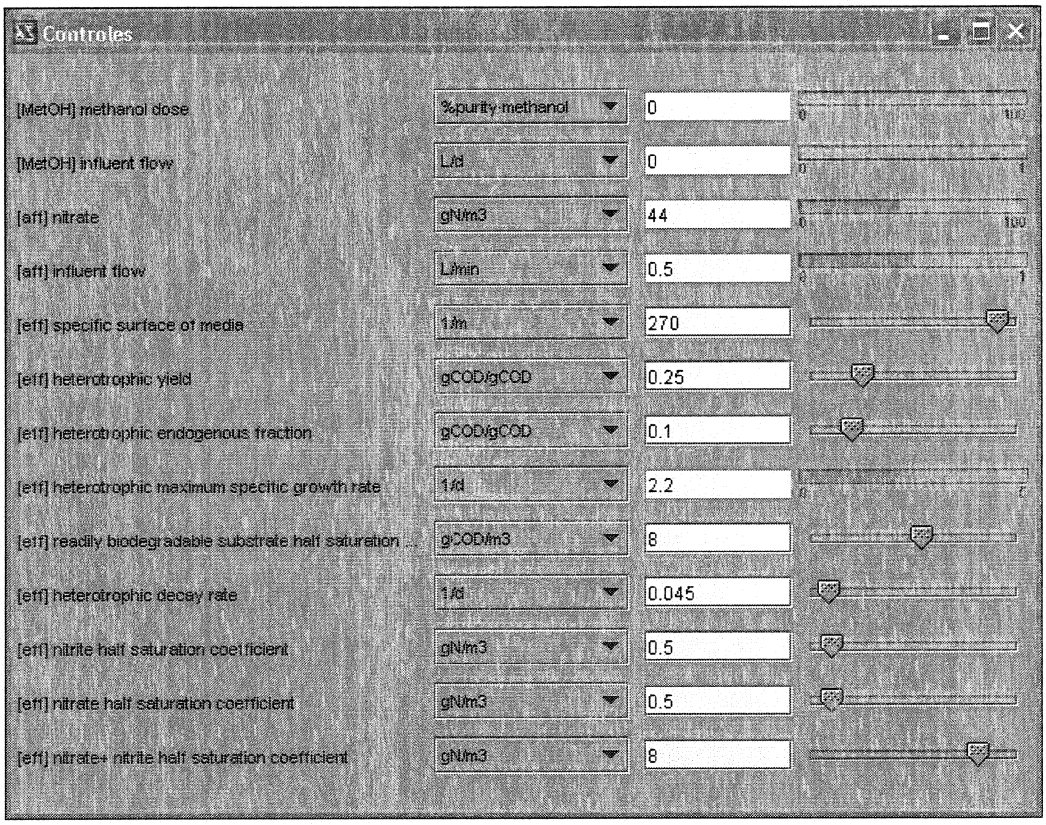


Figure 5-13 : Contrôles utilisés pour calibrer le modèle.

La modélisation effectuée avec GPS -X et le modèle *twostepmantis* pourrait donc être améliorés par l'ajout des nitrites comme intermédiaire de dénitrification. Les résultats obtenus sont néanmoins très satisfaisants et peuvent être employés pour une éventuelle mise à l'échelle des bioréacteurs, à conditions que le K_{NOA} global du système à pleine soit comparable à celui mesuré à échelle pilote.

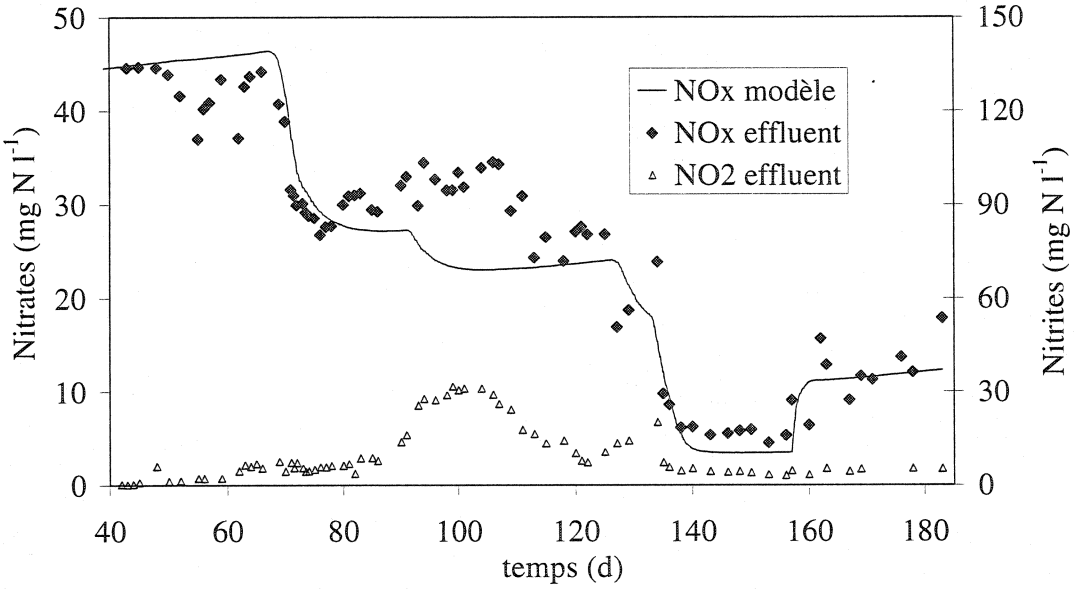


Figure 5-14 : Comparaison entre les résultats de la simulation (ligne pleine) et les résultats expérimentaux des essais en chemostat (losanges et triangles).

Tableau 5-6 : Différence entre les concentration de nitrates (mg N l^{-1}) obtenues de la simulation et celles obtenues en laboratoire au cours de la période des essais en chemostat

	Période D exclue	Périodes A à G
Moyenne	-0.41	1.35
Écart-type	3.69	4.74
Max	8.51	11.50
Min	-8.92	-8.92
n	57	76

CHAPITRE 6

DISCUSSION GÉNÉRALE INTÉGRÉE

Ce chapitre synthèse traite des résultats dans leur ensemble, des méthodologies employées, et des implications de ce projet pour la dénitrification à pleine échelle au Biodôme de Montréal. L'efficacité énergétique et à dénitrifier de la biomasse sera tout d'abord discutée et comparée à la littérature existante. Ensuite, les deux modes d'alimentation utilisés seront comparés sur les aspects de dénitrification et d'opération. Enfin, différents scénarios de traitement à pleine échelle seront présentés, basés sur des critères de conception préliminaires et générés à partir du modèle calibré et validé de GPS-X.

6.1 Efficacité énergétique de la biomasse

Dans les calculs énergétiques servant à déterminer la proportion de substrat utilisée pour la croissance (f_s^o), plus l'efficacité énergétique estimée de la biomasse est faible, plus faible est la valeur de f_s^o résultante. La faible valeur moyenne de f_s de la biomasse obtenue expérimentalement (f_s = 0,14) pourrait donc être associée à une faible efficacité énergétique de la biomasse. Pour les calculs de bioénergétique, dans le cas de cultures mixtes, Rittmann et McCarty (2001) suggèrent d'utiliser une efficacité énergétique de la biomasse d'environ 60%, basé sur le raisonnement que les espèces dominantes formant le biofilm sont celles qui sont les plus efficaces du point de vue de l'utilisation du substrat. Pour une biomasse hétérotrophe en anoxie et avec les nitrates comme source d'azote pour le cellule, ces auteurs suggèrent un f_s^o de 0,36.

Le seul moyen de lier le f_s de la biomasse obtenue expérimentalement au f_s^o suggéré par une telle efficacité énergétique, serait d'évaluer le TRB_{moy} à des valeurs élevées

(≥20 d) ou avec des valeurs de k_d et de f_d invraisemblables (voir Éq. 3-4 et Tableau 5-2). Comme la biomasse nouvellement formée sur des supports bactériens neufs a atteint sa capacité de dénitrification en 11 à 14 jours lors des essais en cuvées, il est peu probable que le TRB_{moy} soit supérieur à ces valeurs. Aussi, pour les procédés de boues activées avec dénitrification au méthanol en post-anoxie, l'age des boues suggéré est de l'ordre de 5 jours et plus seulement (Metcalf & Eddy, 2003). Un TRB supérieur à 20 jours n'est donc pas requis à la dénitrification.

Une faible efficacité énergétique de la biomasse, due possiblement à la salinité élevée de l'eau du SLM, pourrait expliquer les faibles rendements cellulaires obtenus. Un faible rendement cellulaire se traduit par un avantage au niveau du procédé puisque la quantité de boues à traiter sera réduite.

6.2 Taux de dénitrification

Les taux de dénitrification obtenus au cours de cette étude sont comparables ou supérieurs aux taux reportés dans la littérature. Les figures 6-1 à 6-3 comparent les taux obtenus (r_{DN}), exprimés selon 3 unités différentes, à différentes études sur la dénitrification.

