

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE LA FILIÈRE DE DÉNITRIFICATION DES EAUX DE
MER DU BIODÔME DE MONTRÉAL

ISABEL SAUVÉ
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)
AVRIL 2000



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

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

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

0-612-53601-7

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**CARACTÉRISATION ET OPTIMISATION
DE LA FILIÈRE DE DÉNITRIFICATION DES EAUX DE MER
DU BIODÔME DE MONTRÉAL**

présenté par : SAUVÉ Isabel

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

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

- M. PERRIER Michel, Ph.D., président
- M. COMEAU Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche
- M. BOUVRETTE Jean, B.Ing., membre et codirecteur de recherche
- M. LAURENT Patrick, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Cet ouvrage n'aurait jamais vu le jour sans la précieuse collaboration de plusieurs personnes qui m'ont aidée moralement, techniquement et financièrement. Entre autres, je tiens à remercier Messieurs Yves Comeau, Éric Déziel, Serge Parent, Jean Bouvrette et Pascal Chevalier pour le soutien technique et moral qu'ils m'ont apporté. J'aimerais également remercier Madame Claire Vasseur et Messieurs Léandre Côté et Denis Bouchard pour la grande aide qu'ils m'ont fournie au niveau des analyses chimiques et Monsieur Normand Desrochers, ainsi que tous les intervenants du Biodôme (opérateurs et plombiers) pour l'aide qu'ils m'ont fournie au niveau de l'opération de la filière de dénitrification. Finalement, j'aimerais remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Biodôme de Montréal qui m'ont soutenue financièrement.

RÉSUMÉ

Le Saint-Laurent marin (SLM) du Biodôme de Montréal est une reproduction de l'écosystème du Golfe du Saint-Laurent. Ce mésocosme est constitué de bassins d'eau de mer artificielle dont le volume total équivaut à 3000 m³ d'eau. L'eau est traitée en circuit fermé (très peu d'ajouts et de pertes d'eau annuellement) par une filière de traitement comprenant une filtration sur sable, une filtration biologique aérobie et une ozonation. Depuis septembre 1998, une partie de l'eau en aval de la filtration sur sable, est détournée vers une filière de dénitrification comprenant deux bioréacteurs en série et un écumeur de protéines, afin d'enlever les nitrates qui se sont accumulés progressivement jusqu'à une concentration de 175 mg N/L.

L'objectif de ce projet de maîtrise était de caractériser la filière de dénitrification du SLM dans le but de l'optimiser. Ce rapport introduit le lecteur à la problématique de l'accumulation des nitrates dans le SLM et à la toxicité des composés azotés. La synthèse des mécanismes de la dénitrification biologique et des procédés utilisés est ensuite effectuée. Puis, le fonctionnement de la filière de dénitrification du SLM et les méthodes d'opération concernant le choix des débits et la quantité de carbone organique à ajouter sont décrits et discutés. Le réacteur 1 est de type écoulement piston et son rôle principal est de désoxygéner l'eau, quoiqu'il contribue significativement à la dénitrification. Le réacteur 2 est de type écoulement complètement mélangé et son rôle principal est de dénitrifier l'effluent du réacteur 1.

La caractérisation de la filière de dénitrification a porté sur les aspects physiques, chimiques et biologiques de la dénitrification. La caractérisation physique a principalement été effectuée par le suivi hydraulique des conditions d'opération. Un essai de traçage a permis de caractériser l'écoulement hydrodynamique du réacteur 2 et de confirmer que ce réacteur était complètement mélangé. La caractérisation chimique du système s'est principalement traduite par le suivi des concentrations en nitrates et

en nitrites à différents points de la filière de dénitrification. Ceci a permis de calculer la performance de dénitrification des réacteurs et de prendre les décisions concernant les changements de débits. À quelques reprises, les concentrations en carbone organique et en azote total de Kjeldahl ont été mesurées. Ceci a permis d'effectuer une partie des bilans de masse pour l'azote et le carbone. La caractérisation biologique visait notamment à déterminer si l'absence d'azote ammoniacal limitait la dénitrification. Les bactéries doivent assimiler les nitrates en absence d'azote ammoniacal pour combler leurs besoins en azote pour la croissance. Un essai de dénitrification a été effectué en laboratoire pour comparer les taux de dénitrification en présence et en absence d'azote ammoniacal. La différence entre les taux obtenus n'a pas été significative. L'absence d'azote ammoniacal ne semblait donc pas être le facteur principal qui explique la faible performance du système de dénitrification du SLM. Des tests d'activités en laboratoire sur les médias colonisés des deux réacteurs ont également été effectués dans des conditions optimales et comparés avec les taux de dénitrification des réacteurs. Ces tests ont donné des performances de dénitrification très similaires à celles des réacteurs, ce qui a permis de conclure que les réacteurs fonctionnent presque dans les mêmes conditions que les essais.

La filière de dénitrification du Biodôme de Montréal n'a pas la biomasse dénitrifiante optimale. La biomasse présente ne fait que la première étape de la dénitrification, soit la réduction des nitrates en nitrites. Ceci n'est pas bénéfique pour le Biodôme, car les nitrites sont ensuite oxydés en nitrates lors de la filtration aérobie et surtout de l'ozonation. Plusieurs hypothèses sur les causes de cette croissance inappropriée restent à vérifier. Le TRH est-il trop court et ne permet-il pas à la biomasse présente d'effectuer les deux phases de la dénitrification ? Le dosage en méthanol peut-il avoir favorisé la croissance de ces bactéries en étant excessif ? Les intervenants du Biodôme sont à redémarrer le système et un étudiant à la maîtrise en microbiologie de l'environnement poursuivra le projet sur les aspects fondamentaux de la dénitrification.

ABSTRACT

The "Saint-Lawrence Marine" (SLM) at Montreal's Biodôme is a reproduction of the Saint-Lawrence Gulf ecosystem. That mesocosm is constituted of three artificial seawater aquariums whose total volume is 3000 m³ of water. This water is treated in a closed recirculating treatment system (very few additions and losses of water annually) consisting of sand filtration, aerobic biological filtration and ozonation.

It is wanted to reduce the nitrate concentration from 175 mg N/L (in 1998) to 10 mg N/L in the SLM. The solution implemented in 1998 was to divert a portion of the water from the principal treatment system to a biological denitrification system. The pilot unit consisted of two biofilm reactors: a plug flow desoxygenation one of 1.5 m³ followed by a fluidized bed denitrification one of 1.4 m³. Methanol was the carbon substrate added to each reactor in a 40/60 proportion (20/80 since August 1999) and its loading rate was directly proportional to the nitrate loading rate.

The objective of this master's degree project was to assist the startup and the optimization of the SLM's denitrification system. This report introduces the reader to the problems related to nitrate accumulation in the SLM and the toxicity of soluble nitrogen compounds. A review of biological denitrification mechanisms and processes is then presented. A physical, chemical and biological characterization of the denitrification system was done. A tracer test was done to characterize the hydrodynamic flow of the second reactor confirming that it was completely mixed. The system's chemical characterization was done with weekly follow-ups of nitrate and nitrite at different locations of the denitrification system. This allowed us to calculate the denitrification potential of the submerged biofilters and to make decisions regarding flow changes. On a few occasions, the organic carbon and the total Kjeldahl nitrogen (TKN) were measured to make nitrogen and carbon mass balances. A biological characterization test was conducted to determine if ammonium addition

could stimulate denitrification. With non acclimated biomass, ammonium addition was not beneficial. Laboratory activity tests on colonized reactor carriers were done in optimal conditions and compared with the denitrification rates of the reactors. These tests gave denitrification performance similar to those from the reactors. This has allowed us to conclude that the reactors are almost working in the same conditions as the tests.

The denitrification system of the Montreal's Biodôme does not have an appropriate denitrifying biomass. The present biomass is only performing nitrates reduction in nitrites. Which is not beneficial for the Biodôme because the nitrites are there oxidized to nitrates in the aerobic biofilter and in the ozonation tower. Many hypotheses about the causes of this inappropriate denitrifying biomass development were proposed. Is the retention time too short and does not allow the present biomass to carry out the two stages of denitrification ? Was the amount of methanol added inhibitory to the development of a proper biomass ?

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES ANNEXES	xiii
 CHAPITRE I : INTRODUCTION	 1
1.1 Problématique	1
1.2 Objectifs du projet	6
1.3 Contenu du mémoire	7
 CHAPITRE II : REVUE DE LITTÉRATURE.....	 8
2.1 Introduction	8
2.2 Mécanismes de la dénitrification biologique.....	13
2.2.1 Définitions préalables	13
2.2.2 Mécanismes bactériens	13
2.2.3 Variables opérationnelles et environnementales	15
2.3 Procédés de dénitrification biologique.....	28
2.3.1 Composition d'une filière de dénitrification	28
2.3.2 Types de procédés.....	28
2.3.3 Types de réacteurs	31
2.4 Conclusion.....	35

CHAPITRE III : DESCRIPTION ET OPÉRATION DE LA FILIÈRE DE	
DÉNITRIFICATION	37
3.1 Description	37
3.1.1 Description générale de la filière de dénitrification	37
3.1.2 Travaux d'amélioration et réparations effectués	40
3.2 Méthodes d'opération.....	42
3.2.1 Choix des débits.....	42
3.2.2 Dosage du méthanol	43
CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES RÉACTEURS DE	
DÉNITRIFICATION	45
4.1 Caractérisation physique	45
4.1.1 Hydraulique générale.....	45
4.1.2 Hydrodynamique	52
4.2 Caractérisation chimique.....	54
4.2.1 Déterminations analytiques	54
4.2.2 Résultats de caractérisation chimique.....	55
4.2.3 Bilans de masse.....	59
4.3 Caractérisation biologique.....	64
4.3.1 Effet de l'azote ammoniacal sur la dénitrification.....	64
4.3.2 Tests d'activités	66
CHAPITRE V : DISCUSSION	69
5.1 Conception des réacteurs.....	69
5.2 Performance et contraintes biologiques	71
CHAPITRE VI : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	78
RÉFÉRENCES.....	81
ANNEXES.....	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Toxicité et concentrations des diverses formes d'azote dans l'eau.....	3
Tableau 1.2: Rôles des unités de la filière de traitement principale du SLM	5
Tableau 2.1: Salinité et concentration en nitrates de divers types d'eaux.....	8
Tableau 2.2 : Inhibition de la dénitrification par l'acide nitreux	18
Tableau 2.3: Comparaison des sources de carbone.....	20
Tableau 2.4 : Effet de la température	27
Tableau 3.1: Rôles des différentes unités de la filière de dénitrification	38
Tableau 3.2: Caractéristiques des unités de la filière de dénitrification.....	39
Tableau 4.1: Vue globale des conditions d'opération	46
Tableau 5.1 : Critères de conception et performance maximale des réacteurs	69
Tableau 5.2 : Taux de dénitrification global et quantité de biomasse requis en fonction de la durée nécessaire pour abaisser la concentration en nitrates dans le SLM de 140 à 10 mg N/L.....	72

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Filière de traitement principale	1
Figure 1.2: Évolution des nitrates dans le SLM	2
Figure 1.3: Problématique de l'accumulation de l'azote en aquarium	4
Figure 2.1 : Inhibition de la dénitrification par la salinité	26
Figure 2.2: Réacteurs de dénitrification à film fixe	30
Figure 3.1: Emplacement de la filière de dénitrification sur la filière principale	37
Figure 3.2: Filière de dénitrification	38
Figure 3.3: Fonctionnement du réacteur 2 et position de l'ancien et du nouveau point d'injection du méthanol	40
Figure 3.4 : Ajout d'un système de nettoyage sur le réacteur 1	41
Figure 4.1 : Schémas hydrauliques des phases d'opération	45
Figure 4.2: Traçage du réacteur 2 - Évolution des concentrations à l'effluent	53
Figure 4.3: Traçage du réacteur 2 - Masse de traceur recouvrée normalisée	53
Figure 4.4: Formes d'azote dans l'eau	55
Figure 4.5 : Évolution de la performance de la filière de dénitrification en fonction du temps	56
Figure 4.6 : Évolution des concentrations en nitrates et nitrites lors de la phase COR 4	57
Figure 4.7 : Évolution des concentrations en nitrates et en nitrites lors de la phase CO 5	58
Figure 4.8: Résultats des bilans de l'azote	61
Figure 4.9: Résultats des bilans du carbone	62
Figure 4.10 : Résultats du test de dénitrification avec ou sans NH_4	65
Figure 5.1 : Évolution de la concentration en nitrates dans le SLM selon le taux de dénitrification de la filière totale	73

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	87
Section 1 : Protocole IS MScA 01 - Détermination des formes d'azote et du carbone organique total contenus dans l'eau de mer.....	87
Section 2 : Protocole IS MScA 02 - Test de dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal.....	103
Section 3 : Protocole IS MScA 03 - Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal	111
Section 4 : Protocole IS MScA 04 - Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal	118
Section 5 : Protocole IS MScA 05 - Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal.....	124
Section 6 : Protocole IS MScA 06 - Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal	129
Section 7 : Protocole IS MScA 07 - Traçage aux fluorures des réacteurs de désoxygénation et de dénitrification du Biodôme de Montréal.....	134
ANNEXE B : PROTOCOLES D'OPÉRATION.....	154
Section 1 : Protocole IS OP 01 - Choix des débits d'eau et de méthanol pour opération normale et remise en service de la filière de dénitrification.....	154
Section 2 : Protocole IS OP 02 - Vérification manuelle du débit.....	159

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS.....	161
Section 1 : Test de traçage du réacteur de dénitrification (réacteur 2).....	161
Section 2 : Essais de caractérisation chimique - suivi régulier des nitrates et des nitrites.....	168
Section 3 : Test comparatif de dénitrification avec ou sans azote ammoniacal	178
Section 4 : Test d'activité et estimation des MVES - Réacteur 1	182
Section 5 : Test d'activité et estimation des MVES - Réacteur 2	190
 ANNEXE D : CALCULS ET ANALYSE	196
Section 1 : Bilans de masse du carbone et de l'azote.....	196
 ANNEXE E : TABLEAU SYNTHÈSE	209
Tableau E-1 : Capacités et conditions d'essais de différents types de réacteur	209

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 PROBLÉMATIQUE

Le Biodôme de Montréal est un musée vivant où des reproductions d'écosystèmes du monde naturel sont exposées. Un de ces écosystèmes, appelé le Saint-Laurent marin (SLM), représente le Golfe du Saint-Laurent. Il est constitué de trois bassins (bassin médical, bassin principal et cuvette des marées) d'eau de mer artificielle dont le volume total équivaut à 3000 m³ d'eau. Cette eau est traitée en circuit fermé (très peu d'ajouts et de pertes d'eau annuellement) par la filière de traitement illustrée à la figure 1.1 et dont les rôles sont décrits au tableau 1.2. Les changements d'eau annuels totalisent environ 16% du volume, pour remplacer l'eau évaporée et l'eau perdue lors du nettoyage des filtres à sable. L'eau ajoutée sporadiquement a une salinité calculée pour maintenir la salinité totale de l'eau du SLM à environ 30g/L. La mise en eau du SLM a été effectuée en avril 1992. Depuis ce moment, le SLM abrite une grande quantité de poissons, invertébrés et oiseaux marins.