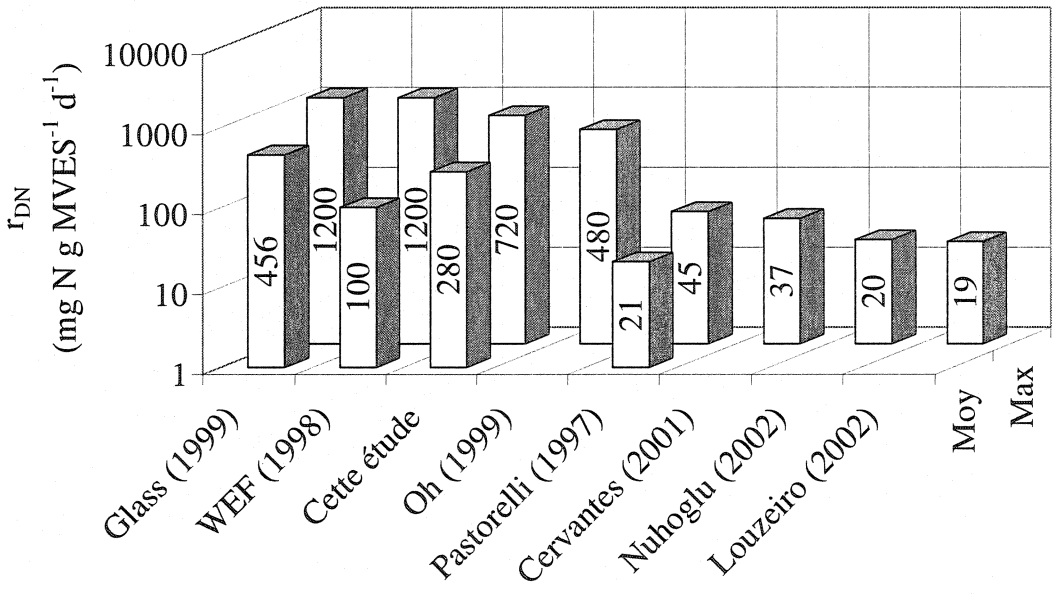


Figure 6-1 : Comparaison des taux de dénitrification spécifiques à la quantité de biomasse obtenues à ceux reportés dans la littérature.

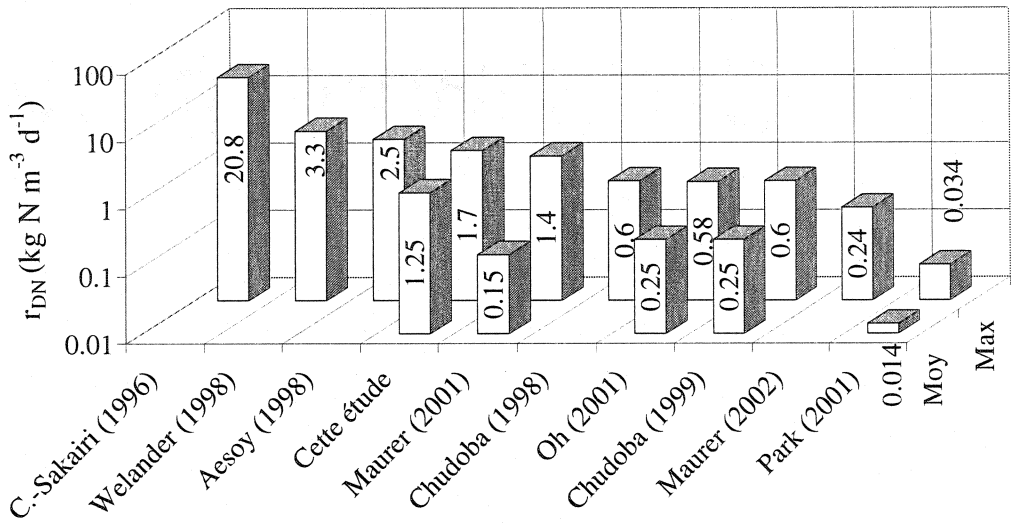


Figure 6-2 : Comparaison des taux de dénitrification volumétriques obtenues à ceux reportés dans la littérature.

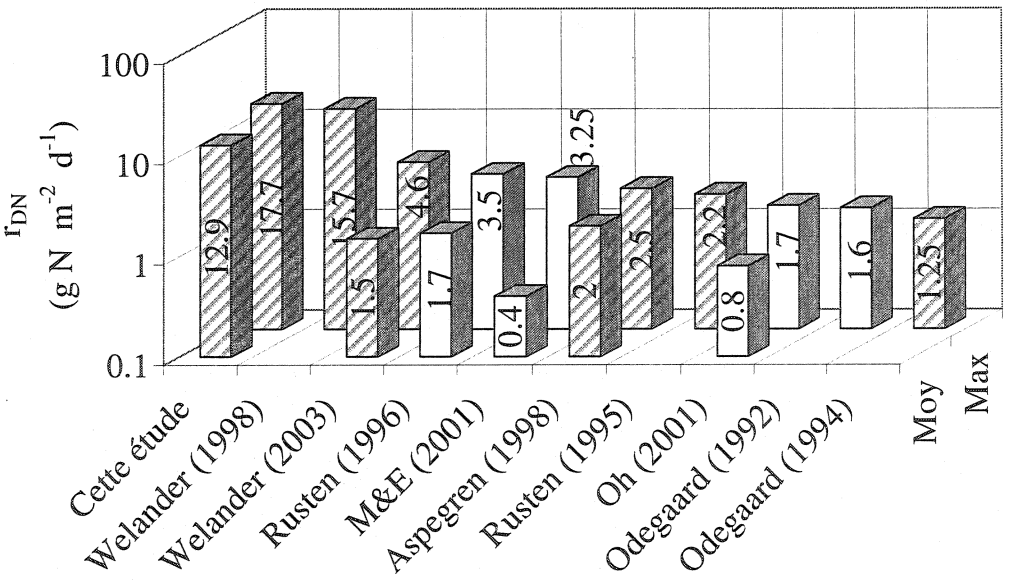


Figure 6-3 : Comparaison des taux de dénitrification surfaciques (hachuré = surface efficace) obtenues à ceux reportés dans la littérature.

Ces résultats démontrent que même avec la faible surface spécifique efficace des supports bactériens employés, le bioréacteur à lit mobile a permis d'obtenir des taux de dénitrification volumétriques comparables aux meilleurs rapportés dans la littérature, étant donné les taux surfaciques élevés obtenus. Comme la plupart de ces taux ont été obtenus en eau douce, il possible de conclure qu'une biomasse hétérotrophe indigène à l'eau salée possède une capacité à dénitrifier comparable à celle de la biomasse d'eau douce.

Aussi, les taux obtenus montrent qu'en optimisant le procédé avec un support bactérien de plus grande surface spécifique efficace et avec un taux de remplissage plus élevé, la capacité de dénitrification des réacteurs par unité de volume serait grandement augmentée. Les essais en cours par Marianne Dupla (2004) dans le cadre de son projet de maîtrise à l'École Polytechnique de Montréal tentent justement de définir les configurations physiques et hydrodynamiques optimales qui permettront un taux de remplissage élevé, sans toutefois compromettre l'efficacité de brassage et d'auto-nettoyage des supports. Au moment d'écrire ces lignes, le taux de remplissage maximal qu'elle suggérait était de 40% du volume de brassage des supports. Le support Cascade 1, dont la surface efficace disponible a été évaluée à 111 m^2 m^{-3} de média, était suggéré, puisqu'il permettait la meilleure mobilisation dans le réacteur. C'est sur ces bases et à l'aide du modèle réalisé au chapitre précédent que les scénarios de traitement à pleine échelle (section 6.4) ont été réalisés.

6.3 Avantages et désavantages des alimentations en chemostat et séquentielle

Les différents essais réalisés au cours de ce projet de maîtrise ont permis de constater plusieurs avantages et désavantages reliées au mode d'alimentation des bioréacteurs. La présence de sondes de pH, de rédox, d'oxygène dissous et de température s'est révélée très utile, que ce soit en alimentation par cuvées ou en continu, car ces dernières permettent de déceler des problèmes d'opération. L'entretien des sondes

devrait cependant se faire de façon routinière afin de limiter l'accumulation inévitable de biomasse qui fausse les lectures. Des écarts de valeurs de ces sondes par rapport aux valeurs normales peuvent entre autre être associées à des problèmes d'alimentation, de dosage, de fluidisation, de pompage ou d'automatisation. Par exemple une valeur trop faible de pH ou trop élevée de rédox pourrait indiquer un problème avec le dosage de méthanol lors d'une alimentation en chemostat. Le tableau présenté à l'annexe I résume certains problèmes pouvant être décelés à l'aide des sondes.

6.3.1 Alimentation en chemostat

Les réacteurs en chemostat sont plus faciles à implanter car aucun contrôle n'est nécessaire à leur fonctionnement. Cependant, l'ajustement manuel des débits de méthanol et d'affluent à chacune des étapes de traitement est de la plus grande importance dans ce mode d'alimentation. Comme les concentrations d'oxygène, de nitrates et de nitrites sont très stables dans l'affluent provenant du SLM, une fois les débits ajustés et stables, ils ne nécessitent que des ajustements mineurs.

Pour la désoxygénation, un trop faible dosage de la source de carbone pourrait nuire à l'étape suivante de dénitrification en introduisant de l'oxygène dans le réacteur anoxie, alors qu'un dosage trop élevé favoriserait la croissance indésirable d'un surplus de biomasse, la formation de nitrites et potentiellement d'oxyde nitreux. Aussi, la présence d'oxygène, de nitrite ou de méthanol résiduel à des concentrations variables dans l'affluent du réacteur de dénitrification viendrait fausser le dosage de méthanol nécessaire à la dénitrification.

Au niveau du réacteur de dénitrification alimenté en chemostat, un trop faible débit de méthanol ou un débit d'affluent désoxygénée trop élevé peuvent mener à de faibles performances de dénitrification, à de l'instabilité au sein du de la biomasse, menant

possiblement à des accumulations de nitrites et à la formation d'oxyde nitreux. À l'inverse, un surdosage peut mener à la production de sulfures par sulfato-réduction, créant des problèmes d'odeurs et de toxicité pour la biomasse dénitrifiante.

6.3.2 Alimentation en cuvées

Pour les alimentations en cuvées, la principale difficulté consiste à contrôler les pompes doseuses et de recirculation, et les vannes d'admission et de vidange, avec au minimum une logique à relais et des minuteries. Comme il n'y a pas de contrainte sur les concentrations à l'effluent en méthanol et en nitrates pour la filière de dénitrification du SLM (l'effluent dénitrifié est retourné en tête de la chaîne de traitement principale), la précision du dosage de méthanol devient secondaire pour les RBS. Il est alors possible de doser le méthanol en excès pour accélérer la réaction de dénitrification et de faire la vidange et le remplissage simultanément, simplement en laissant de l'eau entrer dans le réacteur assez longtemps pour que la vidange de l'eau traitée soit complète. Ce mode de vidange/remplissage élimine le besoin d'une vanne automatisée à l'effluent pour la vidange et aussi le besoin d'arrêter la pompe de recirculation lors de la vidange. Le dosage de méthanol en excès implique cependant un coût de produits chimiques supplémentaire.