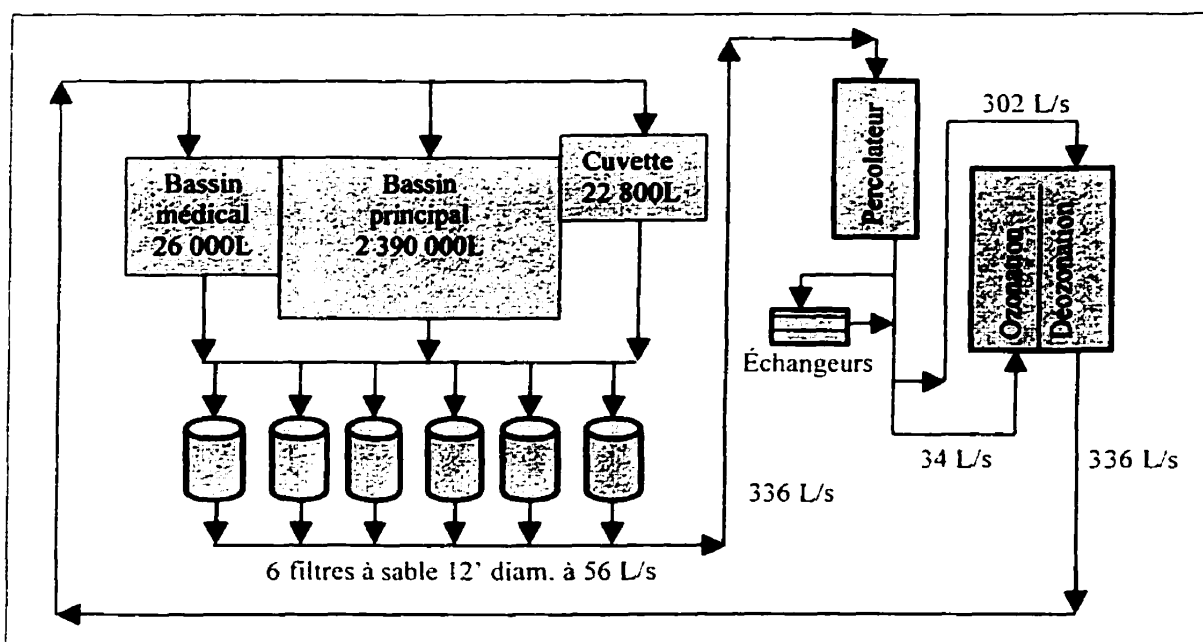


Figure 1.1: Filière de traitement principale

En 1995, le SLM s'est retrouvé confronté à un problème de qualité d'eau, puisque les nitrates avaient augmenté progressivement d'une concentration initiale nulle, pour atteindre une concentration de 150 mg N/L. Cette augmentation rapide (en environ 3 ans) serait responsable du décès de plusieurs invertébrés marins et de problèmes de santé ou de mortalité chez les poissons dus à des parasites ou des infections bactériennes (Parent et Morin, 2000). La figure 1.2 montre l'évolution de la concentration en nitrates dans le SLM en fonction du temps.

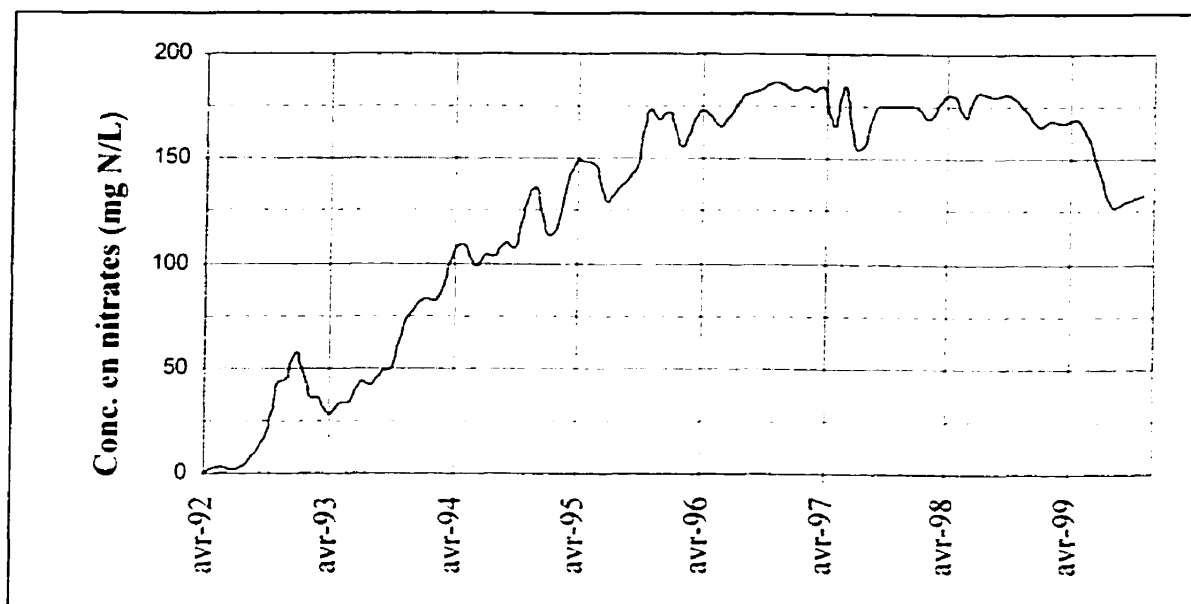


Figure 1.2: Évolution des nitrates dans le SLM

L'azote qui entre dans le SLM provient de la nourriture non consommée, des déjections des poissons et des invertébrés, du guano des oiseaux et des produits de la décomposition des invertébrés morts. La quantité d'azote qui entre dans le SLM est beaucoup plus élevée que la quantité d'azote qui en sort par la filtration et le nettoyage général, puisque les changements d'eau demeurent minimales (Parent et Morin, 2000). L'azote qui demeure dans le système (non absorbé par les animaux et non enlevé par nettoyage) est principalement présent sous forme soluble dans l'eau. L'azote prend 3 formes, soit azote ammoniacal (NH_3 et NH_4^+), nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-).

Le tableau 1.1 illustre la toxicité des diverses formes d'azote et les concentrations rencontrées en milieu naturel et dans le SLM. La toxicité dépend de la durée d'exposition et de l'espèce concernée. Les concentrations toxiques présentes dans ce tableau sont les concentrations pour lesquelles des problèmes de santé (pas nécessairement la mort) sont observés chez la plupart des animaux marins si l'exposition est prolongée.

Tableau 1.1: Toxicité et concentrations des diverses formes d'azote dans l'eau

Contaminant azoté	Concentration toxique ¹		Concentration maximale souhaitable ¹		Concentration du milieu naturel ²	Concentration dans le SLM
	Invertébrés	Poissons	Invertébrés	Poissons		
Ammoniac (NH ₃)	> 0.3	> 0.01	< 0.01	< 0.01	ND	< 0,003
Nitrites (NO ₂ ⁻)	> 2	> 1	< 0.1	< 0.1	ND	< 0,05
Nitrates (NO ₃ ⁻)	≈ 18	> 200	< 15	< 50	< 0,8	≈ 150

Note : Toutes les concentrations sont exprimées en mg N/L.

¹ Concentrations toxiques et valeurs acceptables (Spotte, 1991; Vast, 1991; Colt et Armstrong, 1981).

² La note ND (non détectable) indique que la concentration est plus faible que la limite de détection des appareils de mesure (Adey et Loveland, 1998). La concentration en nitrates est la concentration maximale retrouvée dans les océans et le golfe du Saint-Laurent pour toutes les profondeurs (Adey et Loveland, 1998; Yeats, 1990).

L'ammoniac (NH₃) est le composé le plus toxique présent dans les aquariums (Spotte, 1991). La concentration de NH₃ dépend de la concentration en azote ammoniacal (NH₃ + NH₄⁺) et du pH selon la constante d'équilibre pK = 9.26 (Sawyer et al., 1994). L'azote ammoniacal provient directement de l'urée des animaux marins, de la décomposition de l'urée excrétée sous forme de CO(NH₂)₂ et de la décomposition bactérienne des aliments non consommés ou des animaux morts (Adey et Loveland, 1998).

La concentration en nitrites n'atteint habituellement pas un seuil toxique, car pour un aquarium fonctionnant bien (pour un aquarium dont le système de traitement n'est plus en phase d'amorçage) les fluctuations ne dépassent pas 0.2 mg NO₂-N/L. Les nitrites

sont formés de façon transitoire lors de la nitrification et sont normalement rapidement transformés en nitrates. La toxicité des nitrites est liée à la présence d'acide nitreux (HNO_2) qui serait la principale forme toxique de ces deux composés. La concentration de HNO_2 dépend de la concentration en nitrites et du pH, selon la constante d'équilibre $\text{pK} = 3,37$ à $12,5^\circ\text{C}$ (CRC, 1990). Cette constante étant très faible, les concentrations d'acide nitreux ($< 0,0001 \text{ mg N/L}$) se situent sous le seuil de détection des méthodes d'analyse. C'est pourquoi la concentration en nitrites est utilisée pour contrôler la toxicité de ces composés. Les concentrations toxiques données dans le tableau 1.1 le sont pour des animaux marins exposés aux nitrites en eau de mer (pH entre 7,5 et 8,3). La concentration en nitrites maximale souhaitable qui apparaît dans ce tableau permet de s'assurer du bon fonctionnement du système de nitrification. Si cette concentration est dépassée, les intervenants doivent vérifier le système de nitrification.

La nitrification biologique aérobie et l'ozonation permettent d'éviter l'accumulation d'azote ammoniacal et de nitrites en concentrations toxiques (Lin et Yen, 1997). L'azote soluble se retrouve donc oxydé sous forme de nitrates, d'où l'accumulation graduelle de ce composé. La figure 1.3 illustre cette problématique et le tableau 1.2 montre les fonctions des unités de traitement de la filière principale du SLM. Dans le système de traitement du SLM tout l'azote est converti en nitrates et, avant 1998, aucun système ne permettait leur enlèvement.

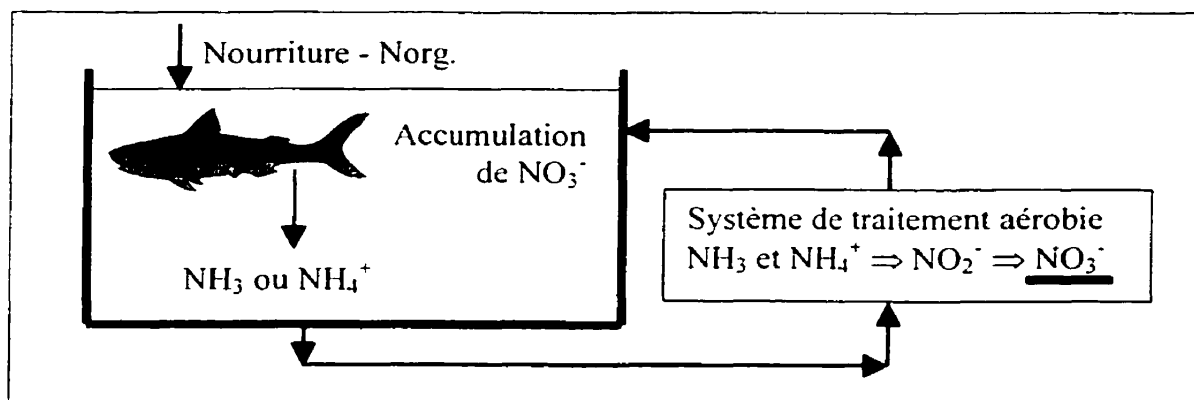


Figure 1.3: Problématique de l'accumulation de l'azote en aquarium

Tableau 1.2: Rôles des unités de la filière de traitement principale du SLM

Rôles	Filtres à sable	Percolateur aérobie	Échangeurs de chaleur	Tour d'ozone
principaux	Enlèvement des matières en suspension (MES)	• Oxydation biologique de la matière organique • Nitrification: $\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_2^-$ $\text{NO}_2^- \Rightarrow \text{NO}_3^-$	Maintenir la température à 10°C	• Destruction des micro-organismes pathogènes
secondaires	Oxydation biologique de la matière organique	-	-	• Enlèvement des odeurs et de la couleur causées par les déchets organiques • Contrôle de la croissance algale et microbienne • Réduction de la turbidité de l'eau • Oxydation chimique de l'ammoniac et des nitrites: $\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_2^-$ $\text{NO}_2^- \Rightarrow \text{NO}_3^-$
À éviter	-	-	-	• Ozone excédentaire $\Rightarrow$ branchies brûlées

Les nitrates sont moins toxiques que les deux autres formes d'azote. Par contre, on connaît peu leur effet à long terme sur le système immunitaire des invertébrés et des poissons marins. Les nitrates affectent plus les invertébrés marins que les poissons. Les invertébrés marins supportent mal des concentrations supérieures à 18 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$, cette concentration pouvant même être létale pour certains organismes (Muir et al., 1991; Vast, 1991). Plusieurs aquariums ont rapporté maintenir des poissons en bonne santé dans une eau contenant au-delà de 140 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$, voire même jusqu'à plus de 200 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ (Grguric et al., 1994; Spotte, 1991). Une concentration comprise entre 1000 et 2000 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ est létale pour les poissons marins provoquant la mort de 50% d'entre eux en 96 heures (Colt et Armstrong, 1981). La limite pour un aquarium où l'on veut conserver les collections vivantes le plus longtemps possible est bien en dessous de ce seuil critique. On souhaite dans ce cas atteindre un niveau qui ne nuira pas, ne stressera pas le système immunitaire des animaux et ainsi qui n'affectera pas leur état de santé.

Il n'y a donc pas de limite acceptable de nitrates clairement définie pour maintenir en bonne santé une population de poissons et d'invertébrés marins. Il est cependant recommandé de ne pas dépasser 50 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ pour les poissons (Spotte, 1991; Vast, 1991), tandis que la limite devrait être en-dessous de 20 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ pour les invertébrés marins (Muir et al., 1991; Vast, 1991; de Graaf, 1975).

Le Biodôme de Montréal souhaitait abaisser la concentration de nitrates dans le SLM à 10 mg N/L. La solution retenue a été d'ajouter, à la filière de traitement principale, une filière de dénitrification biologique. Une partie de l'eau à la sortie des filtres à sable est, depuis septembre 1998, détournée vers une filière de dénitrification comprenant deux réacteurs en série et un écumeur de protéines (voir figure 3.2). L'eau de mer ainsi traitée est retournée en amont des filtres à sable pour être filtrée à nouveau et désinfectée.

1.2 OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif de ce projet de maîtrise était d'assister au démarrage et de caractériser la filière de dénitrification du Biodôme de Montréal, dans le but de l'optimiser. Il était nécessaire de comprendre les phénomènes bactériens de la dénitrification et de transmettre ces informations, de façon à ce qu'à la fin du projet, les intervenants du Biodôme puissent prendre en charge le suivi du système. Ainsi, le mandat peut être défini par les deux principales activités suivantes:

- Assister à la mise en route et effectuer le suivi de la filière de dénitrification. Plus spécifiquement, il s'agit de réaliser des déterminations analytiques et des essais de caractérisation de la performance du procédé.
- Produire un mémoire, sous forme de rapport technique de suivi de l'exploitation de la filière de dénitrification. Ce rapport présentera et discutera des résultats obtenus et recommandera des moyens d'opérer et d'optimiser le procédé.

1.3 CONTENU DU MÉMOIRE

Un article de synthèse portant sur la dénitrification biologique des eaux salées a été rédigé dans le cadre de ce projet de maîtrise. Cet article est inséré intégralement au chapitre 2 et constitue la revue de littérature.

La filière de dénitrification du SLM est décrite au chapitre 3. Le fonctionnement et les rôles de chacune des unités sont décrits. Les méthodes d'opération concernant le choix des débits et la quantité de carbone organique (méthanol) à ajouter sont ensuite décrites et discutées.

Le chapitre 4 porte sur tout ce qui concerne l'expérimentation effectuée pour caractériser la filière de dénitrification du SLM. Des essais de caractérisation physiques, chimiques et biologiques ont été effectués dans le cadre de ce projet. Les méthodes utilisées sont d'abord décrites, les résultats obtenus sont ensuite exposés et analysés.

Les résultats principaux sont discutés au chapitre 5 et le chapitre 6 présente la conclusion et résume les recommandations concernant l'opération et l'optimisation de la filière de dénitrification, qui ont été élaborées au chapitre 5.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 INTRODUCTION

La dénitrification biologique est utilisée pour le traitement des eaux potables, des eaux usées municipales, industrielles ou agricoles et des eaux d'aquacultures. Le terme aquaculture est défini comme un élevage d'organismes aquatiques (animaux ou plantes) pouvant regrouper des aquicultures (élevage à des fins commerciales) et des aquariums (élevage à des fins d'exposition). La dénitrification biologique des eaux salées touche particulièrement à ces domaines, soit à une application limitée du traitement des eaux potables (saumure obtenue lors de la régénération d'un échangeur d'ions), au traitement des eaux usées de certaines industries et au traitement des eaux d'aquacultures d'eau de mer. Le tableau 2.1 montre les diverses concentrations en solides dissous et en nitrates de ces types d'eau.

Tableau 2.1: Salinité et concentration en nitrates de divers types d'eaux

Type d'eau	Salinité		Concentration en nitrates (mg N/L)	Réf.
	solides dissous (g/L)	ions principaux		
Industrielle (métaux, Cellophane, fertilisants...) ¹	>> 100	Na ⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	500 à >>1000	a
Saumure de régénération	25 - 30	Na ⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	200-640	b, c
Industries de fruits de mer et poissons marins	> 20	Na ⁺ , Cl ⁻	30-200	d
Aquaculture d'eau de mer ²	32-36	Na ⁺ , Cl ⁻	10-200	e, f
Eau usée	0,5	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻	10-200	c, g
¹ La concentration et la composition des solides dissous varient d'une industrie à l'autre. Pour les essais en laboratoire Glass et Silverstein (1999) ont utilisé du NaCl, du NaHCO ₃ et du KNO ₃ . ² Correspond à la plage de concentration des océans Atlantique, Indien et Pacifique (Desjardins, 1997). La plupart des aquacultures ont une concentration en solides dissous entre 28 et 32 g/L (Aquarium Systems, 1990). Références : (a) Glass et Silverstein, 1999; (b) Van der Hoek et al., 1988; (c) Yang et al., 1995; (d) Intrasingkha et al., 1999 (e) Desjardins, 1997; (f) Aquarium Systems, 1990; (g) Metcalf and Eddy, 1991.				

Les nitrates présents dans certaines eaux souterraines présentent un important problème de traitement pour la production d'eau potable en plusieurs régions européennes et américaines. Les concentrations élevées en nitrates dans les eaux souterraines résultent de la surfertilisation des sols par les entreprises agricoles. Les procédés d'échanges d'ions et de dénitrification biologique sont les principaux procédés utilisés à grande échelle pour l'enlèvement des nitrates dans l'eau potable. La plupart des municipalités adoptent un procédé de dénitrification biologique. Ceci les oblige à enlever les matières organiques et les nitrites résiduels, provenant de la dénitrification biologique, avant la distribution de l'eau (Yang et al., 1995; Van der Hoek et al., 1987). Les municipalités qui choisissent d'utiliser un procédé d'échange d'ions se retrouvent avec le problème de traiter la saumure issue de la régénération de la résine, sans compter les coûts des produits de régénération. Ces désavantages peuvent être évités en combinant les deux procédés, en traitant l'eau potable par échange d'ions et en dénitrifiant la saumure permettant de la rejeter ou même de la réutiliser (Yang et al., 1995; Van der Hoek et al., 1988). Comme le NaCl ou le NaHCO_3 sont utilisés pour régénérer les résines des procédés d'échanges d'ions, la solution à dénitrifier sera très salée (Yang et al., 1995; Van der Hoek et al., 1987).

Les industries de fabrication de Cellophane, d'explosifs, de fertilisants, de pectine, de préparation de fruits de mer et de poissons marins et de finition de métal ont des effluents très concentrés en nitrates et solides dissous. Ces eaux industrielles doivent être prétraitées avant d'être déversées à l'égout (Glass et Silverstein, 1999; Intrasungkha et al., 1999). Il est nécessaire d'enlever les nitrates, car il s'agit d'un contaminant très soluble rapidement transporté par les eaux de surface et souterraines, ce qui contamine les réserves d'eau potable (Glass et al., 1997). Également, les nitrates peuvent affecter la résistance et la durabilité du béton, ce qui ne permet pas de disposer de ces déchets industriels en les cimentant pour enfouissement (Gonçalves et Rodrigues, 1991). La dénitrification biologique est une façon relativement économique d'enlever les nitrates de ces eaux (Glass et Silverstein, 1999).

Les changements d'eau des grandes aquacultures marines sont partiels et peu fréquents (eau recyclée en circuit fermé). Les intrants d'azote dans le système d'une aquaculture sont plus élevés que les pertes en l'absence de système d'enlèvement des nitrates, si les changements d'eau demeurent minimes (Parent et Morin, 2000; Grguric et Coston, 1998). L'azote soluble dans l'eau se retrouve rapidement par oxydation sous forme de nitrates. Les nitrates s'accumulent donc progressivement dans l'aquaculture et atteignent des valeurs de loin supérieures à celles que l'on peut observer dans des conditions naturelles. La concentration en nitrates ne dépasse pas 1 mg N/L dans les océans et mers (Adey et Loveland, 1998; Yeats, 1990), tandis que cette concentration dépasse rapidement 50 mg NO₃-N/L dans un aquarium marin dont l'eau est recyclée en circuit fermé (Parent et Morin, 2000; Grguric et Coston, 1998). Les invertébrés marins supportent mal des concentrations supérieures à 18 mg NO₃-N/L, cette concentration pouvant même être létale pour certains organismes (Muir et al., 1991; Vast, 1991). Par ailleurs, plusieurs aquacultures ont rapporté maintenir des poissons en bonne santé dans une eau contenant au-delà de 140 mg NO₃-N/L (Grguric et al., 1994; Spotte, 1991; Colt et Armstrong, 1981). Il n'y a pas de limite acceptable de nitrates clairement définie pour maintenir en bonne santé une population d'animaux marins. Il est cependant recommandé par expérience et par jugement de ne pas dépasser une limite de 50 mg NO₃-N/L pour les poissons (Spotte, 1991; Vast, 1991), tandis que la limite devrait être bien en dessous de 20 mg NO₃-N/L pour les invertébrés marins (Muir et al., 1991; Vast, 1991).

Les techniques utilisées par les aquacultures pour enlever les nitrates sont la dilution via le remplacement de l'eau de mer, l'assimilation par les algues et la dénitrification. Pour les aquacultures situées près d'un plan d'eau de mer, le remplacement fréquent de l'eau peut s'avérer la meilleure solution. Par contre, pour une aquaculture éloignée d'un tel plan, il n'est pas avantageux à long terme d'augmenter le taux de renouvellement de l'eau pour deux raisons importantes. Premièrement, les changements d'eau doivent être effectués lentement en mélangeant l'ancienne et la

nouvelle eau pour éviter de stresser les animaux (Spotte, 1991). La concentration diminue donc lentement par dilution et oblige à préparer plus d'eau que s'il était possible de ne pas mélanger la nouvelle eau avec l'ancienne. La fabrication de l'eau de mer implique des coûts élevés dus à la déionisation de l'eau et aux mélanges de sels requis (Whitson et al., 1993). La fabrication de chaque m^3 d'eau de mer artificielle coûte environ 50\$ canadien, ce qui implique plusieurs milliers de dollars pour changer complètement les milliers de m^3 d'eau salée d'un grand aquarium marin (par exemple, 3 000 m^3 dans le Saint-Laurent marin du Biodôme de Montréal et 23 000 m^3 dans le Living Seas, d'Epcot Center). Deuxièmement, à plusieurs endroits, les normes de rejet ne permettent plus de décharger directement à l'égout ou dans une rivière un gros volume d'eau de mer chargée en nitrates. Les nitrates doivent donc être enlevés de l'eau (Whitson et al., 1993). La décision d'installer un système d'enlèvement des nitrates repose sur divers facteurs qui diffèrent d'une aquaculture à l'autre. Une étude économique permettra de choisir si le remplacement de l'eau de mer est avantageux, selon le volume du bassin d'eau de mer, les restrictions au niveau du déversement de cette eau à l'égout, le système de traitement global du bassin (par exemple le remplacement de l'eau peut être nécessaire pour contrer l'accumulation d'autres substances que les nitrates) et les coûts reliés à la mise en place des systèmes de traitement appropriés.

L'assimilation par les algues requiert un milieu très bien éclairé et brassé par les vagues (grand mouvement de l'eau). Les algues peuvent absorber typiquement de 0.3 à 1.2 g N d^{-1} m^{-2} de surface (Adey et Loveland, 1998). La charge journalière en azote dépassant habituellement 0,50 kg N (Parent et Morin, 2000) pour une grande aquaculture, une surface de plus de 400 m^2 serait donc nécessaire. La plupart des aquariums métropolitains ne possèdent pas autant d'espace et les coûts en électricité provenant de l'éclairage peuvent être assez élevés dans les endroits où l'éclairage naturel est faible.

La dénitrification biologique demande peu d'espace et est plus économique à long terme que les deux autres techniques. Le développement de la biomasse nécessite par contre des nettoyages fréquents. De plus, pour assurer la dénitrification de l'effluent il est nécessaire d'ajouter une source de carbone et d'énergie (substrat organique).

La dénitrification peut également être utilisée pour contrôler la concentration des bromates dans l'eau (Hijnen et al., 1999; Grguric et Coston, 1998). Les bromates sont le résultat de l'oxydation des bromures par l'ozone (Gelinet et al., 1998; Song et al., 1996; Grguric et al., 1994) et sont cancérigènes pour les humains et les animaux (Kurokawa et al., 1990). Les bactéries sous conditions anoxies utilisent aussi facilement les bromates que les nitrates comme accepteurs d'électrons, d'où la réduction des bromates (Hijnen et al., 1999; Grguric et Coston, 1998).

Cet article a pour but de rappeler les mécanismes de la dénitrification biologique et de faire la synthèse des divers procédés présents sur le marché qui permettent de dénitrifier les eaux salées. Ceci permettra à la personne responsable de l'élaboration d'un système d'enlèvement des nitrates de faire un choix éclairé concernant les différentes options disponibles. Les mécanismes de la dénitrification biologique sont les mêmes que l'eau soit douce ou salée.

2.2 MÉCANISMES DE LA DÉNITRIFICATION BIOLOGIQUE

2.2.1 Définitions préalables

Les conditions nécessaires à la dénitrification sont de disposer d'une source de nitrates, normalement produits par nitrification, d'une source de carbone organique assimilable et de conditions anoxies. Le terme anoxie est réservé à un environnement exempt d'oxygène dissous, sans que, pour autant des fermentations anaérobies (sulfatoréduction, méthanogénèse) se développent. Les nitrates sont présents dans un environnement anoxie, tandis qu'ils sont absents d'un environnement anaérobie (US EPA, 1993; Metcalf and Eddy, 1991; Degremont, 1989).

2.2.2 Mécanismes bactériens

Les bactéries dénitrifiantes sont omniprésentes dans la nature et également dans les systèmes de traitement biologiques des eaux, même si ces derniers ne sont pas conçus pour la dénitrification. Leur présence est due au fait que la plupart d'entre elles sont des hétérotrophes facultatifs, c'est à dire qu'elles peuvent utiliser l'oxygène ou les nitrates comme accepteurs d'électrons. Les bactéries dénitrifiantes peuvent donc proliférer en milieu aérobie grâce à leur habileté à utiliser l'oxygène pour oxyder efficacement la matière organique (US EPA, 1993; Metcalf and Eddy, 1991).

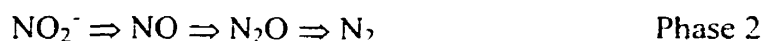
Dans la chaîne de transport des électrons lors de la respiration, les nitrates et les nitrites agissent comme accepteurs d'électrons, comme l'oxygène. Cette chaîne de transfert est le mécanisme fondamental par lequel les bactéries obtiennent de l'énergie. Les électrons sont transférés d'un donneur d'électrons (élément réduit: matière organique) à un accepteur d'électrons (élément oxydé: oxygène, nitrates, nitrites ou sulfates). Les accepteurs d'électrons sont utilisés par les bactéries en ordre décroissant d'électropositivité, c'est à dire qu'elles utilisent en général les éléments dans l'ordre de préférence suivant : O_2 , NO_3^- , NO_2^- , NO , SO_4^{2-} , etc. (Balderston et Sieburth, 1976). Utiliser les nitrates ou les nitrites comme accepteurs d'électrons génère moins

d'énergie que lorsque l'oxygène est utilisé, c'est pourquoi la dénitrification ne se produit peu ou pas en présence d'oxygène. De la même façon, les bactéries réductrices de sulfates ne peuvent rivaliser avec les réductrices de nitrates pour la matière organique en conditions anoxies, car l'utilisation des sulfates génère encore moins d'énergie (US EPA, 1993).

La réduction des nitrates se fait en deux étapes. La première étape est la conversion des nitrates en nitrites.



Avec suffisamment de temps et de carbone organique, les nitrites sont ensuite réduits en azote gazeux via la chaîne nitrites, monoxyde d'azote, oxyde nitreux et enfin azote gazeux:



Les trois derniers composés de la phase 2, sont volatils et donc rejetés à l'atmosphère (Metcalf and Eddy, 1991).

Il existe une grande variété d'espèces de bactéries dénitrifiantes, ces bactéries n'ayant en commun que l'utilisation des nitrates comme accepteurs d'électrons (Payne, 1981). Pour certaines espèces, l'une des étapes de la dénitrification est plus limitante que l'autre. Également, certaines espèces de bactéries ne peuvent effectuer qu'une des deux phases. La plupart sont organotrophes, c'est-à-dire qu'elles obtiennent de l'énergie par une réaction d'oxydation d'une source de carbone organique en réduisant un accepteur d'électrons (ex. les nitrates) (Tiedje, 1988). Il existe des bactéries dénitrifiantes halophiles (qui aiment les sels), dont entre autres l'*Halobacterium* et le *Paracoccus* (Tiedje, 1988).

2.2.3 Variables opérationnelles et environnementales

Un système utilisant les bactéries pour enlever les nitrates de l'eau salée peut être difficile à contrôler et requiert un suivi régulier pour prévenir la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) et de nitrites (Balderston et Sieburth, 1976). Un temps de rétention hydraulique trop long ou un ajout trop grand de carbone organique favorise après l'enlèvement des nitrates, la réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène (H_2S), très toxique pour les animaux marins et les humains (Sauthier et al., 1998; Whitson et al., 1993). Afin d'éviter la réduction des sulfates qui sont très abondants en eau de mer ($> 2000 \text{ mg SO}_4^-/\text{L}$; Aquarium Systems, 1985), une concentration résiduelle en nitrates (environ 5 mg N/L) doit être maintenue à la sortie des réacteurs anoxies. Par contre, pour éviter de retrouver une forte concentration en nitrites à l'effluent du bioréacteur, le temps de rétention hydraulique et la concentration de carbone organique doivent être calculés en fonction de la charge en nitrates que la biomasse présente dans le bioréacteur peut dénitrifier (Whitson et al., 1993). Un ordinateur peut contrôler efficacement un bioréacteur de dénitrification et ce, de façon beaucoup plus précise et économique que si le système était géré manuellement. Il peut gérer les débits en fonction de la concentration en O_2 , du pH et du potentiel d'oxydoréduction (qui permet de reconnaître le moment où la concentration en nitrates devient nulle) lus par des sondes situées à l'affluent et à l'effluent du réacteur. L'ordinateur doit répondre aux changements à l'effluent du bioréacteur au niveau du pH et du potentiel d'oxydoréduction, en changeant les débits de substrat (carbone organique) et d'eau à traiter (Whitson et al., 1993).