Le facteur le plus important pour l'opération des RBS devient alors le temps de réaction des cuvées, qui doit être ajusté de façon à éviter la sulfato-réduction tout en minimisant les concentrations de nitrates et de nitrites dans l'effluent. Une analyse journalière des nitrates sur un échantillon prélevé à la fin d'une période de réaction ou le profil du potentiel rédox serait suffisante à déterminer si la durée de réaction est adéquate.

Selon le mode d'alimentation retenu, la façon d'évacuer les écumes et le surplus de biomasse doit aussi être considéré. Sur ce point, les pilotes en RBS ont été de loin plus

efficaces que lors de l'alimentation en continu. À la fin de chaque période de réaction des cuvées, les écumes étaient évacuées par un trop-plein situé au centre du bioréacteur et par le fort débit de vidange/remplissage. Ce fort débit temporaire contribuait aussi à l'auto-nettoyage des supports bactériens. Comme le débit d'alimentation en chemostat était faible par rapport à celui de la vidange/remplissage des RBS, il ne suffisait pas à entraîner les écumes dans le trop-plein et ces dernières s'accumulaient en surface et devaient être aspirées manuellement à tous les 2 ou 3 jours. Cette opération serait fastidieuse à réaliser manuellement sur un bioréacteur à pleine échelle et devrait être automatisée.

Les odeurs de H_2S détectées dans les conduites d'effluent du procédé en mode chemostat ont été éliminées par le contrôle en cuvées et ce sans qu'aucun dosage précis de méthanol ou ajustement précis des débits d'affluent ne soient nécessaires. Le mode de vidange/remplissage a aussi permis de diminuer l'encrassement par la croissance bactérienne dans ces conduites. La complexité des RBS, due à l'instrumentation, est donc compensée par leur simplicité d'opération.

6.4 Améliorations au système à pleine échelle

Dans cette section, des suggestions d'améliorations potentielles au système à pleine échelle sont formulées, sur la base d'observations réalisées sur la filière de traitement à pleine échelle et les résultats des essais. Les deux scénarios envisagés sont de conserver la configuration actuelle en alimentation chemostat, avec deux bioréacteurs pour la désoxygénation et la dénitrification respectivement, ou de transformer les deux bioréacteurs en RBS. Un autre scénario, non envisagé ici, serait d'utiliser les deux bioréacteurs comme des lits mobiles de dénitrification unitaires et alimentés aussi en chemostat. Les tableaux 6-1 et 6-2 résument les conditions d'opérations favorables qui ont été employées au cours des essais avec alimentation en chemostat et en cuvée.

Tableau 6-1 : Conditions d'opération favorables lors des essais en chemostat

Paramètre	Unités	Désoxygénation	Dénitrification
Dosage de méthanol	mg CH_3OH · mg O_2^{-1}	1,3 à 1,5	n.a.
Dosage de méthanol	mg CH_3OH · mg NO_3^--N^{-1}	n.a.	11,2 à 11,5
Débit d'affluent	l · min^{-1}	0,5 à 0,75	0,5 à 0,76
TRH	min	145 à 220	146 à 220
Température de l'eau	°C	16,0 à 20,8	19,1 à 23,9
Rétrolavage	/semaine	1	2 à 3

Tableau 6-2 : Conditions d'opération favorables lors des essais en cuvée

Paramètre	Unités	Valeur
Dosage de méthanol	mg CH_3OH · l^{-1}	245 à 340
Durée de la période de réaction	min	270 à 480
Durée de la vidange/remplissage	min	7 à 10

6.4.1 Configuration actuelle conservée

6.4.1.1 Désoxygénation

Dans le cas où la configuration actuelle de la filière de dénitrification serait conservée, le réacteur de désoxygénation à pleine échelle du SLM pourrait être optimisé à plusieurs niveaux puisque dans la configuration actuelle il ne permet ni de doser précisément le méthanol ni d'ajuster le débit d'affluent de façon précise et stable.

Premièrement, la pompe doseuse utilisée pour le dosage du méthanol, de type à déplacement positif, est surdimensionnée. Comme la pompe doseuse fonctionne à sa plus faible vitesse, sa précision et donc le dosage en sont affectés. Une dilution du méthanol permettrait de régulariser cette situation.

Deuxièmement, l'ajustement du débit d'affluent se fait à l'aide d'une combinaison d'un rotamètre et d'une valve de type à flotteur (*float valve*). Cette dernière joue le rôle de valve de régulation du niveau dans le bioréacteur mais provoque une alimentation intermittente, incompatible avec le dosage continu de méthanol et le régime d'écoulement piston de cette unité de traitement. De plus, comme cette valve oscille fréquemment entre la position fermée et légèrement ouverte, la force du jet qu'elle produit semble entraîner une quantité importante d'air dans le bioréacteur, ce qui complique l'établissement d'un dosage de méthanol précis. Afin d'améliorer la stabilité du débit d'affluent et du même coup la précision du dosage de méthanol, le système de régulation du débit d'affluent devrait être indépendant du système de maintien du niveau. Par exemple, l'écoulement de l'eau désoxygénée pourrait se faire par vase communicant dans le bioréacteur de dénitrification, où le niveau serait maintenu par un trop-plein ou une goulotte. Aussi, le prolongement de la conduite d'effluent de la *float valve* sous le niveau d'eau diminuerait l'apport en oxygène au système.

L'amélioration des points mentionnés ci-haut, favoriserait une meilleure distribution de la biomasse au sein du bioréacteur de désoxygénation, les responsables de l'entretien au Biodôme ayant remarqué que la biomasse avait tendance à croître en amas sur les supports bactériens fixes. Si ces mesures s'avéraient insuffisantes à une meilleure répartition de la biomasse sur les supports bactériens, l'ajout d'une pompe de recirculation, afin de transformer le réacteur à écoulement piston en réacteur mélangé, pourrait être envisagée.

6.4.1.2 Dénitrificateur

Au niveau du réacteur de dénitrification à lit mobile, toujours dans l'optique d'une alimentation en chemostat, les modifications à apporter seraient surtout au niveau de la configuration des grilles et du positionnement des éducteurs. L'élimination des zones mortes de mélange par l'installation d'un grillage conique surmonté d'un éducteur vertical (Fig. 3-2) semble une méthode efficace qui permette d'éliminer les problèmes de colmatage des supports bactériens. Comme il est difficile d'empêcher la biomasse de croître dans les conduites de recirculation et d'effluent, ces dernières pourraient être munies de brides plutôt que de joints collés, facilitant leur nettoyage. En utilisant un seul éducteur comme à échelle pilote, au lieu de trois éducteurs et de quatre ports d'injection tangentiels pour le système à pleine échelle existant, beaucoup moins de longueurs de conduite seraient sujettes à l'encrassement à long terme par la biomasse.

Cependant, un système d'écumage de surface devrait être prévu. Le rétrolavage, via un goulotte ou par une purge semblable au cycle de vidange/remplissage des RBS, serait un moyen simple d'éliminer les écumes. La fréquence des rétrolavages devrait être déterminée par expérience mais selon les résultats obtenus, elle serait d'au plus une fois par jour. Aussi, le point d'injection du méthanol devrait être resitué près d'une zone d'aspiration créée par l'éducteur afin de favoriser l'homogénéité du substrat dans le bioréacteur. La pompe actuellement utilisée sur le dénitrificateur à pleine échelle, d'une puissance de 2250W, serait probablement suffisamment puissante pour la fluidisation puisque celle des unités pilotes ne possédait que 95W de puissance, pour un volume d'eau 15 fois inférieur.

6.4.2 Configuration modifiée en RBS

Dans l'éventualité où les deux bioréacteurs seraient transformés en RBS, la même configuration de grille conique devrait être ajoutée au réacteur de dénitrification. Dans ce cas, la pompe présentement reliée au bioréacteur de désoxygénation ne serait cependant pas assez puissante. L'ajout d'un automate programmable, ou d'une logique à relais, et de valves motorisées à l'affluent de chacun des RBS serait aussi nécessaire.

6.5 Prévisions de l'évolution des nitrates

Le modèle numérique réalisé au chapitre précédent et les critères de conception préliminaires obtenus des essais permettent d'effectuer différents scénarios de traitement en chemostat et de prédire selon ces scénarios la concentration de nitrates dans le SLM une fois l'équilibre du système atteint. Tel que mentionné à la section 4.1.1, le taux d'accumulation des NO_3^- maximal mesuré au cours des quatre premières années de fonctionnement du SLM était de 45 mg N l^{-1} d^{-1}. Ce taux sera utilisé pour établir les prévisions et considère donc que la proportion annuelle des changements d'eau a été rabaissée à la valeur initiale (de 16 à 9% du volume d'eau total du SLM) et que l'espèce d'oiseau enlevée de l'écosystème a été réintégrée (voir section 1.2.2).

Par contre d'autres facteurs doivent être pris en considération. Tout d'abord, un changement d'eau majeur a été effectué en avril 2004 dans le SLM afin de changer le joint d'étanchéité de la fenêtre de l'aquarium. Suite à ce changement d'eau, la concentration en NO_3^--N du SLM a chuté de 60 à 20 mg l^{-1}. La concentration initiale de nitrates du SLM influencera le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Aussi, le réchauffement de l'eau serait probablement moindre à pleine échelle que dans les réacteurs à échelle pilote. Le réchauffement par l'effet de paroi serait moins important et l'apport en chaleur des pompes de recirculation aussi. Les pertes de charge

encourues sur les réacteurs pilotes étaient importantes, dû à la petite taille et aux nombreuses ramifications des conduites. Afin d'évaluer la température que l'eau atteindrait à pleine échelle selon les différents temps de séjour hydrauliques, le taux de réchauffement de l'eau a été estimé à 1,9°C/heure à partir des données de la filière à pleine échelle. Les différences de températures on un effet important dans le modèle sur le taux de croissance maximale de la biomasse (θ=1,135) et ce dernier est un paramètre très sensible du modèle.