Les variables opérationnelles et environnementales de la dénitrification sont les concentrations en oxygène dissous, en nitrates, en nitrites, et en carbone organique, le pH et la température.

2.2.3.1 Oxygène

La concentration d'oxygène dissous est le paramètre critique de la dénitrification. La présence d'oxygène inhibe, plus ou moins vite selon les espèces de bactéries, la synthèse des enzymes nécessaires à la dénitrification. Toutes les espèces de bactéries ne sont pas sensibles au même degré à la présence d'oxygène. Par exemple, si la concentration en oxygène est augmentée graduellement, ce n'est qu'à partir de 1,5 mg /L d'oxygène, que la dénitrification commence à être inhibée pour *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (Martienssen et Shöps, 1999). Pour *Bacillus niacini*, on observe une augmentation des nitrites à l'effluent à partir de 0,2 mg O₂ /L (Martienssen et Schöps, 1999).

La réduction des nitrates en nitrites est l'étape la moins sensible à la présence d'oxygène, tandis que la réduction des composés NO₂⁻, NO et N₂O est inhibée à une très faible concentration en oxygène (0,2 mg O₂/L) pour la plupart des cultures pures (Martienssen et Shöps, 1999; Kornaros et Lyberatos, 1998; US EPA, 1993).

La dénitrification en milieu aérobie (> 1 mg O₂/L) n'a été observée dans les stations d'épuration que dans les cas où la biomasse est soumise à des phases successives anoxie et aérobie (US EPA, 1993). D'ailleurs dans ces cas, la dénitrification diminue dans le temps si les conditions aérobies sont maintenues (Münch et al., 1996). la synthèse des enzymes nécessaires à la dénitrification ne serait donc pas inhibée immédiatement (Kornaros et Lyberatos, 1998).

2.2.3.2 Nitrates

La concentration en nitrates affecte le taux de croissance maximal des organismes responsables de la dénitrification. Cet effet est modélisé par la relation suivante (US EPA, 1993; Metcalf and Eddy, 1991):

$$\mu'_D = \mu_{mD} C_N / (K_N + C_N) \quad (2-1)$$

où C_N = concentration en nitrates (mg N/L)

K_N = constante de saturation en nitrates (mg N/L)

μ_{mD} = taux de croissance maximal des bactéries dénitrifiantes (g MVES produites / g MVES présentes /jour)

μ'_D = taux de croissance effectif des bactéries dénitrifiantes (g MVES produites / g MVES présentes /jour)

où MVES = matières volatiles en suspension, il est habituellement admis qu'elles représentent la biomasse.

La constante de saturation (K_N) en nitrates typique à 20°C est de 0.1 mg NO_3^- -N/L (Metcalf and Eddy, 1991).

2.2.3.3 Nitrites

L'accumulation des nitrites, composé plus toxique que les nitrates, ne permet pas d'enlever l'azote de l'eau, il est donc nécessaire de remédier à une dénitrification incomplète. Cette accumulation peut être causée par une communauté bactérienne non optimale, un temps de rétention non optimal, un manque de carbone organique ou l'inhibition de la dénitrification par l'oxygène ou l'acide nitreux.

La croissance des espèces de bactéries qui n'exécutent que la première phase de la dénitrification est favorisée lorsque le temps de rétention hydraulique est trop long ou la concentration en carbone est trop élevée (Martienssen et Schöps, 1999; Lemmer et al., 1997). Ces bactéries viennent à dominer la communauté bactérienne et il en résulte une accumulation des nitrites. Par contre, si le temps de rétention hydraulique

ou la concentration en carbone sont insuffisants, les nitrates seront réduits en nitrites, lesquels seront rejetés à l'effluent (Martienssen et Schöps, 1999; Sauthier et al., 1998). Il y a inhibition de la nitrite réductase en présence d'une faible concentration d'oxygène (0.2 mg O₂/L; Kornaros et Lyberatos, 1998; US EPA, 1993).

Les bactéries dénitrifiantes, principalement celles qui réduisent les nitrites en azote gazeux, sont très sensibles à la présence d'acide nitreux (Glass et al., 1997). La concentration d'acide nitreux est reliée à la concentration en nitrites par l'équation d'équilibre suivante ($pK_A = 3.37$ à $12,5^{\circ}\text{C}$; CRC, 1990):



L'inhibition de la dénitrification par l'acide nitreux augmente donc avec la diminution du pH. Le tableau 2.2 montre les concentrations en nitrites pour lesquelles une inhibition significative de la dénitrification a été observée par Glass et al. (1997) et les concentrations en acide nitreux correspondantes. Une concentration de 0.05 mg HNO₂-N/L inhibe la dénitrification.

Tableau 2.2 : Inhibition de la dénitrification par l'acide nitreux

pH	Concentration en nitrites pour lesquelles l'inhibition de la dénitrification a été observée ¹ (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	Concentration correspondante en acide nitreux calculée (mg HNO ₂ /L)
> 8.0	2000	0.047
7.0	< 250	0.059
6.0	30	0.070
¹ Glass et al. (1997)		

2.2.3.4 Carbone organique

La matière organique dissoute et particulaire présente dans les eaux grises (eaux usées municipales ou industrielles) est souvent utilisée comme source de carbone dans les usines de traitement des eaux usées. Cependant, les eaux potables, les eaux d'aquaculture et certaines eaux industrielles requièrent l'ajout de carbone organique, car elles n'en contiennent pas suffisamment pour satisfaire les besoins de dénitrification (Whitson et al., 1993; Degrémont, 1989). L'addition d'une source de carbone externe augmente significativement le taux de dénitrification d'une eau usée et réduit ainsi le temps de rétention hydraulique requis (Hallin et al., 1996; Tam et al., 1994).

Différence entre les sources de carbone

Presque tous les composés qui peuvent être dégradés en présence d'oxygène peuvent aussi être utilisés comme substrat (source de carbone et donneur d'électrons) pour la réduction des nitrates et des nitrites (US EPA, 1993). Les principales sources utilisées sont le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique, l'acétone, l'acide lactique, le propionate et l'isopropanol. Certaines espèces de bactéries ont des affinités marquées pour certaines sources de carbone. Également, certaines différences au niveau de la croissance et du taux de dénitrification ont été observées en fonction des sources de carbone. Les résultats des tests de comparaison de différentes sources de carbone de six études sont présentés au tableau 2.3. Les résultats ont été classés par référence, car les conditions d'essais (types d'eau traitée, de réacteur et de biomasse...) diffèrent trop d'une étude à l'autre pour qu'une comparaison globale soit effectuée. De ce tableau, il ressort que le rendement obtenu avec toutes les sources de carbone est du même ordre de grandeur lorsque les conditions environnementales sont équivalentes.

Tableau 2.3: Comparaison des sources de carbone

Source de carbone	C/N	C _N	T	U	r _{dn}	Y _N	Y _C	Réf.
Méthanol (CH ₃ OH) + eau usée	* ¹	100-250	15	0,77	1,54	-	-	a
Acide acétique + eau usée				0,34	0,67	-	-	
Méthanol (CH ₃ OH)	0,72	≈27	20	-	0,31	-	-	b
	1,0			-	0,45	-	-	
	1,8			-	0,52	-	-	
Acétate de sodium (NaCH ₃ COO)	1,2			-	0,40	-	-	
	1,8			-	0,54	-	-	
	3,2			0,28	0,63	-	-	
Propionate de sodium (NaCH ₃ CH ₂ COO)	1,0			-	0,42	-	-	
	1,4			-	0,54	-	-	
	2,6			0,28	0,63	-	-	
Méthanol (CH ₃ OH)	1,1	≈525	15	-	0,15	-	0,45	c
Éthanol (C ₂ H ₅ OH)	0,96			-	0,50	-	0,45	
Acide acétique (CH ₃ COOH)	4,8	200	30	0,64	0,12	0,50	-	d
Acide lactique (C ₃ H ₆ O ₃)	5,0			0,64	0,12	0,50	-	
Méthanol (CH ₃ OH)	3,7			0,10	0,01	≈ 0	-	
Méthanol (CH ₃ OH)	1,9	20	25	-	0,132	-	-	e
	1,5	25		-	0,120	0,54	-	
Isopropanol (CH ₃) ₂ CHOH	3,0	20		-	0,094	-	-	
	2,3	25		-	0,086	0,84	-	
Acétone (CH ₃) ₂ CO	2,4	25		-	0,150	0,59	-	

Légende :
C/N = g C ajouté • g⁻¹ NO_x-N présent U = g NO₃-N réduit • g⁻¹ MVES présentes • d⁻¹
C_N = mg NO₃-N/L à l'affluent r_{dn} = kg NO₃-N réduit • m⁻³ réacteur • d⁻¹
T = Température en °C Y_N = g MVES produite • g⁻¹ NO₃-N réduit
Y_C = g MVES produite • g⁻¹ C consommé

*¹ L'eau usée dénitrifiée contenait déjà du carbone. Le carbone ajouté correspond à 25% de la DCO de l'eau traitée (Hallin et al., 1996).

Inoculum / type d'eau traitée / type de réacteur :
(a) et (b) Boues activées / eau usée municipale / RBS
(c) Boues activées / eau synthétique / RCM lot
(d) Boues d'un digesteur anaérobie / eau synthétique / RCM lot
(e) Biomasse acclimatée d'une unité pilote à film fixe / eau usée municipale / RCM lot
où RBS = Réacteur biologique séquentiel; RCM continu = réacteur complètement mélangé à écoulement continu; RCM lot = réacteur complètement mélangé sans écoulement (lot).

Références : (a) Hallin et al., 1996; (b) Tam et al., 1994; (c) Christensson et al., 1994; (d) Akunna et al., 1993; (e) Hwang et al., 1994.

Seules les bactéries méthylotrophes peuvent utiliser les sources à un seul atome de carbone comme le méthanol (CH_3OH). C'est pourquoi il arrive que l'utilisation du méthanol montre un très faible taux de réduction, indiquant l'absence ou la présence en très faible quantité dans les boues utilisées de bactéries capables de dénitrifier à l'aide de ce substrat (Akunna et al., 1993). La dénitrification avec le méthanol requiert un long temps d'adaptation (plusieurs semaines) et ne montre jamais la même stabilité que la dénitrification avec l'éthanol (Christensson et al., 1994). Une concentration intermédiaire de nitrites beaucoup plus grande lors de la dénitrification avec du méthanol en comparaison avec l'isopropanol a été observée par Hwang et al. (1994). Également, une plus grande quantité de méthanol, en terme de demande chimique en oxygène, est requise pour obtenir le même taux de dénitrification que les substrats à plusieurs atomes de carbone (Tam et al., 1994).

L'éthanol est plus rapidement utilisé par les bactéries que le méthanol. Une dénitrification efficace est établie après un court laps de temps (environ 10 jours) après l'ajout de ce substrat (Christensson et al., 1994). L'éthanol a également un rendement supérieur à celui du méthanol (3 fois supérieur dans le cas de l'essai effectué par Christensson et al., 1994).

L'éthanol et l'isopropanol doivent être respectivement convertis par les bactéries en acétate et en acétone avant d'être utilisés comme donneur d'électrons lors de la dénitrification. L'acide acétique et l'acétone sont directement utilisés. Les taux de croissance des micro-organismes (Y_C) sont donc supérieurs et les taux de dénitrification spécifiques (U) inférieurs avec l'utilisation de l'éthanol et l'isopropanol qu'avec l'acide acétique et l'acétone (Constantin et Fick, 1997).

L'utilisation des acides acétique et lactique ont démontré des taux de croissance et de dénitrification similaires. Par contre, l'accumulation de nitrites a été plus élevée dans le cas de l'acide lactique (jusqu'à 120 mg N/L après 30h d'incubation à pH 7.7), que dans le cas de l'acide acétique (maximum de 20 mg N/L, également après 30h à

pH 7.8). Cette accumulation n'a cependant pas posé de problème pour compléter la dénitrification avec l'acide lactique (Akunna et al., 1993).

En présence de glucose et de glycérol, les bactéries réduisent une bonne partie des nitrates en ammoniacque (NH_4^+ ; > 50% des nitrates réduits). Ce phénomène a été observé par Akunna et al., 1993, lorsque le pH a chuté sous 6,5. Ces sources de carbone ne seraient donc pas souhaitables, car elles ne permettraient pas d'enlever, sous forme de gaz, l'azote de l'eau. De plus, l'ammoniacque est plus toxique que les nitrates pour la faune aquatique (Spotte, 1991; Colt et Armstrong, 1981).

Le méthanol est la source la plus fréquemment utilisée en raison de son coût moindre (Christensson et al., 1994; US EPA, 1993). L'éthanol est plus cher en forme pure. Cependant, il pourrait être disponible à prix compétitif avec le méthanol s'il était récupéré dans les eaux usées des industries pharmaceutiques et chimiques (Christensson et al., 1994). Le choix de la source de carbone utilisée devrait prendre en compte la possibilité d'avoir un réacteur plus performant et les coûts liés à la disposition de la biomasse en excès (taux de croissance de la biomasse, taux de dénitrification spécifique et coûts de nettoyage des réacteurs), plutôt que seulement le coût d'approvisionnement en produit choisi (Constantin et Fick, 1997).

Concentration de carbone nécessaire

Le carbone organique est requis pour réduire l'oxygène, les nitrates et les nitrites présents dans l'eau à l'affluent du réacteur de dénitrification. L'équation suivante décrit les besoins globaux en carbone organique pour dénitrifier complètement un affluent contenant de l'oxygène, des nitrates et des nitrites (US EPA, 1993; Metcalf and Eddy, 1991; Mycielski et al., 1983) :

$$M = N_1 (\text{NO}_3^- - \text{N}) + N_2 (\text{NO}_2^- - \text{N}) + 0.87 \text{ O}_2 \quad (2-3)$$

où M = concentration de méthanol requis (mg/L)

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ = concentration en nitrates à enlever (mg N/L)

$\text{NO}_2^- - \text{N}$ = concentration en nitrites à enlever (mg N/L)

O_2 = concentration en oxygène dissous à enlever (mg/L)

Les valeurs N_1 et N_2 diffèrent d'une source de carbone à l'autre (g substrat / g N) : pour le méthanol $N_1 = 2,47$ et $N_2 = 1,53$ (Metcalf and Eddy, 1991), pour l'éthanol $N_1 = 2,00$ et $N_2 = 1,28$ et pour l'acide acétique $N_1 = 3,30$ et $N_2 = 2,08$ (Mycielski et al., 1983).

Des besoins en méthanol différents ont quelquefois été observés. Ceux-ci sont essentiellement liées au taux de croissance de la biomasse qui varie selon le temps de rétention des boues. L'expression suivante a été développée pour modéliser les besoins en carbone organique de toutes les sources de carbone en fonction du taux de croissance de la biomasse (US EPA, 1993):

$$\text{DCO} / \text{N} = 2,86 / (1 - 1.134 Y_{\text{NET}}) \quad (2-4)$$

où DCO = demande chimique en oxygène exercée par la source de carbone organique ajoutée (mg/L)

N = concentration en nitrates (mg/L)

Y_{NET} = coefficient de croissance net (g MVES produites / g DCO consommée)

L'alimentation en carbone détermine l'efficacité de la dénitrification. Une quantité plus grande que celle nécessaire à la dénitrification, selon l'équation 2-3, résulte en un

potentiel d'oxydoréduction négatif à l'effluent du réacteur et à un début de réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène (H_2S). Tandis qu'une quantité inférieure ne permet pas la dénitrification complète et s'observe par une accumulation de nitrites à l'effluent (Sauthier et al., 1998; Whitson et al., 1993; Balderston et Sieburth, 1976).

2.2.3.5 pH

Le pH optimal pour la dénitrification varie entre 7,0 et 8,5 selon les différentes populations de bactéries (Metcalf and Eddy, 1991; Timmermans et Van Haute, 1983). Il a été vu à la section 2.2.3.3 que le pH influence directement l'inhibition de la dénitrification en affectant la concentration d'acide nitreux (HNO_2). Le pH dans un réacteur de dénitrification devrait être supérieur à 7,0 (et même supérieur à 8,5) si la concentration intermédiaire en nitrites est telle qu'il y a possibilité que la concentration d'acide nitreux atteigne 0,05 mg N/L (concentration à partir de laquelle l'inhibition apparaît). C'est pourquoi Glass et Silverstein (1999) ont réussi à dénitrifier une eau contenant 8200 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ à un pH de 9,0, ce qui n'avait pas été possible à un pH de 7,5.

Le produit principal de la dénitrification est l'azote gazeux (N_2). cependant, dans certains cas, la production d'autres gaz moins désirables, tel que l'oxyde nitreux (N_2O) est significative. L'oxyde nitreux contribue à l'effet de serre, affecte la couche d'ozone et produit des pluies acides riches en azote (Thörn et Sörensson, 1996). L'oxyde nitreux est produit continuellement lors de la dénitrification, mais est normalement réduit en azote gazeux. Les changements de température et de concentration en carbone, en nitrates et en nitrites n'influencent pas significativement la concentration d'oxyde nitreux. Seule la variation du pH est corrélée avec des changements dans la production d'oxyde nitreux. Un faible pH (< 6,5) résulte en une plus grande proportion d'oxyde nitreux par rapport à l'azote gazeux rejeté (Thörn et Sörensson, 1996).

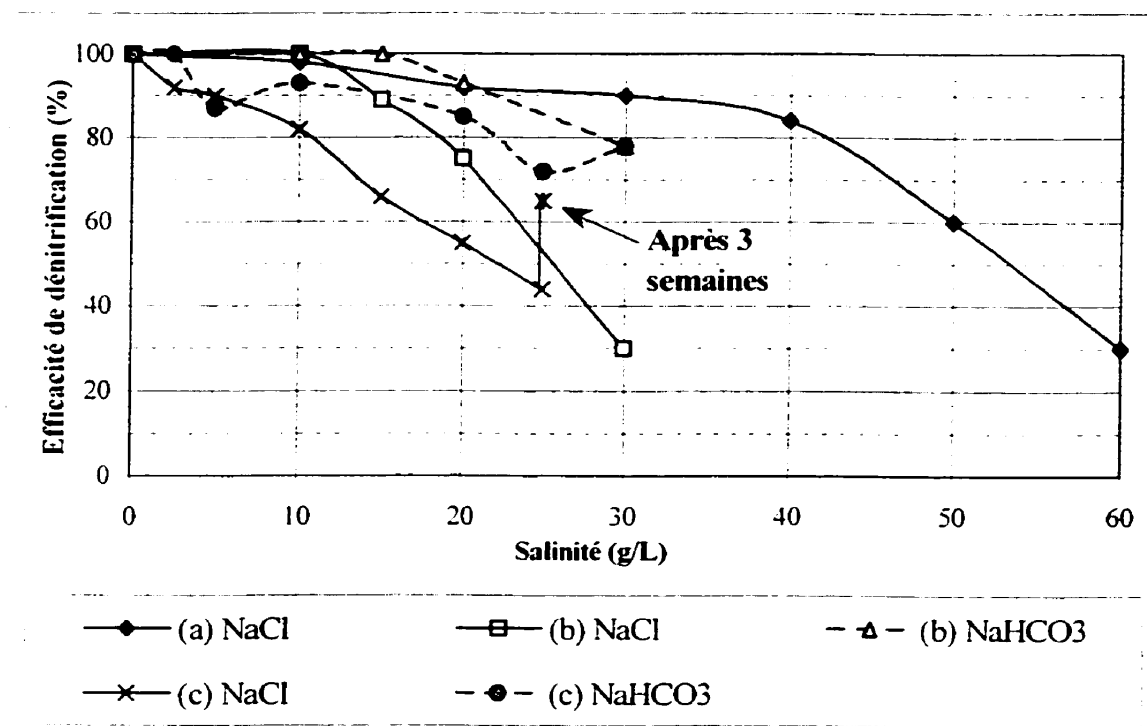
Le pH a donc une grande influence sur la dénitrification. Il est nécessaire de le maintenir à des valeurs supérieures à 7.0, afin de minimiser l'inhibition de la dénitrification par l'acide nitreux (HNO_2) et la production d'oxyde nitreux (N_2O).

2.2.3.6 Salinité

Le taux de dénitrification diminue avec l'augmentation de la salinité au-delà de 5 g/L (Dincer et Kargi, 1999; Intrasungkha et al., 1999; Glass et Silverstein, 1999; Yang et al., 1995; Van der Hoek et al., 1987) pour une biomasse formée en eau douce. L'inhibition de la dénitrification par les sels a fait l'objet de trois études (figure 2.1). Dans toutes les études, la biomasse a été formée en eau douce avant que débute l'augmentation de la concentration en sels par l'ajout de chlorure de sodium (NaCl) ou de bicarbonate de sodium (NaHCO_3). Le NaHCO_3 n'affecte que la réduction des nitrates en nitrites, ce qui a l'avantage de ne pas résulter en une accumulation de nitrites (Van der Hoek et al., 1987).

Après avoir maintenu dans un bioréacteur, qui fonctionnait auparavant en eau douce, une salinité de 25 g/L de NaCl pendant 3 semaines, Van der Hoek et al. (1987) ont observé une augmentation significative du taux de dénitrification (de 45 à 65% de l'optimal en eau douce; voir figure 2.1). Certaines espèces de bactéries dénitrifiantes peuvent donc s'adapter à une eau salée. C'est pour cette raison que Catalan-Sakairi et al. (1996) ont obtenu avec un lit fluidisé des taux de dénitrification comparables en eau douce et en eau salée (30 g/L NaCl).

Avec une période d'adaptation adéquate et une lente augmentation des concentrations en sels, il est possible d'adapter une boue activée municipale à la dénitrification d'une eau industrielle très salée (≈ 60 g NaCl /L.) (Dahl et al., 1997). De plus, il existe des bactéries dénitrifiantes halophiles, qui se développent plus spécifiquement en eau salée. En conclusion, la salinité n'inhibe peu ou pas la dénitrification à long terme.



Références :

(a) Dincer et Kargi, 1999; (b) Yang et al., 1995; (c) Van der Hoek et al., 1987

Notes :

(a) pH = 7,0; Substrat = glucose; Réacteur = Biofiltre à écoulement descendant

(b) pH = 6,5 à 7,5; Substrat = méthanol; Réacteur = Biofiltre à écoulement ascendant

(c) pH = 7,6; Substrat = méthanol; Réacteur = Boues activées

Figure 2.1 : Inhibition de la dénitrification par la salinité

2.2.3.7 Effet de la température

Les changements de température influent sur le métabolisme des bactéries. Plus la température s'éloigne de la température optimale de l'espèce de bactéries, plus le métabolisme bactérien ralentit (US EPA, 1993). La température affecte donc le taux d'enlèvement des nitrates et le taux de croissance de la biomasse.

L'effet de la température peut être modélisé par l'équation d'Arrhenius suivante (US EPA, 1993; Timmermans et Van Haute, 1983):

$$q_{D,T} = q_{D,T_{opt}} \theta^{(T-T_{opt})} \quad (2-5)$$

où $q_{D,T}$ = taux de dénitrification (g NO₃-N/ g MVES/ jour)

$q_{D,T_{opt}}$ = taux dénitrification à la température optimale (g NO₃-N/ g MVES/ jour)

θ = coefficient de température (entre 1.03 et 1.20)

T = température (°C)

T_{opt} = température optimale de dénitrification (°C)

Le choix du coefficient de température (θ) et de la température optimale permet de modéliser l'effet de la température sur la population bactérienne présente. Le tableau 2.4 montre l'effet de la température sur une biomasse dénitrifiante lors de la dénitrification d'une eau usée municipale pour deux sources de carbone.

Tableau 2.4 : Effet de la température

Source de carbone	C/N	C _N	T (°C)	r _{dn}	θ ¹
Méthanol (CH ₃ OH)	1,9	20	15	0,053	1.10
			20	0.082	
			25	0.132	
Isopropanol (CH ₃) ₂ CHOH	3.0	20	15	0.053	entre 1.01 et 1.06
			20	0.088	
			25	0.094	
Légende : C/N = g C ajouté • g ⁻¹ NO _x -N présent r _{dn} = kg NO ₃ -N réduit • m ⁻³ réacteur • jour ⁻¹ C _N = mg NO ₃ -N/L à l'affluent					
¹ Les coefficients de température (θ) ont été calculés en faisant l'hypothèse que T _{opt} = 25°C. Référence : Hwang et al. (1994)					

2.3 PROCÉDÉS DE DÉNITRIFICATION BIOLOGIQUE

2.3.1 Composition d'une filière de dénitrification

Une filière de dénitrification est habituellement pourvue d'un ou deux réacteurs et souvent d'une unité de flottation (écumeur de protéines) ou de décantation. Si un seul bioréacteur est installé, le temps de rétention de l'eau dans le réacteur doit être suffisamment long pour permettre l'enlèvement préalable de l'oxygène et la dénitrification complète. Si deux réacteurs en série sont utilisés, le rôle principal du premier bioréacteur sera l'enlèvement de l'oxygène, ce qui permettra l'optimisation du fonctionnement du second bioréacteur, car la concentration en oxygène doit être nulle pour obtenir une dénitrification complète. L'azote gazeux est plus soluble dans l'eau que l'oxygène. L'aération dans un écumeur de protéines permet donc d'enlever une partie de l'azote gazeux de l'eau à la sortie du réacteur de dénitrification (Whitson et al., 1993).

Le traitement des eaux usées ne requiert pas un contrôle de l'eau aussi fin que pour une aquaculture, car la production de sulfure d'hydrogène et la présence de biomasse et d'excédent de carbone organique à l'effluent ne sont pas critiques. Pour une aquaculture, ces éléments doivent être enlevés avant de refouler l'eau dans le bassin, par un système de traitement aérobic (Whitson et al., 1993).

2.3.2 Types de procédés

Deux types de procédés peuvent être utilisés, soit à biomasse fixe ou en suspension.

Les procédés à biomasse en suspension impliquent le développement d'une population bactérienne dispersée sous forme de floes, au sein du liquide à traiter. Le bioréacteur dans ce cas est un grand bassin complètement mélangé pour conserver la biomasse en suspension (boues activées). La mise en œuvre des procédés à boues activées est relativement simple, cependant, ils sont souvent limités par les concentrations en micro-organismes admissibles dans les bassins et conduisent ainsi à des ouvrages de

volumes importants. La récupération des boues nécessite également un procédé de décantation ou de flottation (US EPA, 1993; Metcalf and Eddy, 1991; Degrémont, 1989). Les procédés à boues activées sont surtout utilisés pour traiter les eaux usées des municipalités, lesquelles possèdent souvent des espaces extérieurs moins limités que les aquacultures. Il existe, par contre, un type de réacteurs à biomasse en suspension beaucoup plus compact, qui permet avec un seul bioréacteur d'effectuer toutes les étapes d'enlèvement des contaminants, ainsi que la purge des boues, il s'agit des réacteurs biologiques séquentiels (RBS).

Les procédés à film fixe s'avèrent un meilleur choix qu'un procédé à boues activées, pour la plupart des industries et aquacultures qui possèdent un espace réduit pour aménager les équipements de dénitrification. Par ce type de procédé, on utilise la capacité qu'ont la plupart des micro-organismes à produire des exopolymères permettant leur fixation sur des supports très divers, pour former un biofilm. Les procédés à film fixe permettent d'obtenir dans les réacteurs des concentrations en biomasse plus importantes, ce qui permet de réduire considérablement la taille des réacteurs par rapport aux procédés à boues activées (Degrémont, 1989). Il y a également production de biomasse en excès dans le cas des procédés à film fixe, qu'il est nécessaire d'extraire, de traiter et d'évacuer. Les bioréacteurs à film fixe sont donc munis d'un système de lavage pour enlever la biomasse en excès, ce qui évite le colmatage du réacteur. Les avantages des bioréacteurs à film fixe sont une concentration de biomasse plus grande (dénitrification plus rapide), des infrastructures requises petites et la possibilité d'optimiser chacun des unités (bioréacteurs en série) du système séparément (Metcalf and Eddy, 1991).

Il existe plusieurs types de bioréacteurs à film fixe. Ces réacteurs sont souvent plus hauts que larges pour minimiser la surface de contact avec l'atmosphère et éviter le plus possible l'entraînement d'air dans le réacteur. Ceci permet également d'économiser de l'espace. La figure 2.2 illustre les trois principaux types de

bioréacteurs à film fixe utilisés, soit le lit fixe submergé, le lit fluidisé et les biodisques.

Les matériaux couramment utilisés comme support (médium) dans les bioréacteurs à film fixe sont, les matériaux granulaires (sable, gravier, brique concassée, etc.), la cellulose, le charbon activé et les biobilles ou les éponges de matière synthétique (plastique ou autre) (Catalan-Sakairi et al., 1996; Metcalf and Eddy, 1991).