Trois scénarios de traitement sont présentés au tableau 6-1, qui indiquent les concentrations en nitrates à l'équilibre dans le SLM et à l'effluent du réacteur à lit mobile, selon les débits d'affluent appliqués à la filière de dénitrification. Ces scénarios montrent qu'avec la taille des bioréacteurs existants, la concentration à l'équilibre dans le SLM pourrait difficilement être abaissée sous les 30 mg N l^{-1} dû aux faibles températures de l'eau dans le lit mobile à haut débit. L'objectif fixé par le Biodôme d'abaisser et de maintenir les nitrates à 10 mg l^{-1} dans le SLM semble donc inatteignable avec ce système. Par contre, une concentration de 30 à 40 mg N l^{-1} serait envisageable.

Tableau 6-3 : Concentration de nitrates à l'équilibre prévues par le modèle suite à l'optimisation de la filière de dénitrification en chemostat, selon différents scénarios de traitement

SLM (mg N l^{-1})	Q affluent (l/min)	Température lit mobile (°C)	Nitrates effluent (mg N l^{-1})
42	7	19	3
30	12	15	7
28	20	13	14

6.6 Contribution scientifique originale

La présente étude portant sur la dénitrification en eau de mer a permis d'observer que la biomasse hétérotrophe acclimatée à l'eau de mer possède une capacité à dénitrifier, au moins équivalente à celle d'eau douce, avec le méthanol comme source de carbone. De plus, il a été démontré que la réduction des sulfates de l'eau de mer peut être évitée dans un procédé à biofilm en optimisant la configuration hydraulique du bioréacteur de façon à maintenir un biofilm mince même en présence d'un faible résiduel de nitrates et de nitrites.

La configuration hydraulique utilisée, avec la grille conique permettant de submerger complètement les supports bactériens et le jet descendant d'un éducteur pour le mélange et le nettoyage continu des supports bactériens, est une innovation par rapport aux procédés à lit mobile existants. En choisissant les supports bactériens en fonctions de leur efficacité de mélange et de leur géométrie ouverte favorisant le nettoyage, plutôt que de façon à maximiser la surface spécifique de croissance, le procédé à lit mobile submergé permet de minimiser les zones mortes de mélanges et d'assurer un nettoyage continu des supports bactériens.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce projet de maîtrise visait à étudier la dénitrification en eau de mer par le procédé à lit mobile, afin d'optimiser le réacteur à pleine échelle au Biodôme de Montréal. Elle avait principalement pour but de vérifier les performances de dénitrification de la biomasse en eau de mer dans un bioréacteur configuré de façon à assurer un mélange complet et à limiter l'épaisseur du biofilm sur les supports bactériens.

Le temps de démarrage du procédé pour atteindre la capacité de dénitrification de la biomasse a été de moins de deux semaines, sans ajout d'inoculum. Les résultats obtenus ont démontrés que la biomasse hétérotrophe développée au cours des expériences possédait une capacité de dénitrification comparable ou supérieure à celle de la biomasse en eau douce et que la configuration de réacteur à lit mobile employée permettait de maintenir le biofilm mince et de limiter la sulfato-réduction. La production d'alcalinité obtenue de la réaction de dénitrification était toutefois moindre que celle prédite par la stoechiométrie. Aussi, la faible production de boues obtenue pourrait s'expliquer par une faible efficacité énergétique de la biomasse, due à la salinité élevée de l'eau de mer traitée. La flottation des boues à la surface du bioréacteur à lit mobile demeurait un problème lorsque le réacteur était alimenté en chemostat.

L'alimentation séquentielle des bioréacteurs a permis de régler le problème d'accumulation de boues rencontrée avec l'alimentation en chemostat, d'éliminer les odeurs d'H_2S et de limiter la croissance dans les conduites d'effluent du procédé. Il a aussi été possible d'effectuer le contrôle des cuvées en temps réel sur détection du *nitrate knee* dans le profil de la courbe du potentiel d'oxydoréduction.

Un modèle numérique du procédé réalisé dans GPS-X a permis d'estimer des coefficients cinétiques propres à la biomasse et d'effectuer des simulations reproduisant bien l'effet du ratio C/N observé au cours des essais. Ce même modèle a permis d'évaluer qu'une filière de dénitrification à pleine échelle optimisée permettrait de maintenir à moins de 40 mg N l^{-1} la concentration de nitrates dans le Saint-Laurent Marin du Biodôme de Montréal.

Pour faire suite à ce projet, la réalisation d'une mise à l'échelle des réacteurs à échelle pilote permettrait de tenir compte du plusieurs facteurs qui n'ont pas été considérés au cours de cette étude. Notamment, la géométrie des cuves pourrait être optimisée de façon à réduire la perte de volume due au grillage conique dans le haut du réacteur de dénitrification. Aussi, l'effet de paroi et l'hydraulique du système seraient des points à considérer. Les résultats de Dupla (2004) concernant l'hydraulique et la fluidisation des supports bactériens combinés aux résultats de modélisation du présent projets permettraient d'effectuer une mise à l'échelle détaillée d'un système à pleine échelle.

D'un point de vue microbiologique, une étude permettant de clarifier la raison du faible rendement cellulaire obtenu au cours des essais pourrait être envisagée. Aussi, puisque l'accumulation du phosphore pose aussi une problématique au niveau du mésocosme en circuit fermé du Biodôme, l'intégration d'un procédé de déphosphatation biologique au procédé de dénitrification étudié permettrait une suite et une intégration logique au présent projet.

BIBLIOGRAPHIE

AESOY, A., ODEGAARD, H., BACH, K., PUJOL, R., HAMON, M. 1998. "Denitrification in a packed bed biofilm reactor (biofor) - experiments with different carbon sources". *Water Research*. 32:5. 1463-1470.

ALBERTSON, O.E., STENSEL, H.D. 1994. "Aerated anoxic biological NdeN process". *Water Science and Technology*. 29:7. 167-176.

ANDREOTTOLA, G., DAMIANI, E., FOLADORI, P., NARDELLI, P., RAGAZZI, M. 2003. "Treatment of mountain refuge wastewater by fixed and moving bed biofilm systems". *Water Science and Technology*. 48:11-12. 169-177.

ANDREOTTOLA, G., FOLADORI, P., GATTI, G., NARDELLI, P., PETTENA, M., RAGAZZI, M. 2003. "Upgrading of a Small Overloaded Activated Sludge Plant Using a MBBR System". *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. A38:10. 2317-2328.

ANDREOTTOLA, G., FOLADORI, P., RAGAZZI, M. 2000a. "Upgrading of a small wastewater treatment plant in a cold climate region using a moving bed biofilm reactor (MBBR) system". *Water Science and Technology*. 41:1. 177-185.

ANDREOTTOLA, G., FOLADORI, P., RAGAZZI, M. 2001. "On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater". *Water Science and Technology*. 43:3. 93-100.

ANDREOTTOLA, G., FOLADORI, P., RAGAZZI, M., TATANO, F. 2000b. "Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater". *Water Science and Technology*. 41:4-5. 375-382.

ANDREOTTOLA, G., FOLADORI, P., RAGAZZI, M., VILLA, R. 2002. "Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor". *Water Science and Technology*. 45:12. 321-328.

APHA, AWWA, WEF. 1998. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington, DC : American Public Health Association.

ARAVINTHAN, V., MINO, T., TAKIZAWA, S., SATOH, H., MATSUO, T. 2001. "Sludge hydrolysate as a carbon source for denitrification". *Water Science and Technology*. 43:1. 191-199.

ASPEGREN, H., NYBERG, U., ANDERSSON, B., GOTTHARDSSON, S., LA COUR JANSEN, J. 1998. "Post denitrification in a moving bed biofilm reactor process". *Water Science and Technology*. 38:1. 31-38.

BALDERSON, W.L., SIEBURTH, J.M. 1976. "Nitrate removal in closed-system aquaculture by columnar denitrification". *Applied and Environmental Microbiology*. 32. 808-818.

BOAVENTURA, R.A.R., RODRIGUES, A.E. 1997. "Denitrification kinetics in a rotating disk biofilm reactor". *Journal of Engineering and Applied Science*. 65:3. 227-285.

BONIN, P., TAMBURINI, C., MICHOTEY, V. 2002. "Determination of the bacterial processes which are sources of nitrous oxide production in marine samples". *Water Research*. 36:3. 722-732.

BROSILOW, B.J., SCHNITZER, M., TARRE, S., GREEN, M. 1997. "Simple model describing nitrate and nitrite reduction in fluidized bed biological reactors". *Journal of Engineering and Applied Science*. 54:6. 543-548.

CATALAN-SAKAIRI, M., YASUDA, K., MATSUMURA, M. 1996. "Nitrogen

removal in seawater using nitrifying and denitrifying bacteria immobilized in porous cellulose carrier". *Water Science and Technology*. 34:7-8. 267-274.

CATALAN-SAKAIRI, M.A., WANG, P.C., MATSUMURA, M. 1997. "High-rate seawater denitrification utilizing a macro-porous cellulose carrier". *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 83:1. 102-108.

CERVANTES, F.J., DE LA ROSA, D.A., GOMEZ, J. 2001. "Nitrogen removal from wastewaters at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors". *Bioresource Technology*. 79:2. 165-170.

CHARPENTIER, J., GODART, H., MARTIN, G., MOGNO, Y. 1989. "Oxidation-reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and carbon, nitrogen, and phosphorus removal: experimental basis and various full-scale examples". *Water Science and Technology*. 21:10-11. 1209-1223.

CHEN, G.H., OZAKI, H., TERASHIMA, Y. 1992. "Endogenous denitrification in biofilm". *Water Science and Technology*. 26:3-4. 523-534.

CHENG, N., LO, K.V., YIP, K.H. 2001. "Swine wastewater treatment using attached-growth and suspended-growth two stage sequencing batch reactors with real-time control". *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 36:2. 189-207.

CHO, B.C., CHANG, C.N., LIAW, S.L., HUANG, P.T. 2001. "The feasible sequential control strategy of treating high strength organic nitrogen wastewater with sequencing batch biofilm reactor". *Water Science and Technology*. 43:3. 115-122.

CHO, E.S., AHN, K.-H., MOLOF, A.H. 2004. "Comparison of sequentially combined carbon with sole carbon in denitrification and biological phosphorus removal". *Water Science and Technology*. 49:5-6. 251-256.

CHUDOBA, P., CAPDEVILLE, B., CHUDOBA, J. 1992. "Explanation of biological meaning of the S0/X0 ratio in batch cultivation". *Water Science and Technology*. 26:3-4. 743-751.

CHUDOBA, P., PANNIER, M., TRUC, A., PUJOL, R. 1998. "New fixed-film mobile bed bioreactor for denitrification of wastewaters ". *Water Science and Technology*. 38:8-9. 233-240.

COELHOSO, I., BOAVENTURA, R., RODRIGUES, A. 1992. "Biofilm reactors. An experimental and modeling study of wastewater denitrification in fluidized-bed reactors of activated carbon particles". *Biotechnology and Bioengineering*. 40:5. 625-633.

COOK, N.E., SILVERSTEIN, J., HOGREWE, W., HAMMAD, K. 1990. "Denitrification of potable water in a packed tower biofilm". *Proceedings of the 1990 Specialty Conference, Jul 8-Nov 90*. Arlington, VA, USA : Publ by ASCE, New York, USA. 175-182.

COPIN-MONTÉGUT, G. 1996. *Chimie de l'eau de mer*. Paris : Institut océanographique. 319 p.

DELANGHE, B., ROUSSY, J., GUIBAL, E., LE CLOIREC, P. 1994. "Chemical process wastewater treatment by attached cultures under anoxic conditions". *Water Science and Technology*. 29:10-11. 417-422.

DINCER, A.R., KARGI, F. 2000. "Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes". *Enzyme and Microbial Technology*. 27:1. 37-42.

DOCHAIN, D., VANROLLEGHEM, P.A. 2001. *Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes*. London, UK : IWA Publishing. 342 p.

DRYSDALE, G.D., KASAN, H.C., BUX, F. 2001. "Assessment of denitrification by the ordinary heterotrophic organisms in an NDBEPR activated sludge system". *Water Science and Technology*. 43:1. 147-154.

DUPLA, M., 2004. *Hydrodynamique et performances de dénitrification d'un bioréacteur à lit mobile avec de nouveaux supports bactériens*. Mémoire de maîtrise à paraître, École Polytechniques de Montréal.

ERAMO, B., GAVASCI, R., MISITI, A., VIOTTI, P. 1994. "Validation of a multisubstrate mathematical model for the simulation of the denitrification process in fluidized bed biofilm reactors". *Water Science and Technology*. 29:10-11. 401-408.

FLORA, J.R.V., SUIDAN, M.T., ISLAM, S., BISWAS, P., SAKAKIBARA, Y. 1994. "Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification". *Water Science and Technology*. 29:10-11. 517-524.

FRIJTERS, C.T.M.J., EIKELBOOM, D.H., MULDER, A., MULDER, R. 1997. "Treatment of municipal wastewater in a CIRCOX airlift reactor with integrated denitrification". *Water Science and Technology*. 36:1. 173-181.

FRIJTERS, C.T.M.J., VELLINGA, S., JORNA, T., MULDER, R. 2000. "Extensive nitrogen removal in a new type of airlift reactor". *Water Science and Technology*. 41:4. 469-476.

GIANGUZZA, A., PELIZZETI, E., SAMMARTANO, S. 2000. *Chemical Processes in Marine Environments*. Berlin, Germany : Springer.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J. 1999. "Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater". *Water Research* . 33:1. 223-229.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J. 1998. "Denitrification kinetics of high nitrate

concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation". *Water Research.* 32:3. 831-839.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J., OH, J. 1997. "Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite". *Water Environment Research.* 69:6. 1086-1093.

GRANGER, J., WARD, B.B. 2003. "Accumulation of Nitrogen Oxides in Copper-Limited Cultures of Denitrifying Bacteria". *Limnology and Oceanography.* 48:1. 313-318.

GRANGER, J., WARD, B.B. 2003. "Notes - Accumulation of Nitrogen Oxides in Copper-Limited Cultures of Denitrifying Bacteria". *Limnology and Oceanography.* 48: 1. 313.

GREATOREX, J.M. 2000. *A review of methods for measuring methane, nitrous oxide and odour emissions from animal production activities.* Upsalla: JTI - Institutet för jordbruks - och miljöteknik. 27 p.

GREEN, M., LOEWENTHAL, R.E., SCHNITZER, M., TARRE, S. 1994. "Denitrification of drinking water - a bioenergetic evaluation". *Water S.A.* 20:3. 223-230.

GREEN, M.S.M. 1995. "Kinetics of a fluidized-bed reactor for ground-water denitrification". *Applied Microbiology and Biotechnology.* 43:1. 188-193.

GRGURIC, G., COSTON, C.J. 1998. "Modeling of nitrate and bromate in a seawater aquarium". *Water Research.* 32:6. 1759-1768.

GRGURIC G., SONDEY C. J., DUVALL B. M. 2000a. "Carbon and nitrogen fluxes in a closed seawater facility". *Science of the total environment.* 247:1. 57-69.

GRGURIC, G., WETMORE, S.S., FOURNIER, R.W. 2000b. "Biological denitrification in a closed seawater system". *Chemosphere*. 40:5. 549-555.

HAGEDORN-OLSEN, C., MOLLER, I.H., TOTTRUP, H., HARREMOES, P. 1994. "Oxygen reduces denitrification in biofilm reactors". *Water Science and Technology*. 29:10-11. 83-91.

HANNER, N., ASPEGREN, H., NYBERG, U., ANDERSSON, B. 2003. "Upgrading the Sjolunda WWTP according to a novel process concept". *Water Science and Technology*. 47:12. 1-7.

HELNESS, H., ODEGAARD, H. 2001. "Biological Phosphorus and Nitrogen Removal in a Sequencing Batch Moving Bed Biofilm Reactor". *Water Science and Technology*. 43:1. 233-241.

HIRATA, A., MEUTIA, A.A. 1996. "Denitrification of nitrite in a two-phase fluidized bed bioreactor". *Water Science and Technology*. 34:1-2 pt 1. 339-346.

HU, Z., WENTZEL, M.C., EKAMA, G.A. 2003. "Modeling biological nutrient removal activated sludge systems - a review". *Water Research*. 37:14. 3430-3444.

INTRASUNGKHA, N., KELLER, J., BLACKALL, L.L. 1999. "Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater". *Water Science and Technology*. 39:6. 183-190.

ITO, O., MATSUMURA, M. 2001. "Effect of copper sulfate addition on nitrous-oxide emission in high speed denitrification process using macro-porous cellulose carrier". *Environmental Technology*. 22:3. 345-353.

ITOKAWA, H., HANAKI, K., MATSUO, T. 2001. "Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition". *Water Research*. 35:3. 657-664.

JARDIN, N., RATH, L., SABIN, A., SCHMITT, F., THOLE, D., KUHN, S. 2000. "Cost-effective upgrading of the Arnsberg WWTP by post denitrification with a moving bed system". *Water Science and Technology*. 41:9. 123-130.

JENSEN, K.M., COX, R.P. 1992. "Effects of sulfide and low redox potential on the inhibition of nitrous oxide reduction by acetylene in Pseudomonas nautica". *FEMS Microbiology Letters*. 96:1. 13-17.

JETTEN, M.S.M., SCHMID, M., SCHMIDT, I., WUBBEN, M., VAN DONGEN, U., ABMA, W., et al. 2002. "Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria". *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology*. 1:1. 51-63.

JEWELL, W.J., CUMMINGS, R.J. 1990. "Expanded bed treatment of complete recycle aquaculture systems". *Water Science and Technology*. 22:1-2. 443-450.

KIM H., HAO O.J. "pH and oxidation-reduction potential control strategy for optimization of nitrogen removal in an alternating aerobic-anoxic system". *Water environment research*. 73:1. 95-102.

KIMOCHI, Y., INAMORI, Y., MIZUOCHI, M., XU, K.-Q., MATSUMURA, M. 1998. "Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration". *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 86:2. 202-206.

KIOUSSIS, D.R., WHEATON, F.W., KOFINAS, P. 2000. "Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels". *Aquacultural Engineering*. 23:4. 315-332.

KOENIG, A., LIU, L. 2004. "Autotrophic denitrification of high-salinity wastewater using elemental sulfur: batch tests". *Water Environment Research*. 76:1. 37-46.

KORNAROS, M., ZAFIRI, C., LYBERATOS, G. 1996. "Kinetics of denitrification by pseudomonas denitrificans under growth conditions limited by carbon and/or nitrate or nitrite". *Water Environment Research.* 68:5. 934-945.

KRAMER, J.P., WOUTERS, J.W., NOORDINK, M.P.M., ANINK, D.M.E., JANUS, J.M. 2000. "Dynamic denitrification of 3,600 m³/h sewage effluent by moving bed biofiltration". *Water Science and Technology.* 41:4. 29-33.

LABBÉ N, JUTEAU P, PARENT S, VILLEMUR R 2003a. "Bacterial diversity in a marine methanol-fed denitrification reactor at the Montreal Biodome, Canada". *Microbial ecology.* 46:1. 12-21.