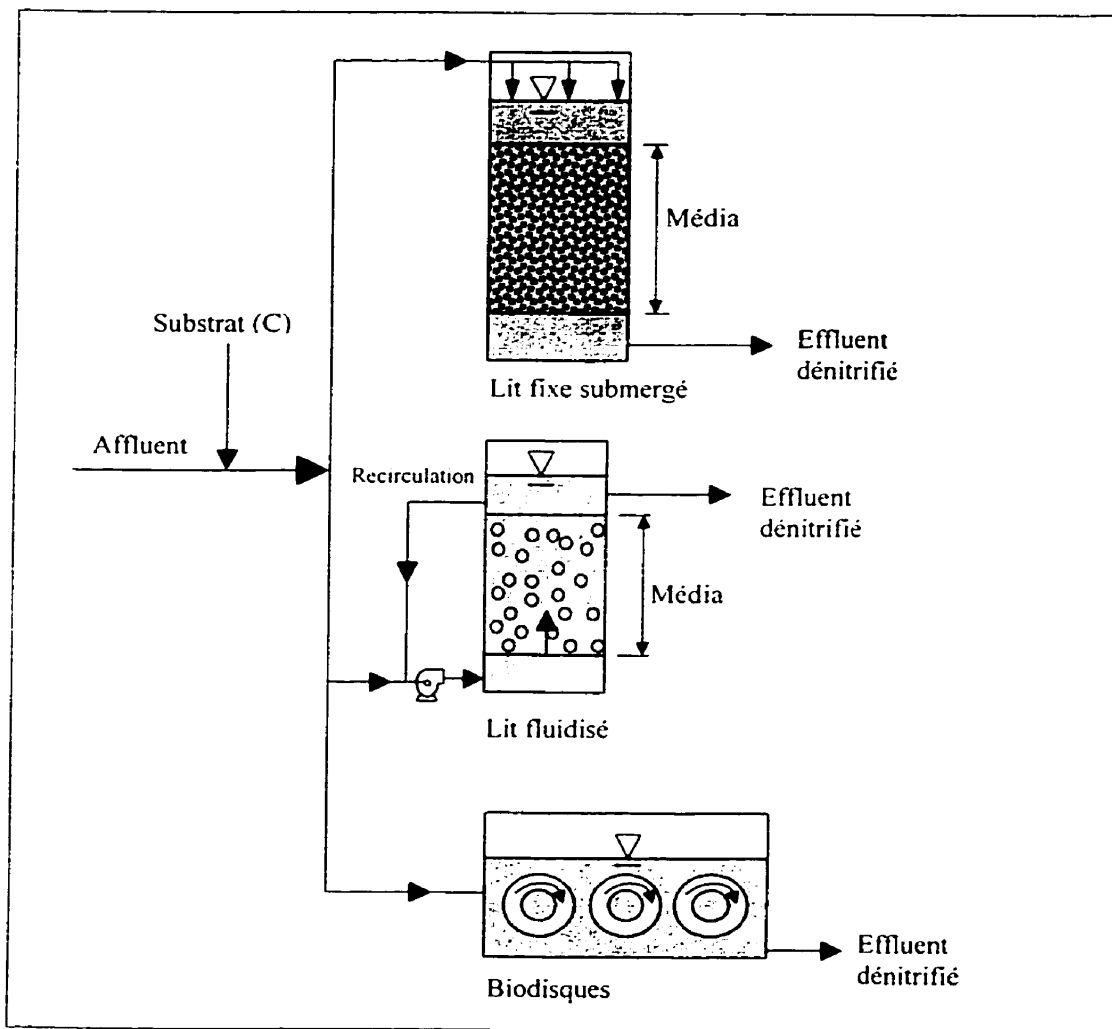


Figure 2.2: Réacteurs de dénitrification à film fixe

2.3.3 Types de réacteurs

2.3.3.1 *Lit fixe*

Les réacteurs à lits fixes submergés ressemblent (physiquement) à des filtres à sable. L'eau s'écoule à travers le médium qui est submergé pour maintenir les conditions anoxiques. Les besoins en nettoyage de ce type de réacteur varient beaucoup en fonction des types de support utilisés. Lors du fonctionnement anoxie, les bulles d'azote gazeux tendent à s'accumuler dans le médium, si les espaces entre les particules de médium sont faibles (sable, pierre...). Il est donc nécessaire de les dégager périodiquement (toutes les 4 à 8 heures, selon les charges en azote et en matières organiques) en effectuant une courte manœuvre de lavage à rebours de quelques secondes seulement (dégazage). Également, les matières en suspension et la biomasse colmatent le filtre, des lavages à rebours à l'air et à l'eau sont donc effectués périodiquement tous les 1 à 5 jours, pour les supports dont les particules sont peu espacées et toutes les 2 à 10 semaines pour les supports plus grossiers et plus ouvert (biobille) (US EPA, 1993). Le nettoyage doit être fait de façon à n'enlever qu'une partie de la biomasse (biomasse excédentaire), car sinon le filtre perdra toute son efficacité. Posséder plusieurs petits réacteurs au lieu d'un seul gros est préférable, car la capacité de dénitrification est toujours moindre lors du redémarrage du biofiltre après le lavage. Si on possède plusieurs réacteurs, les lavages ne seront pas effectués simultanément afin de conserver une bonne qualité de l'effluent (US EPA, 1993).

L'écoulement des lits fixes peut être descendant ou ascendant. Dans un lit fixe à écoulement ascendant, le médium utilisé a une forte densité comme la brique concassée utilisée par Sauthier et al. (1998), car un médium de faible densité ne resterait pas en place. Dans ce cas, les manœuvres de dégazage ne sont pas nécessaires, car le débit d'eau s'écoule dans le même sens que le gaz qui tend à monter. Par contre, il est tout de même nécessaire de faire des lavages à l'air et à l'eau périodiquement pour éviter le colmatage du lit (Sauthier et al., 1998; US EPA, 1993).

Dans le cas du réacteur de Sauthier et al. (1998), la fréquence des lavages était aux trois jours (charge dénitrifiée = $2.4 \text{ kg NO}_x\text{-N /m}^3 \text{ /jour}$).

2.3.3.2 Lit fluidisé

Dans un lit fluidisé, le médium est maintenu en suspension par un écoulement ascendant. Le transfert des nitrates entre la solution et la biomasse est maximisé par le mouvement de l'eau. Le taux spécifique de dénitrification (U ; $\text{g NO}_x\text{-N dénitrifié /g biomasse présente/ jour}$) est ainsi maximisé. Les chances de colmatage sont plus limitées que dans le cas d'un lit fixe, car le médium est maintenu en suspension. Aussi, l'azote gazeux s'échappe plus facilement (pas de manœuvre de dégazage nécessaire) et la biomasse en excès se détache du médium et est évacuée à l'effluent du réacteur. Ce type de système requiert donc moins d'entretien que les systèmes à lits fixes. Ce sont les grilles qui maintiennent le médium dans le réacteur qui tendent à se colmater, elles doivent donc être nettoyées à intervalles réguliers (1 à 4 semaines) selon la charge en nitrates et en matière organique. Le fait que les particules de médium soient en suspension dans l'eau et non déposées l'une sur l'autre augmente considérablement la surface spécifique disponible pour la croissance de la biomasse. Par exemple, la surface spécifique peut atteindre $244 \text{ à } 305 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour un réacteur à lit fluidisé par rapport à $91 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour un réacteur à lit fixe. Ceci permet d'avoir plus de biomasse et augmente la capacité de dénitrification du réacteur par unité de volume (US EPA, 1993).

Le traditionnel lit dont le médium est soulevé par la force du débit de recirculation est peu à peu remplacé par des lits complètement mélangés et fluidisés par des jets transversaux qui créent des mouvements de vortex (Catalan-Sakairi et al., 1996). Des supports de très faible densité (éponges de cellulose ou de matière synthétique) peuvent être utilisés dans ce type de bioréacteurs, ce qui ne pourrait se faire sans le mouvement de vortex, car le médium flotterait à la surface et viendrait colmater la grille supérieure du bioréacteur.

2.3.3.3 Biodisques rotatifs

Un biodisque consiste en une série de disques circulaires, en polystyrène ou en chlorure de polyvinyle. Ces disques sont submergés complètement dans l'eau usée pour maintenir les conditions anoxiques et tournent lentement. La biomasse croît sur les disques et forme un mince film tout autour du disque. Ce système est surtout utilisé comme traitement secondaire dans les usines de traitement des eaux usées municipales (Metcalf and Eddy, 1991).

2.3.3.4 Réacteur biologique séquentiel

Le réacteur biologique séquentiel (RBS) est un réacteur à boues activées complètement mélangé. L'opération de l'équipement est séquentielle, car on dénitrifie une quantité d'eau, puis on la purge et on dénitrifie une nouvelle quantité. Un RBS peut même faire toutes les étapes d'enlèvement des contaminants biologiques en passant par des conditions aérobies et anoxiques. L'opération des RBS est facilitée par l'automatisation des séquences d'opération. Les séquences d'opération d'un RBS sont le remplissage du réacteur avec un nouveau lot d'eau à traiter, un temps de réaction qui peut passer par des conditions aérobie (brassage à l'air) et anoxie (brassage mécanique), un temps de sédimentation des boues, un temps d'évacuation du surnageant (eau traitée) et enfin un temps de purge des boues en excès avant le remplissage d'un nouveau lot (Metcalf and Eddy, 1991).

2.3.3.5 Performance des réacteurs étudiés

Les capacités de dénitrification de différents réacteurs sont résumées au tableau E-1 de l'annexe E. Les taux de dénitrification de tous les réacteurs sont du même ordre de grandeur. La comparaison directe est difficile, car outre le type de réacteur ou de médium, plusieurs autres paramètres diffèrent d'une étude à l'autre (pH, salinité, température, etc.). Également, les buts des études divergent entre traiter une eau d'aquaculture ou une eau industrielle. Une étude des avantages et des inconvénients

permettra de choisir le type de réacteur et de médium le plus adéquat pour chaque cas particulier.

Les réacteurs biologiques séquentiels (RBS) ont le grand avantage de ne pas nécessiter de nettoyage régulier au contraire des réacteurs à film fixe, car entre chaque lot, les boues excédentaires sont purgées. Les nettoyages des réacteurs à film fixe nécessitent du temps d'entretien et augmentent ainsi les coûts d'utilisation. Les RBS sont très utilisés en laboratoire, car un seul réacteur permet de faire toutes les étapes nécessaires à l'enlèvement des nutriments.

Les lits fluidisés semblent avantageusement bien construits pour maximiser les échanges entre l'eau à traiter et les bactéries. Les réacteurs séquentiels ont également cet avantage, puisqu'il s'agit de réacteurs complètement mélangés pendant la phase de réaction.

Les résultats du tableau E-1 montrent que les lits fluidisés tout comme les RBS peuvent être très performants. Les lits fluidisés utilisant du sable (Metcalf and Eddy, 1991) donne des rendements de dénitrification impressionnants. Par contre, ces résultats ont été obtenus sous des conditions de salinité presque nulles (eaux usées municipales). Les données concernant les autres types de support (cellulose et synthétique) sont encore peu nombreuses, mais ces média s'avèrent prometteurs.

2.4 CONCLUSION

Le but de cette synthèse était de rappeler les mécanismes de la dénitrification biologique et de donner un aperçu des divers procédés de traitement qui sont applicables à la dénitrification des eaux salées des aquacultures et des industries.

En résumé, les bactéries dénitrifiantes ont l'avantage d'être omniprésentes dans les sols et dans l'eau, même en milieu aérobie, ce qui rend plus facile le maintien d'une population dénitrifiante. La concentration en oxygène dissous, en carbone organique et le pH sont les paramètres qui contrôlent la dénitrification. L'inhibition de la dénitrification peut survenir à une concentration en oxygène aussi faible que 0.2 mg/L (US EPA, 1993).

La quantité de carbone nécessaire à la dénitrification correspond à la quantité stœchiométrique requise pour effectuer la réaction d'oxydoréduction de la dénitrification et la quantité requise pour la croissance de la biomasse. Toutes les sources de carbone examinées ont révélé des taux de dénitrification acceptables. Le méthanol, comme toutes les sources à un seul atome de carbone, est assimilable par un ensemble plus restreints de bactéries que les sources à plusieurs atomes de carbone. De plus, il a été remarqué que le méthanol ne permettait pas un taux de dénitrification aussi constant que les autres sources. Malgré ces désavantages, le méthanol est la source de carbone la plus utilisée en raison de son faible coût, ce qui pourrait parfois être remis en question.

En eau de mer, la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) est un danger important. La concentration en carbone et le temps de rétention hydraulique devront donc être précis pour assurer une dénitrification complète, sans qu'il n'y ait de réduction des sulfates en H_2S . Pour éviter ce problème, une concentration résiduelle en nitrates peut être maintenue à l'effluent du réacteur de dénitrification.

Le pH est l'élément de contrôle principal de l'inhibition de la dénitrification par les nitrites, via la production d'acide nitreux (HNO_2) et de la production d'oxyde nitreux (N_2O) due à une dénitrification incomplète. Le pH lors de la dénitrification doit être maintenu entre 7,0 et 9,0.

La salinité a un effet d'inhibition significatif à court terme, lorsqu'une biomasse formée en eau douce est soumise à une salinité plus élevée. À long terme, la population dénitrifiante s'adapte et les taux de dénitrification deviennent comparables à ceux obtenus en eau douce.

Le choix d'un système de dénitrification est régi par les avantages et les inconvénients des types de réacteurs. Les réacteurs à film fixe requièrent peu d'espace et ont des taux de dénitrification élevés, par contre, ils nécessitent plus de maintenance que les réacteurs à biomasse en suspension. Parmi les réacteurs à biomasse en suspension, le réacteur biologique séquentiel (RBS) convient également aux exigences d'espace et de rendement.

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET OPÉRATION DE LA FILIÈRE DE DÉNITRIFICATION

3.1 DESCRIPTION

3.1.1 Description générale de la filière de dénitrification

La filière de dénitrification a été installée au Biodôme de Montréal en dérivation de la filière principale du SLM. La figure 3.1 illustre le schéma hydraulique de la filière de traitement principale du SLM et indique à quels endroits sont situés la prise et le retour de l'eau de la filière de dénitrification.

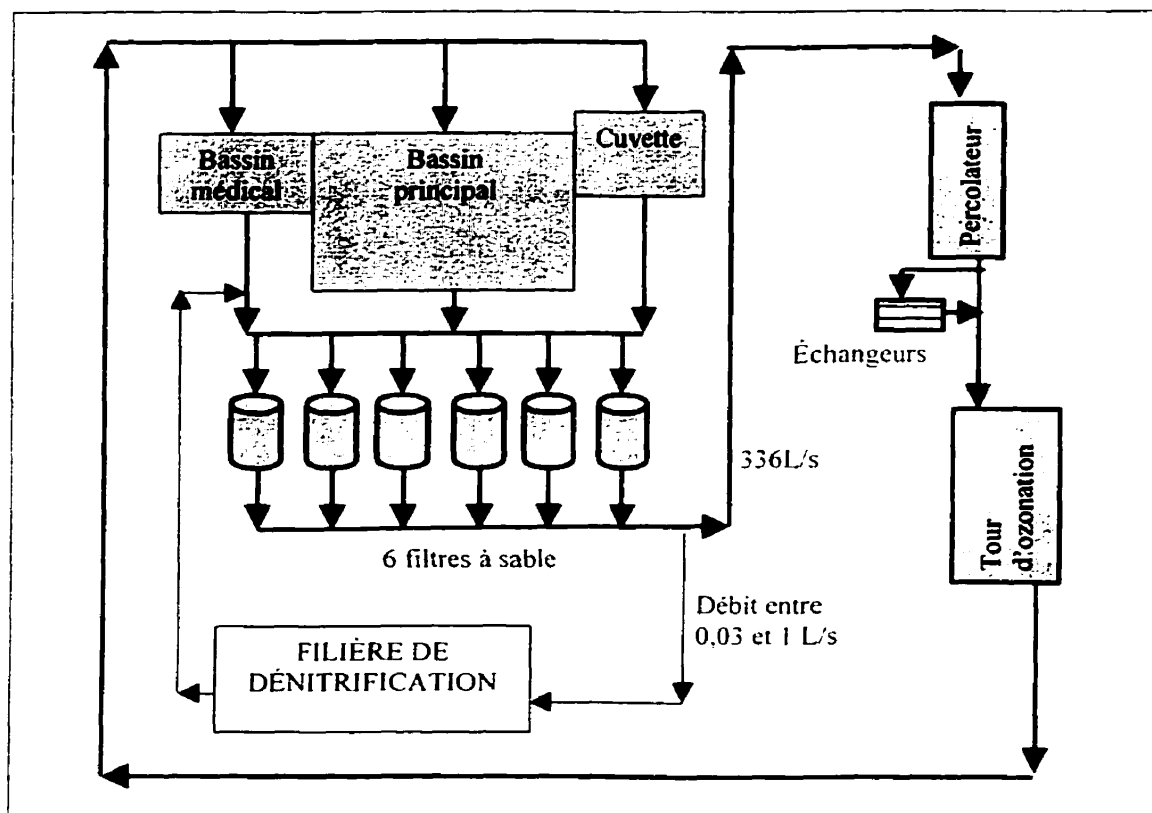


Figure 3.1: Emplacement de la filière de dénitrification sur la filière principale

La compagnie EcoMat Inc. de Californie a conçu et fourni les équipements de dénitrification du Biodôme, équipements qui ont ensuite été améliorés par le personnel du Biodôme. La filière de dénitrification est essentiellement constituée de 2 réacteurs

en série, d'un écumeur de protéines et d'un bassin de transfert. La figure 3.2 illustre le schéma d'écoulement de la filière de dénitrification, le tableau 3.1 résume les rôles des différentes unités de la filière et le tableau 3.2 donne les caractéristiques principales de ces unités.