LABBÉ, N., PARENT, S., VILLEMUR, R. 2003b. "Addition of trace metals increases denitrification rate in closed marine systems". *Water Research* . 37:4. 914-920.

LABBÉ, N., PARENT, S., VILLEMUR, R. 2004. "Nitratireductor aquibiodomus gen. nov., sp. nov., a novel a-proteobacterium from the marine denitrification system of the Montreal Biodome (Canada)". *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.* 54:1. 269-273.

LANGLEY, W.G., WU, J.S., CHAO, A.C. 2001. "Reaction kinetics of immobilized-cell denitrification I: Background and model development". *Journal of Environmental Engineering.* 127:8. 682-687.

LETA, S., GUMAELIUS, L., ASSEFA, F., DALHAMMAR, G. 2004. "Identification of Efficient Denitrifying Bacteria from Tannery Wastewaters in Ethiopia and a Study of the Effects of Chromium III and Sulphide on Their Denitrification Rate". *World Journal of Microbiology & Biotechnology.* 20 :4. 405-411.

LIN, Y.-F., JING, S.-R. 2001. "Characterization of denitrification and nitrification in a step-feed alternating anoxic-oxic sequencing batch reactor". *Water Environment*

Research. 73:5. 526-533.

LIN, Y.-F., JING, S.-R., LEE, D.-Y., WANG, T.-W. 2002a. "Nutrient removal from aquaculture wastewater using a constructed wetlands system". *Aquaculture*. 209:1-4. 169-184.

LIN, Y.-F., JING, S.-R., LEE, D.-Y., WANG, T.-W. 2002b. "Removal of solids and oxygen demand from aquaculture wastewater with a constructed wetland system in the start-up phase". *Water Environment Research*. 74:2. 136-141.

LOUZEIRO, N.R., MAVINIC, D.S., OLDHAM, W.K., MEISEN, A., GARDNER, I.S. 2002. "Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor". *Water Research*. 36:11. 2721-2732.

LU, S.G., IMAI, T., UKITA, M., SEKINE, M., FUKAGAWA, M., NAKANISHI, H. 2000. "Application of ORP control for nitrogen removal in highly concentrated activated sludge process". *Environmental Technology*. 21:1. 115-122.

MACE, S., MATA-ALVAREZ, J. 2002. "Utilization of SBR technology for wastewater treatment: An overview". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41:23. 5539-5553.

MATSUMURA, M., TSUBOTA, H., ITO, O., WANG, P.-C., YASUDA, K. 1997. "Development of bioreactors for denitrification with immobilized cells". *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 84:2. 144-150.

MAURER, M., FUX, C., GRAFF, M., SIEGRIST, H. 2001. "Moving-bed biological treatment (MBBT) of municipal wastewater: Denitrification". *Water Science and Technology*. 42:11. 337-344.

MAURER, M., FUX, C., LANGE, D., SIEGRIST, H. 1999. "Modelling denitrification in a moving bed of porous carriers from a low-loaded wastewater

treatment plant". *Water Science and Technology*. 39:7. 251-259.

MAURET, M., FERRAND, F., BOISDON, V., SPERANDIO, M., PAUL, E. 2001. "Process using DO and ORP signals for biological nitrification and denitrification: validation of a food-processing industry wastewater treatment plant on boosting with pure oxygen". *Water Science and Technology*. 44:2-3. 163-170.

MEKONEN, A., KUMAR, P., KUMAR, A. 2001. "Use of sequencing batch reactor for biological denitrification of high nitrate-containing water". *Journal of Environmental Engineering* . 127:3. 273-280.

MENASVETA, P., PANRITDAM, T., SIHANONTH, P., POWTONGSOOK, S., CHUNTAPA, B., LEE, P. 2001. "Design and function of a closed, recirculating seawater system with denitrification for the culture of black tiger shrimp broodstock". *Aquacultural Engineering*. 25:1. 35-49.

METCALF AND EDDY . 2003. *Wastewater Engineering, Treatment and reuse*. 4th ed. New York : McGraw-Hill. 1819 p.

NAKANO, K., IWASAWA, H., ITO, O., LEE, T.-J., MATSUMURA, M. 2004. "Improved simultaneous nitrification and denitrification in a single reactor by using two different immobilization carriers with specific oxygen transfer characteristics". *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 26:3. 141-145.

NAQVI, S.W.A., JAYAKUMAR, D.A., NARVEKAR, P.V., NAIK, H., SARMA, V.V.S.S., D'SOUZA, W., JOSEPH, S., GEORGE, M.D. 2000. "Increased marine production of N_2O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf". *Nature*. 408:6810. 346-349.

NUHOGLU, A., PEKDEMIR, T., YILDIZ, E., KESKINLER, B., AKAY, G. 2002. "Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor". *Water Research* .

36:5. 1155-1166.

ODEGAARD, H., GISVOLD, B., STRICKLAND, J. 2000. "Influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process". *Water Science and Technology*. 41:4. 383-391.

ODEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T. 1994. "New moving bed biofilm reactor - applications and results". *Water Science and Technology*. 29:10-11. 157-165.

OH, J., SILVERSTEIN, J. 1999. "Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification". *Journal of Environmental Engineering* . 125:3. 171-178.

OH, J., YOON, S.M., PARK, J.M. 2001. "Denitrification in submerged biofilters of concentrated-nitrate wastewater". *Water Science and Technology*. 43:1. 217-223.

OH, J., SILVERSTEIN, J. 1999. "Oxygen inhibition of activated sludge denitrification". *Water Research*. 33:8. 1925-1937.

ORHON, D., SOZEN, S., ARTAN, N. 1996. "Effect of heterotrophic yield on the assessment of the correction factor for anoxic growth". *Water Science and Technology*. 34:5-6. 67-74.

PARENT, S., MORIN, A. 2000. "N budget as water quality management tool in closed aquatic mesocosms". *Water Research*. 34:6. 1846-1856.

PARK, E.-J., SEO, J.-K., KIM, M.-R., JUNG, I.-H., KIM, J.Y., KIM, S.-K. 2001. "Salinity acclimation of immobilized freshwater denitrifier". *Aquacultural Engineering*. 24:3. 169-180.

PARK, K.Y., LEE, J.W., INAMORI, Y., MIZUOCHI, M., AHN, K.H. 2001. "Effects of fill modes on N₂O emission from the SBR treating domestic

wastewater". *Water Science and Technology*. 43:3. 147-150.

PASTORELLI, G., ANDREOTTOLA, G., CANZIANI, R., DARRIULAT, C., DE FRAJA FRANGIPANE, E., ROZZI, A. 1997. "Organic carbon and nitrogen removal in moving-bed biofilm reactors". *Water Science and Technology*. 35:6. 91-99.

PASTORELLI, G., ANDREOTTOLA, G., CANZIANI, R., FRANGIPANE, E.d.F., DE PASCALIS, F., GURRIERI, G., ROZZI, A. 1997. "Pilot-plant experiments with moving-bed biofilm reactors". *Water Science and Technology*. 36:1. 43-50.

PASTORELLI, G., CANZIANI, R., PEDRAZZI, L., ROZZI, A. 1999. "Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors". *Water Science and Technology*. 40:4-5. 169-176.

PAUL, E., PLISSON-SAUNE, S., MAURET, M., CANTET, J. 1998. "Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO". *Water Science and Technology*. 38:3. 299-306.

PAYNE, W.J. 1981. *Denitrification*. 1st ed. New York : Wiley-Interscience. 256 p.

PENG, Y.Z., GAO, J.F., WANG, S.Y., SUI, M.H. 2002. "Use pH and ORP as fuzzy control parameters of denitrification in SBR process ". *Water Science and Technology*. 46:4-5. 131-137.

PEYTON, B.M., MORMILE, M.R., PETERSEN, J.N. 2001. "Nitrate Reduction with Halomonas campisalis: Kinetics of denitrification at pH 9 and 12.5% NaCl". *Water Research*. 35:17. 4237-4242.

PHILIPS, S., LAANBROEK, H.J., VERSTRAETE, W. 2002. "Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments". *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology*. 1:2. 115-141.

PLISSON-SAUNE, S., CAPDEVILLE, B., MAURET, M., DEGUIN, A., BAPTISTE, P. 1996. "Real-time control of nitrogen removal using three ORP bending-points: signification, control strategy and results". *Water Science and Technology*. 33:1. 275-280.

RA, C.S., LO, K.V., MAVINIC, D.S. 1998. "Real-Time Control of Two-Stage Sequencing Batch Reactor System for the Treatment of Animal Wastewater". *Environmental Technology*. 19:4. 343.

RA, C.S., LO, K.V., SHIN, J.S., OH, J.S., HONG, B.J. 2000. "Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment". *Water Science and Technology*. 34:3. 965-973.

RITTMANN, B.E., MCCARTY, P.L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. 2nd Ed. New-York : McGraw-Hill. 759 p.

RUSTEN, B., HELLSTROM, B.G., HELLSTROM, F., SEHESTED, O., SKJELFOSS, E., SVENDSEN, B. 2000. "Pilot testing and preliminary design of moving bed biofilm reactors for nitrogen removal at the FREVAR wastewater treatment plant". *Water Science and Technology*. 41:4. 13-20.

RUSTEN, B., HERN, L.J., ODEGAARD, H. 1995. "Nitrogen removal from dilute wastewater in cold climate using moving-bed biofilm reactors". *Water Environment Research*. 67:1. 65-74.

RUSTEN, B., ODEGAARD, H., LUNDAR, A. 1992. "Treatment of dairy wastewater in a novel moving bed biofilm reactor". *Water Science and Technology*. 26:3-4. 703-711.

RUSTEN, B., SILJUDALEN, J.G., NORDEIDET, B. 1994. "Upgrading to nitrogen removal with the KMT moving bed biofilm process". *Water Science and Technology*. 29:12. 185-195.