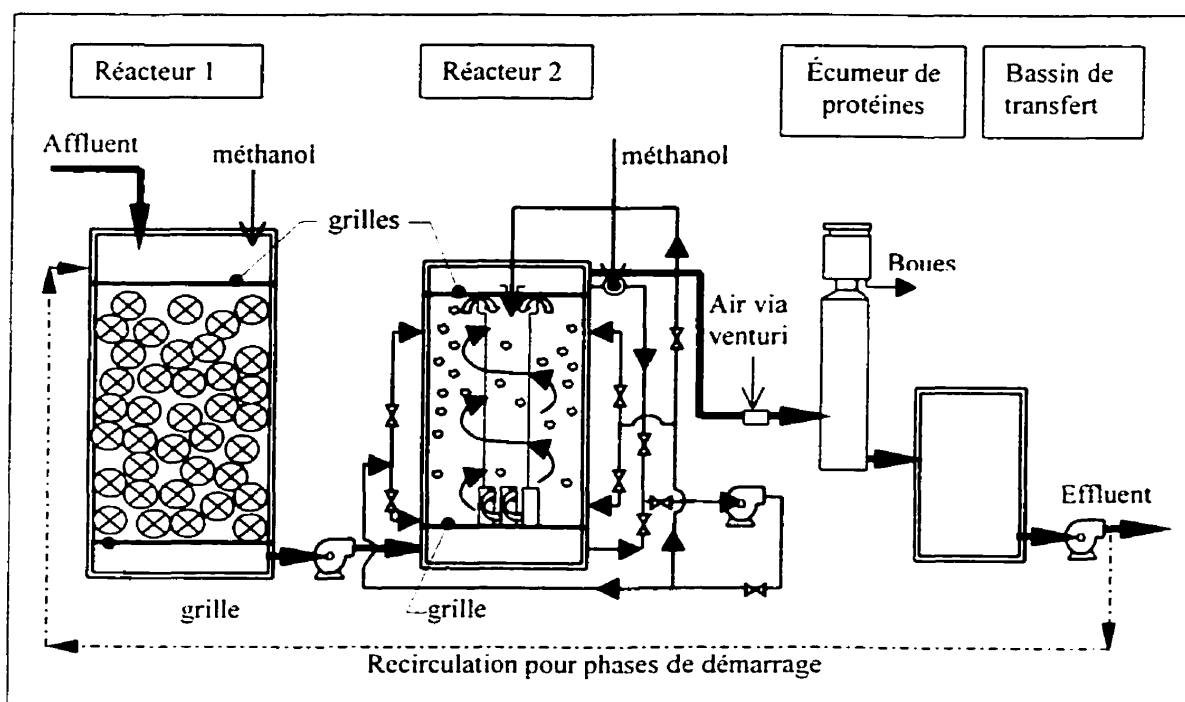


Figure 3.2: Filière de dénitrification

Tableau 3.1: Rôles des différentes unités de la filière de dénitrification

Rôles	Réacteur 1	Réacteur 2	Écumeur de protéines	Bassin de transfert
principaux	$O_2 \Rightarrow H_2O$ $NO_3^- \Rightarrow NO_2^-$ $NO_2^- \Rightarrow N_2$	$NO_3^- \Rightarrow NO_2^-$ $NO_2^- \Rightarrow N_2$	Enlèvement des MES (biomasse détachée)	Égalisation des niveaux (station de pompage)
secondaires	$BrO_3^- \Rightarrow Br^-$	$BrO_3^- \Rightarrow Br^-$	Oxygénation Dégazage des bulles de N_2 et N_2O	
à éviter	$SO_4^{2-} \Rightarrow H_2S$	$SO_4^{2-} \Rightarrow H_2S$		

Tableau 3.2: Caractéristiques des unités de la filière de dénitrification

Caractéristiques	Réacteur 1	Réacteur 2	Écumeur de protéines	Bassin de transfert
Type de réacteur	Lit fixe submergé	Lit fluidisé à vortex	-	-
Volume d'eau total	1515 L	1430 L	115 L	570 L
Volume entre les grilles	1430 L	1000 L	-	-
Affluent	sous pression	sous pression	gravitaire	gravitaire
Effluent	sous pression	gravitaire	gravitaire	sous pression
Type d'écoulement	Piston	Complètement mélangé	-	-
Sens d'écoulement	Haut vers bas	Bas vers haut	-	-

Le réacteur 1 est un lit fixe submergé de type percolant, où les bactéries sont immobilisées sur des biobilles de type Nupac (polypropylène, fluorure de polyvinylidène et fibre de verre; Lantec Products Inc., Agoura Hills, CA). Les biobilles ont un diamètre nominal de 6,3 cm et un pourcentage de vides de 90,9. Dans la couche de biobilles supérieure, l'activité bactérienne est aérobie et consiste en l'enlèvement de l'oxygène par oxydation de la matière organique ajoutée (méthanol). Dans la couche inférieure, l'activité est anoxie et de la dénitrification se produit.

Le réacteur 2 est un lit fluidisé, dans lequel les particules de média sont maintenues en suspension par un mouvement de type vortex, dont le mouvement de rotation est induit par les jets latéraux et par les pales situées à la sortie du tuyau central. Un réacteur complètement mélangé facilite le contact entre les bactéries et l'eau à traiter. Le médium utilisé (marque de commerce Ecolink) est constitué de cubes de cellulose de 10 mm de côté, ayant une porosité de 0,95 et une surface spécifique de 3 m²/g. Le volume du réacteur entre les deux grilles est de 1 m³ dont environ 30 à 40% du volume contient des cubes de médium. Dans ce réacteur, l'activité est complètement anoxie. La dénitrification complète de l'effluent du réacteur 1 est souhaitée.

3.1.2 Travaux d'amélioration et réparations effectués

La mise en place de la filière de dénitrification a été effectuée en été 1998. Le démarrage de la filière a été effectué le 2 septembre 1998. Quelques travaux d'amélioration des installations ont suivi le démarrage. Par exemple, le diamètre des conduites de méthanol a été diminué (elles étaient de trop grand diamètre pour permettre d'obtenir un débit constant) et un débitmètre supplémentaire a été installé à la sortie de la filière. Les grilles colmatées du réacteur 2 se sont brisées sous la pression en février 1999. Depuis, la pression est mesurée dans le réacteur 2 et le nettoyage est facilité par la mise en place de trappes d'accès.

L'emplacement de l'injection du méthanol a été modifié dans le réacteur 2 (figure 3.3). Cette modification a été effectuée pour réduire le risque de perdre du méthanol à l'effluent avant même qu'il ne soit passé dans le réacteur.

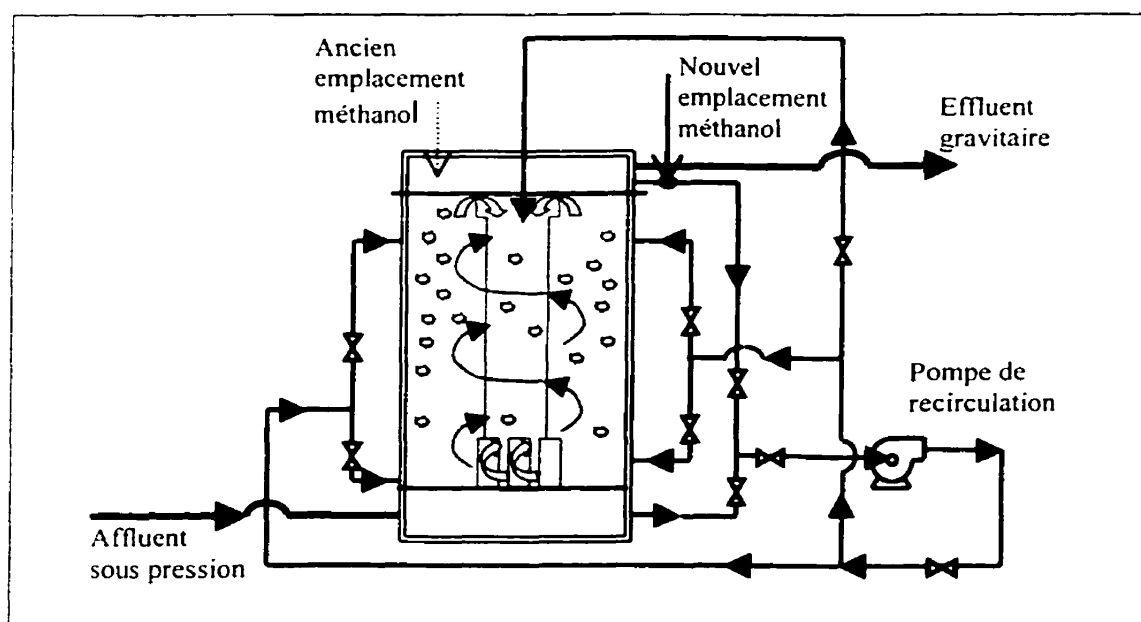


Figure 3.3: Fonctionnement du réacteur 2 et position de l'ancien et du nouveau point d'injection du méthanol

À la fin septembre 1999, les alarmes de haut niveau au réacteur 1 étaient de plus en plus fréquentes. Le réacteur 1 était colmaté et nécessitait un nettoyage. En octobre 1999, les biobilles du réacteur 1 ont donc été nettoyées à la main, ce qui est un travail

très fastidieux. Des buses ont donc été ajoutées au fond du réacteur pour permettre le nettoyage à contre-courant à l'air et à l'eau et deux grilles retiennent maintenant les biobilles en place (figure 3.4). On a également ajouté un trop-plein au sommet du réacteur. Ces modifications permettront de ne pas reproduire l'erreur de trop bien nettoyer les biobilles et de réduire à néant les efforts pour faire croître une biomasse dénitrifiante sur celles-ci.

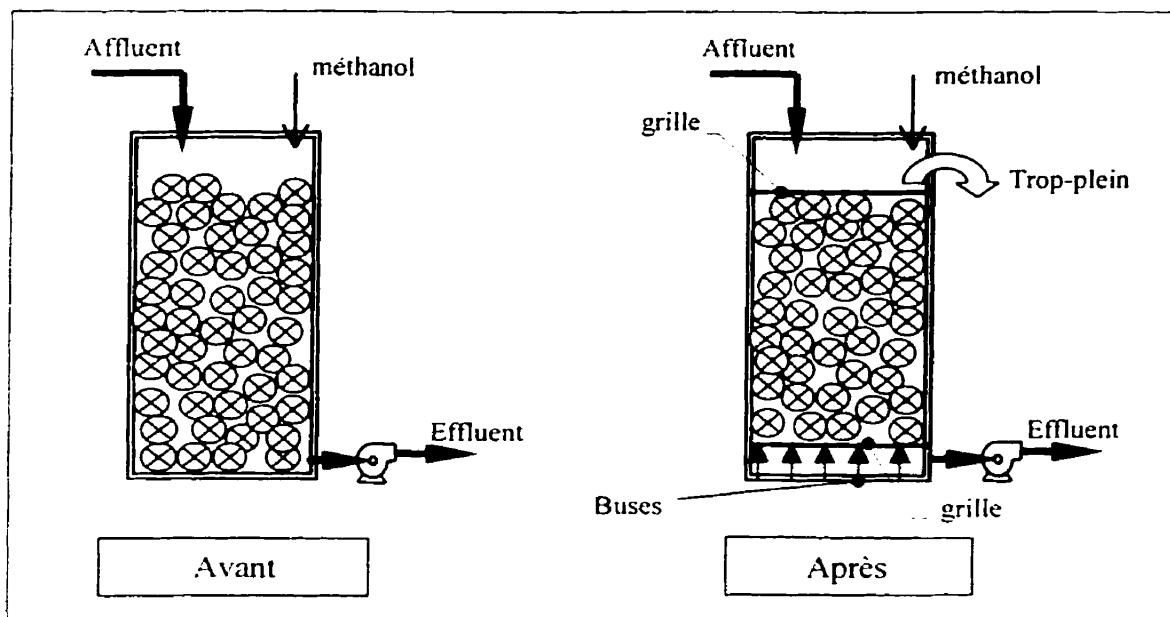


Figure 3.4 : Ajout d'un système de nettoyage sur le réacteur 1

3.2 MÉTHODES D'OPÉRATION

3.2.1 Choix des débits

Le choix du débit d'eau entrant dans la filière est étroitement relié à sa capacité de dénitrification de la filière (capacité de la biomasse présente) et à la concentration de nitrates présents dans l'eau.

Le choix du débit est effectué à partir de la charge en nitrates, laquelle est estimée en fonction du taux de dénitrification estimé. La formule suivante est utilisée pour calculer le débit en fonction de la charge estimée :

$$Q = \frac{Ch_{NO_3-N} \times 10^6 \text{ mg/kg}}{C_{NO_3-N} \times 1440 \text{ min/jour}} \quad (3-1)$$

où : Q = débit de nouvelle eau à l'affluent (L/min)

Ch_{NO_3-N} = charge en nitrates à l'affluent (kg N/d)

C_{NO_3-N} = concentration en nitrates à l'affluent (mg N/L)

10^6 mg/kg et 1440 min/jour sont des facteurs de conversion

Le débit calculé est ensuite arrondi à la valeur la plus proche qu'il soit possible de respecter avec les équipements du Biodôme.

La capacité de dénitrification doit être suivie de façon à augmenter graduellement la charge proportionnellement à la capacité. Les changements radicaux de débits ne sont pas intéressants, car le choc causé à la biomasse ne permet pas d'établir un taux de dénitrification équivalent au taux qui était effectif avant le changement de débit.

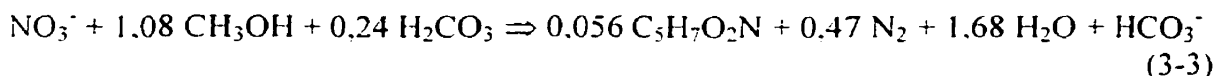
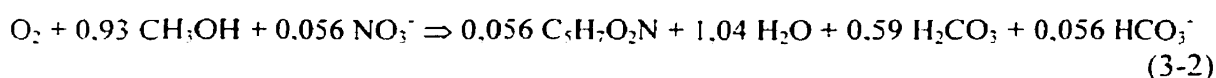
Si la filière est surchargée (débit trop élevé), la réduction des nitrates est incomplète et il y a accumulation de nitrites à l'effluent. Une dénitrification incomplète n'est pas avantageuse, car les nitrites rejetés sont à nouveau oxydés en nitrates dans le système de traitement principal. Par contre, si la filière de dénitrification reçoit une charge trop faible en nitrates, les bactéries réussiront à tout dénitrifier et commenceront la réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène (H_2S), composé toxique. Il faut éviter

cela, c'est pourquoi le débit est augmenté lorsque la somme des concentrations en nitrites et en nitrates à l'effluent de la filière, descend en dessous de 1 mg N/L.

3.2.2 Dosage du méthanol

L'alimentation en carbone détermine l'efficacité de la dénitrification. Si une quantité de carbone trop élevée est ajoutée, un potentiel d'oxydoréduction négatif à l'effluent du réacteur et un début de réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène sont observés. Par contre, si la quantité de carbone ajoutée est inférieure aux besoins de la biomasse, cela ne permet pas la dénitrification complète et s'observe par une accumulation de nitrites à l'effluent. Le carbone requis pour la croissance de la biomasse correspond à environ 30% de la valeur théorique requise pour la dénitrification (Sauthier et al., 1998; Balderston et Sieburth, 1976).

La formule 3-4 permet de calculer le débit de méthanol requis pour la dénitrification. Cette formule tient compte des besoins en carbone organique pour l'enlèvement de l'oxygène, la dénitrification et la croissance bactérienne. La dilution du méthanol (50% volumique au Biodôme) est également prise en compte. Les constantes de conversion ont été calculées à partir des équations théoriques de la désoxygénation (équation 3-2) et de la dénitrification (équation 3-3).