SANTEGOEDS, C.M., MUYZER, G., DE BEER, D. 1998. "Biofilm dynamics studied with microsensors and molecular techniques". *Water Science and Technology*. 37:4-5. 125-129.

SAUVÉ, I. 2000. *Caractérisation de la filière de denitrification de l'eau de mer au Biodôme de Montréal.* 210 p. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.

SCHAETZEL, P., AMANG, D.N., NGUYEN, Q.T. 2004. "Batch ion-exchange dialysis to extract nitrate from drinking water: A simplified ion transport model for the best membrane selection". *Desalination*. 164:3. 261-268.

SCHONHARTING, B., REHNER, R., METZGER, J.W., KRAUTH, K., RIZZI, M. 1998. "Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrifying activated sludge caused by H_2S-containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model". *Water Science and Technology*. 38:1. 237-246.

SHRIMALI, M., SINGH, K.P. 2001. "New methods of nitrate removal from water". *Environmental Pollution*. 112:3. 351-359.

SHULER, M.L., KARGI, F. 2002. *Bioprocess Engineering, Basic Concepts*. 2 ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 553 p.

SORENSEN, J., TIEDJE, J.M., FIRESTONE, R.B. 1980. "Inhibition by sulfide of nitric and nitrous oxide reduction by denitrifying Pseudomonas fluorescens". *Applied and Environmental Microbiology*. 39:1. 105-8.

SOTO, O., SANCHEZ, O., ASPE, E., ROECKEL, M. 2002. "Denitrification Kinetics of Simulated Fish Processing Wastewater at Different Ratios of Nitrate to Biomass". *Biotechnology Letters*. 24:14. 1173-1176.

STENSEL, H.D., LOEHR, R.C., LAWRENCE, A.W. 1973. "Biological kinetics of

suspended-growth denitrification". *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 45:2. 261-249.

TAKAYA, N., CATALAN-SAKAIRI, M.A.B., SAKAGUCHI, Y., KATO, I., ZHOU, Z., SHOUN, H. 2003. "Aerobic denitrifying bacteria that produce low levels of nitrous oxide". *Applied and Environmental Microbiology*. 69:6. 3152-3157.

TAL, Y., WATTS, J.E.M., SCHREIER, S.B., SOWERS, K.R., SCHREIER, H.J. 2003. "Characterization of the microbial community and nitrogen transformation processes associated with moving bed bioreactors in a closed recirculated mariculture system". *Aquaculture*. 215:1-4. 187-202.

TARDAT-HENRI, M., BEAUDRY, J.-P. 1992. *Chimie des eaux*. 2ème ed. Sainte-Foy (Québec) : Le Griffon d'argile. 537 p.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M., EIKELBOOM, D., GJALTEMA, A., MULDER, A., TIJHUIS, L., HEIJNEN, J.J. 1995. "Biofilm structures". *Water Science and Technology*. 32:8. 35-43.

WANG, J.-H., BALTZIS, B.C., LEWANDOWSKI, G.A. 1995. "Fundamental denitrification kinetic studies with pseudomonas denitrificans". *Biotechnology and Bioengineering*. 47:1. 26-41.

WANNER, O. 1995. "New experimental findings and biofilm modelling concepts". *Water Science and Technology*. 32:8. 133-140.

WAREHAM, D.G., MAVINIC, D.S., HALL, K.J. 1994. "Sludge digestion using ORP regulated aerobic-anoxic cycles". *Water Research*. 28:2. 373-384.

WELANDER, U., MATTIASSON, B. 2003. "Denitrification at low temperatures using a suspended carrier biofilm process". *Water Research*. 37:10. 2394-2398.

WIJEYEKOON, S., MINO, T., SATOH, H., MATSUO, T. 2004. "Effects of substrate loading rate on biofilm structure". *Water Research*. 38:10. 2479-2488.

WU, J.S., LANGLEY, W.G., CHAO, A.C. 2001. "Reaction kinetics of immobilized-cell denitrification. II: Experimental study". *Journal of Environmental Engineering*. 127:8. 689-697.

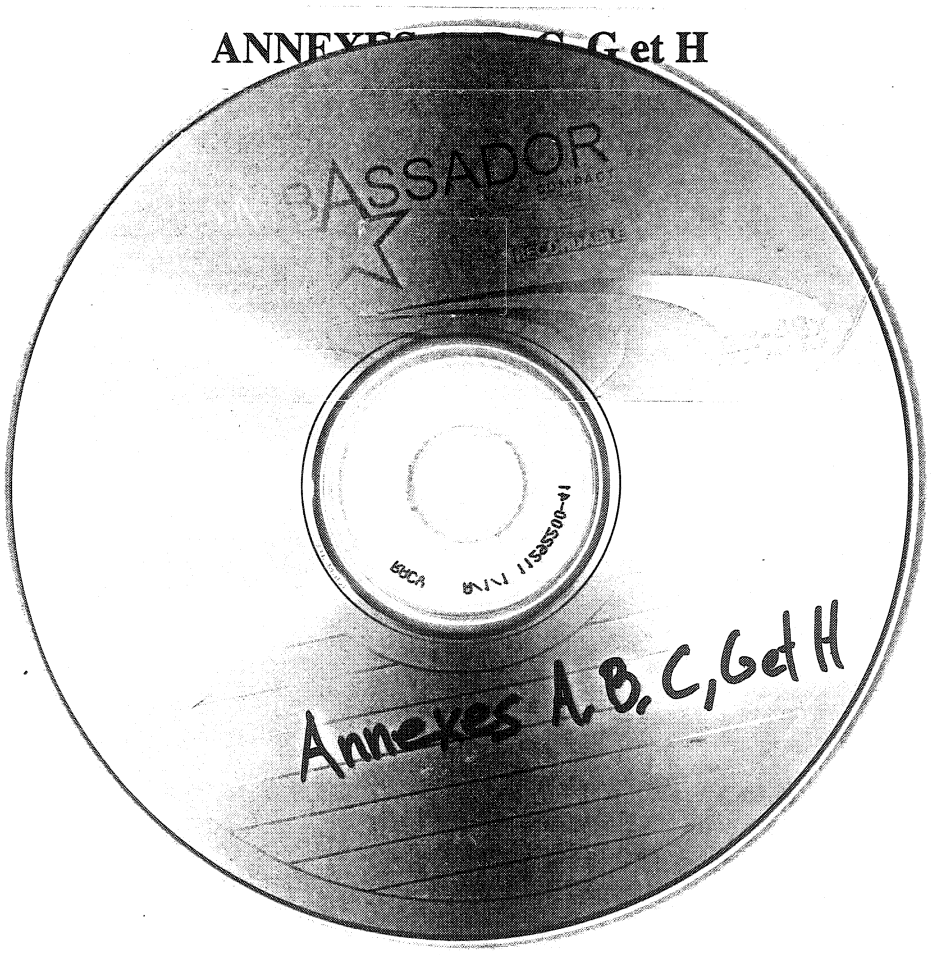
YU, R.F., LIAW, S.L., CHO, B.C., YANG, S.J. 2001. "Dynamic control of a continuous-inflow SBR with time-varying influent loading". *Water Science and Technology*. 43:3. 107-114.

YU, S.M., LEUNG, W.Y., HO, K.M., GREENFIELD, P.F., ECKENFELDER, W.W. Jr. 2002. "The impact of sea water flushing on biological nitrification-denitrification activated sludge sewage treatment process". *Water Science and Technology*. 46:11-12. 209-216.

ZHOU, S.Q. 2001. "Theoretical stoichiometry of biological denitrifications". *Environmental Technology*. 22:869-880.

ZUMFT, W.G. 1997. "Cell biology and Molecular Basis of Denitrification". *Microbiology and Molecular Biology Revies.* 61:4. 533-616.

ANNEXES A, B, C, G et H



ANNEXE D

ESSAI DE TRAÇAGE

Résultats de l'essai de traçage à la fluorescéine

24 septembre 2003

Conditions:

Débit d'affluent vérifié avant et après l'essai

1.51 = Qaff (L/min), 1000ml/40sec et 885ml/35 sec

109 = l de volume utile de réacteur

3506.5 = quantité initiale de fluorescéine(mg)

32.2 = conc.initiale théo (mg/L)

14,5 deg C = Temperature eau

Éch.	t (min)	dt	C théo (mg/L)	C (ppm)
0.0	0.0		32.2	0.0
1.0	0.3	0.3	32.1	0.0
2.0	0.5	0.3	31.9	0.0
3.0	0.8	0.3	31.8	31.5
4.0	1.0	0.3	31.7	37.6
5.0	1.5	0.5	31.5	33.2
6.0	2.0	0.5	31.3	33.1
7.0	2.8	0.8	31.0	32.7
8.0	3.5	0.8	30.6	32.3
9.0	4.3	0.8	30.3	32.0
10.0	5.0	0.8	30.0	31.7
11.0	6.0	1.0	29.6	31.4
12.0	7.0	1.0	29.2	30.9
13.0	8.0	1.0	28.8	30.4
14.0	9.0	1.0	28.4	30.3
15.0	10.0	1.0	28.0	29.7
16.0	12.0	2.0	27.2	28.9
17.0	13.0	1.0	26.9	28.5
18.0	14.0	1.0	26.5	28.1
19.0	15.0	1.0	26.1	28.3
20.0	16.5	1.5	25.6	27.2
21.0	18.0	1.5	25.1	26.6
22.0	20.0	2.0	24.4	25.9
23.0	23.0	3.0	23.4	24.9
24.0	28.0	5.0	21.8	23.2
25.0	35.0	7.0	19.8	21.0
26.0	42.0	7.0	18.0	19.3
27.0	50.0	8.0	16.1	17.1
28.0	62.0	12.0	13.6	14.6
29.0	75.0	13.0	11.4	12.0
30.0	88.0	13.0	9.5	10.1
31.0	101.0	13.0	8.0	8.3
32.0	115.0	14.0	6.5	6.8
33.0	130.0	15.0	5.3	5.4
34.0	145.0	15.0	4.3	4.8
35.0	160.0	15.0	3.5	3.7
36.0	175.0	15.0	2.9	2.9
37.0	196.0	21.0	2.1	2.0
38.0	215.0	19.0	1.6	1.5
résiduel	215.0			1.6

ANNEXE E

DETERMINATION DU k_La

Résultats de l'essai de détermination du k_La :
31-07-2003

Méthode du régime non-permanent
Salinité = 28 g/L
d = 1.019 (Calculé avec EOS80.exe)

En circuit fermé avec recirculation descendante
Calibration de sonde suite à l'expérience: 8.6 ppm OD au lieu de 8.7 (saturation en eau douce à 23 deg. C)

t (h)	t(min)	C_L (ppm)	Temp (°C)	C* (ppm)	BensonC* (umol O2/kg)	C*-C	ln (C*-C0)	Commentaires
0.00	0	1.25	22	7.26	232.2	6.01	1.793	
0.17	10	1.25	22.2	7.23	231.4	5.98	1.789	
0.42	25	1.30	22.4	7.21	230.6	5.91	1.776	
0.67	40	1.30	22.5	7.19	230.2	5.89	1.774	
1.08	65	1.35	22.8	7.16	229.0	5.81	1.759	
1.58	95	1.40	23.2	7.11	227.4	5.71	1.741	
1.92	115	1.45	23.4	7.08	226.6	5.63	1.728	
2.33	140	1.50	23.6	7.06	225.8	5.56	1.715	Arrêt recirculation
2.58	155	1.50	23.6	7.06	225.8	5.56	1.715	
2.83	170	1.50	23.6	7.06	225.8	5.56	1.715	
3.25	195	1.50	23.6	7.06	225.8	5.56	1.715	Départ reciculation
3.33	200	1.50	23.6	7.06	225.8	5.56	1.715	

Résultats de l'essai:
kla= 0.8029 d-1
0.0335 h-1
kla20= 0.0311 h-1

ANNEXE F

BILANS DE MASSE

Bilan de masse du 12 novembre 03 (jour 169)

Méthanol

Paramètre	unités	
Q_{met}	(mL/h)	21.6
Ct_{met}	(mg MetOH/ml)	296.3
	(mg C/mL)	111.1
	(mg C/min)	40.0

Atm.:

N_2	(mg N/L)	42.0
	(mg N/min)	31.5
CO2	(mg C/L)	29.2
	(mg C/min)	21.9

Affluent:

Paramètre	unités	
Q_{aff}	(L/min)	750
Pt_{aff}	(mg P/L)	17.5
	(mg P/min)	13.1
COD_{aff}	(mg C/L)	5.5
CID_{aff}	(mg C/L)	63.0
Ct_{aff}	(mg C/L)	68.5
	(mg C/min)	51.4
NTK_{aff}	(mg N/L)	1.8
NOx_{aff}	(mg N/L)	56.1
Nt_{aff}	(mg N/L)	57.9
	(mg N/min)	43.5

Bioréacteur de dénitrification

Effluent:

Paramètre	unités	
Q_{eff}	(L/min)	750
Pt_{eff}	(mg P/L)	14.9
	(mg P/min)	11.2
COD_{eff}	(mg C/L)	18.1
CID_{eff}	(mg C/L)	99.1
Ct_{eff}	(mg C/L)	117.2
	(mg C/min)	87.9
NTK_{eff}	(mg N/L)	2.1
NOx_{eff}	(mg N/L)	11.7
Nt_{eff}	(mg N/L)	13.7
	(mg N/min)	10.3

Boues:

Paramètre	unités	
Q_b	(L/d)	4.20
	(L/min)	0.0029
Pt_b	(mg P/L)	214.0
	(mg P/min)	0.6
Ct_b	(g VSS/d)	12.5
	(mg C/min)	4.6
NTK_b	(mg N/L)	535.5
	(mg N/min)	1.6

Bilans	Masse recouvrée	Calculs
P	89.9%	= (mg Pt_b/min + mg Pt_{eff}/min) * 100 / (mg Pt_{aff}/min)
N	99.9%	= (mg NTK_b-N/min + mg Nt_{eff}/min + mg N_2-N/min) * 100 / (mg Nt_{aff}/min)
C	101.2%	= (mg Ct_b/min + mg Ct_{eff}/min) * 100 / (mg Ct_{aff}/min + mg Ct_{met}/min)

Bilan de masse du 14 novembre 03 (jour 171)

Méthanol

Paramètre	unités	
Q	(mL/h)	21.6
Ct	(mg MetOH/ml)	296.3
	(mg C/mL)	111.1
	(mg C/min)	40.0

Atm.:

N2	(mg N/L)	42.9
	(mg N/min)	32.2
CO2	(mg C/L)	29.8
	(mg C/min)	22.4

Affluent:

Paramètre	unités	
Q	(mL/min)	750
Pt	(mg P/L)	17.1
	(mg P/min)	12.8
COD	(mg C/L)	6.6
CID	(mg C/L)	61.9
Ct	(mg C/L)	68.5
	(mg C/min)	51.4
NTK	(mg N/L)	1.5
NOx	(mg N/L)	56.6
Nt	(mg N/L)	58.1
	(mg N/min)	43.6

Bioréacteur de dénitrification

Effluent:

Paramètre	unités	
Q	(mL/min)	750
Pt	(mg P/L)	17.93
	(mg P/min)	13.45
COD	(mg C/L)	19.90
CID	(mg C/L)	95.70
Ct	(mg C/L)	115.60
	(mg C/min)	86.70
NTK	(mg N/L)	1.23
NOx	(mg N/L)	11.29
Nt	(mg N/L)	12.52
	(mg N/min)	9.39

Boues:

Paramètre	unités	
Q	(L/d)	6.48
	(L/min)	0.0045
Pt	(mg P/L)	131.25
	(mg P/min)	0.59
Ct	(g VSS/d)	7.2
	(mg C/min)	2.64
NTK	(mg N/L)	291.00
	(mg N/min)	1.31

Bilans:		Calculs
P	109.4%	= (mg Pt_b/min + mg Pt_{eff}/min) * 100 / (mg Pt_{aff}/min)
N	98.3%	= (mg NTK_b-N/min + mg Nt_{eff}/min + mg N_2-N/min) * 100 / (mg Nt_{aff}/min)
C	97.8%	= (mg Ct_b/min + mg Ct_{eff}/min) * 100 / (mg Ct_{aff}/min + mg Ct_{met}/min)

Bilan de masse du 21 novembre 03 (jour 178)

Méthanol

Paramètre	unités	
Q	(mL/h)	21.70
Ct	(mg MetOH/ml)	296.30
	(mg C/mL)	111.11
	(mg C/min)	40.19

Atm.:

N2	(mg N/L)	36.8
	(mg N/min)	27.6
CO2	(mg C/L)	25.6
	(mg C/min)	19.2

Affluent:

Paramètre	unités	
Q	(mL/min)	750
Pt	(mg P/L)	17.07
	(mg P/min)	12.80
COD	(mg C/L)	6.60
CID	(mg C/L)	61.90
Ct	(mg C/L)	68.50
	(mg C/min)	51.38
NTK	(mg N/L)	1.31
NOx	(mg N/L)	50.93
Nt	(mg N/L)	52.24
	(mg N/min)	39.18

Bioréacteur de dénitrification

Effluent:

Paramètre	unités	
Q	(mL/min)	750
Pt	(mg P/L)	14.5
	(mg P/min)	10.8
COD	(mg C/L)	19.9
CID	(mg C/L)	95.7
Ct	(mg C/L)	115.6
	(mg C/min)	86.7
NTK	(mg N/L)	1.2
NOx	(mg N/L)	12.1
Nt	(mg N/L)	13.3
	(mg N/min)	9.9

Boues:

Paramètre	unités	
Q	(L/d)	3.82
	(L/min)	0.0027
Pt	(mg P/L)	172.00
	(mg P/min)	0.46
Ct	(g VSS/d)	11.20
	(mg C/min)	4.13
NTK	(mg N/L)	426.00
	(mg N/min)	1.13

Bilans	Mase recouvrée	Calculs
P	88.3%	= (mg Pt_b/min + mg Pt_{eff}/min) * 100 / (mg Pt_{aff}/min)
N	98.6%	= (mg NTK_b-N/min + mg Nt_{eff}/min + mg N_2-N/min) * 100 / (mg Nt_{aff}/min)
C	99.2%	= (mg Ct_b/min + mg Ct_{eff}/min) * 100 / (mg Ct_{aff}/min + mg Ct_{met}/min)

ANNEXE I

EFFETS DES PROBLÈMES D'OPÉRATION

Effet de certains problèmes d'opération sur les lectures des sondes du dénitrificateur

	Problème	Effet sur les lectures de:			
		pH	Oxygène dissous	Température	Rédox
Alimentation chemostat	Dosage de méthanol trop faible	↘	n.a.	n.a.	↗
	Dosage de méthanol trop élevé	↗	n.a.	n.a.	↘
	Débit d'affluent trop faible	↗	n.a.	↗	↘
	Débit d'affluent trop élevé	↘	↗	↘	↗
	Désoxygénation inefficace	n.a.	↗	n.a.	↗
	Fluidisation des supports inefficace	↘	n.a.	n.a.	↗
	Pompage de recirculation en défaut	↘	n.a.	n.a.	↗
Alimentation en cuvée	Dosage de méthanol trop faible	n.a.	Présence d'un résiduel	n.a.	Pas de *nitrate knee*
	Dosage de méthanol trop élevé	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Vanne d'entrée défectueuse (ouverte)	Constant, faible	Constante, élevée	Constante, faible	Constant, élevé
	Vanne d'entrée défectueuse (fermée)	Constant, élevé	Constante, faible	Constante, élevée	Constant, faible