La démonstration du calcul des constantes de conversion est effectuée à la section 1.3 du protocole IS OP 01, joint à la section 1 de l'annexe B. Ainsi, 0,00235 ml MeOH (50%)/ mg O₂ est requis pour la désoxygénation et 0,00624 ml MeOH (50%)/ mg N est requis pour la dénitrification.

La formule suivante permet donc de calculer le débit total de méthanol à ajouter :

$$Q_{\text{MeOH (50\%)}} = (0,00624 \times C_{\text{NO}_3\text{-N}} + 0,00235 \times C_{\text{O}_2}) \times Q \quad (3-4)$$

où : $Q_{\text{MeOH (50\%)}}$ = débit de méthanol (dilué à 50%) total à ajouter (ml/min)

$C_{\text{NO}_3\text{-N}}$ = concentration en nitrates à l'affluent ou enlevée en fonction de la capacité de la biomasse (mg N/L)

Q = débit de nouvelle eau qui entre dans la filière (L/min)

C_{O_2} = concentration en oxygène de l'eau (mg O_2 /L)

Le débit total de méthanol requis est ensuite divisé entre les deux réacteurs. Depuis le démarrage, environ 40% du méthanol était injecté dans le réacteur 1 et 60% dans le réacteur 2. Ces pourcentages ont été changés en août 1999 après avoir constaté que le réacteur 1 était colmaté et que toute la dénitrification se produisait dans ce réacteur. Le débit de méthanol injecté a été de 20% dans le réacteur 1 et de 80% dans le réacteur 2, entre août 1999 et janvier 2000.

Le protocole d'opération IS OP 01 joint en annexe B, donne un exemple de calcul des débits d'eau et de méthanol requis lors de l'opération normale de la filière de dénitrification et également un calcul de la quantité de méthanol à ajouter lorsqu'un réacteur est vidé de son eau.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION DES RÉACTEURS DE DÉNITRIFICATION

4.1 CARACTÉRISATION PHYSIQUE

4.1.1 Hydraulique générale

La filière de dénitrification a été opérée selon trois phases distinctes, soit l'opération en circuit fermé (sous-phases CF), en circuit ouvert avec recirculation (sous-phases COR) et en circuit ouvert complet (sous-phases CO). La figure 4.1 montre les schémas hydrauliques des trois phases d'opération de la filière et une vue globale des conditions d'opération depuis le démarrage est donnée au tableau 4.1. Puisque le choix des débits est lié à la capacité de dénitrification de la filière, des informations concernant les taux de dénitrification apparaissent également sur ce tableau.

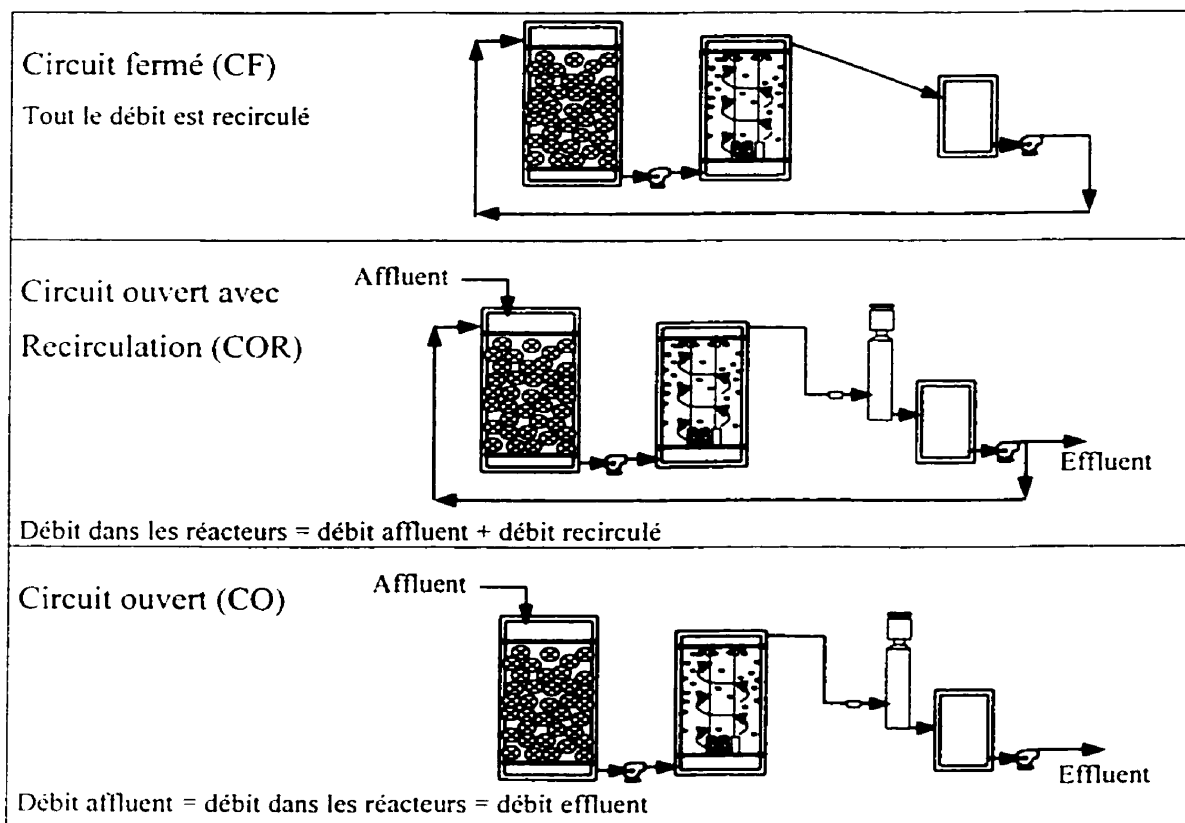


Figure 4.1 : Schémas hydrauliques des phases d'opération

Tableau 4.1: Vue globale des conditions d'opération

Tableau 4.1. Vue globale des conditions d'opération

Date			Mode d'opération		Débits * ¹			TRH			Charge NO ₃ affluent	Performance moy.		
Année	Mois	No semaine	Phases	Sous-phases	Affluent/Effluent	Circulation	Recirculation	Réacteur 1	Réacteur 2	Filière		Réacteur 1	Réacteur 2	Filière
					L/min			min	min	h		kg N/j		
1998	Septembre	1	CF = Circuit fermé	1	* ²	26,5	26,5	57	53	384 à 48	diminue graduellement	pas de suivi effectué		0,03
		2												
		3												
		4												
		5												
	Octobre	6	2	2,3 à 3,6	22,7	20,4	66	62	26 à 17	0,59 à 0,94	0,02	0,07	0,09	
		7												
		8												
		9												
1999	Novembre	10	COR = Circuit ouvert avec recirculation	1	3,8	26,5	22,7	57	53	16	0,97	0,32	0,23	0,55
		11												
		12												
		13												
		14												
	Décembre	15	2	7,6	26,5	18,9	57	53	7,9	1,89	0,11	0,35	0,46	
		16												
		17												
		18												
Janvier	19	COR = Circuit ouvert avec recirculation	3	3,8	26,5	22,7	57	53	16	0,90	0,33	0,40	0,73	
	20													
	21													
	22													
	23													
	24													
	25													
Février	26	Bris des grilles du réacteur 2	± 4	0	0	375	-	-	0,95	-	-	-		
	27													
	28													
	29													
Mars	27	Bris des grilles du réacteur 2	± 4	0	0	375	-	-	0,95	-	-	-		
	28													
		29	Bris des grilles du réacteur 2	± 4	0	0	375	-	-	0,95	-	-	-	
30														

Notes:

*¹ Les débits ne sont pas toujours constants.

*² Les changements d'eau étaient partiels entre les lots.

Tableau 4.1: Vue globale des conditions d'opération (suite)

Date			Mode d'opération		Débits			TRH			Charge NO ₃ affluent	Performance moy.		
Année	Mois	No semaine	Phases	Sous-phases	Affluent/Effluent	Circulation	Recirculation	Réacteur 1	Réacteur 2	Filière		Réacteur 1	Réacteur 2	Filière
					L/min			min	min	h	kg N/j	kg N enlevé /j		
1999	Sept.	56	CO = Circuit ouvert	1	7,6	7,6	0	197	184	7,9	1,43	0,10	0,20	0,30
		57												
	Octobre	58		2 * ³	7,6	7,6	0	0	184	4,6	1,43	0,00	0,23	0,23
		59												
		60												
		61												
	Novembre	62		3	7,6	7,6	0	197	184	7,9	1,46	0,07	0,13	0,20
		63												
		64												
		65												
	Décembre	66												
		67												
		68												
		69												
2000	Janvier	70		4	6	6	0	250	233	10	1,2	0,04	0,12	0,16
		71												
		72												
		73												
	Février	74												
		75												
		76		5 * ⁴	6	6	0	250	233	10	1,2	0,01	0,13	0,14
		77												
	Mars	78												
		79												
		80												

Notes:

*³ Lors de la phase CO 2, le réacteur 1 était court-circuité.

*⁴ La phase CO 5 se distingue de la phase CO 4 par le débit de méthanol ajouté, donnée qui n'apparaît pas dans ce tableau.

La phase de colonisation a débuté en circuit fermé (CF) de septembre à octobre 1998, afin de permettre à la biomasse de croître et de s'installer sur le médium des réacteurs. Les pertes de biomasse à l'effluent ont donc été limitées en recirculant l'eau et en ne mettant pas en fonction l'écumeur de protéines. Pendant cette phase (6 lots en circuit fermé), toute l'eau de l'effluent du bassin de transfert était recirculée dans le réacteur 1, jusqu'à ce que le lot soit dénitrifié. Ensuite, une partie de l'eau était purgée et remplacée, ce qui marquait le début d'un nouveau lot. Cette façon d'opérer en circuit fermé, n'a pas permis de faire croître une quantité suffisante de bactéries dénitrifiantes. Les taux de dénitrification sont restés faibles (maximum 0,09 kg NO₃-N dénitrifié par jour). La température de l'eau au cours d'un lot ne cessait pas d'augmenter, car l'eau était réchauffée par les pompes (la température a passé de 10 à 35°C en l'espace de 2 jours lors du lot 1). Les pompes ont par la suite été arrêtées périodiquement (4 heures de fonctionnement / 2 heures d'arrêt) pour maintenir la température à un niveau acceptable (entre 23 et 27°C). La biomasse en suspension s'est déposée dans les conduites pendant ces arrêts et a contribué à leur encrassement.

L'opération en circuit ouvert avec recirculation (COR) a débuté à la fin octobre 1998. Pendant cette phase d'opération 90 à 60 % de l'eau à l'effluent de la filière était recirculée à l'affluent et le reste était purgé à l'effluent et remplacé par de la nouvelle eau à l'affluent. Lors de cette phase d'opération, des problèmes de stabilité des débits et des niveaux d'eau dans les réacteurs ont été vécus. Les débits contrôlés manuellement à partir de 3 vannes d'ajustement et de débitmètres à bille ne permettaient pas une grande précision d'ajustement. Dès qu'un peu de biomasse se détachait et venait se coller sur les billes des débitmètres, la lecture qu'ils donnaient était erronée. L'apprentissage du fonctionnement du système a été un élément majeur lors des premiers essais en circuit ouvert avec recirculation. Ne connaissant pas les débits minimums que les pompes pouvaient fournir, les débits choisis furent trop élevés et ne permirent pas d'obtenir les taux de dénitrification voulus. À partir de la phase COR 2, les taux de dénitrification du réacteur 2 ont graduellement augmenté,

tandis qu'à chaque augmentation du débit à l'affluent, le taux de dénitrification du réacteur 1 diminuait en raison de l'augmentation de la charge en oxygène. Puis, le bris des grilles du réacteur 2 est survenu et la filière a été placée en phase de maintien avec un faible ajout de méthanol pour une période de 5 semaines. Les cubes de médium du réacteur 2 ont été récupérés et placés dans le bassin de transfert, où ils ont été maintenus immergés pendant toute la durée des réparations. L'eau du bassin de transfert était agitée manuellement à tous les 4 heures. La phase de maintien de la biomasse ne devait pas se prolonger sur une si longue période, des concentrations de 50 mg N/L de nitrites étaient formées et rejetées par la filière une semaine après le bris du réacteur 2. Lors du redémarrage (COR 5), le débit choisi était trop élevé pour la biomasse encore présente dans le réacteur 2, car les concentrations en nitrates et nitrites se maintenaient très élevées à l'effluent (autour de 92 mg $\text{NO}_x\text{-N/L}$). La charge a donc été diminuée (par la diminution du débit à l'affluent), pour l'augmenter plus graduellement par la suite. La même erreur s'est produite lors de la phase COR 9, c'est la raison pour laquelle le débit a été diminué lors de la phase COR 10.

C'est à ce moment que l'analyse des résultats globaux (tableau 4.1) a révélé que le taux de dénitrification du réacteur 2 restait très faible depuis le bris (0,1 kg N dénitrifié par jour, lorsque le taux minimum attendu est de 1 kg N par jour). L'augmentation de la performance de la filière provenait donc de l'augmentation de la capacité de dénitrification du réacteur 1 seulement. De plus, le réacteur 1 commençait à être colmaté : l'écoulement ne se faisait plus aussi bien et des alarmes de haut niveau survenaient régulièrement. La décision fut prise de modifier le mode d'opération de la filière et ne plus recirculer d'eau à l'affluent. Depuis septembre 1999, la filière est opérée en circuit ouvert (CO), c'est-à-dire que toute l'eau qui entre dans le système ressort à l'effluent. Ce nouveau mode d'opération devait aider à démarrer le réacteur 2 en permettant d'augmenter le temps de rétention hydraulique dans le réacteur de 46 à 184 minutes. Cette façon d'opérer a beaucoup simplifié les ajustements de débits et a permis d'obtenir des débits plus constants. Tous ces avantages étaient connus,

mais la décision d'arrêter de recirculer n'avait pas été prise plus tôt, car l'on croyait que le débit minimal des pompes de circulation était de 22 L/min. Pourtant il a été possible de le diminuer à 6 L/min. Même à 6 L/min, la charge à l'affluent (1.2 kg N/ jour) demeure supérieure à la capacité de la biomasse (0,14 kg N/ jour). le nettoyage du réacteur 1, effectué en octobre 1999, ayant enlevé une trop grande quantité de biomasse, n'aidant pas.

Depuis septembre 1999, les opérateurs vérifient le débit de façon manuelle au minimum une fois par 12 heures. Le protocole d'opération OP 03, inclus à la section 3 de l'annexe B, explique la méthode manuelle très simple utilisée pour vérifier le débit. Ceci permet d'assurer un débit plus constant, en vérifiant régulièrement la précision des débitmètres.

4.1.2 Hydrodynamique

L'hydrodynamique du réacteur 2 a été caractérisée par un essai de traçage au fluorure, pour mieux comprendre l'écoulement dans ce réacteur et pourquoi il était difficile d'y développer une biomasse dénitrifiante. Une quantité de traceur a été injectée ponctuellement en amont du réacteur, puis la concentration du traceur a été suivie à l'effluent du réacteur. Le protocole IS MScA 07 joint à la section 7 de l'annexe A explique comment l'essai a été effectué et donne les bases théoriques nécessaires à la compréhension et l'analyse des résultats. Les résultats détaillés et les calculs effectués lors de cet essai sont fournis à la section 1 de l'annexe C. La variance obtenue (3472, faible dans ce cas) et le pourcentage de traceur recouvré (92%) démontrent la validité du test effectué.

La figure 4.1 montre la courbe des concentrations de traceur mesurées à l'effluent du réacteur et la figure 4.2 montre la courbe de la masse de traceur recouvrée. Ces courbes sont similaires aux courbes d'un réacteur complètement mélangé idéal. Les calculs du facteur d'efficacité (n) et du nombre de réacteurs complètement mélangés en cascade (N_{RCM}) donnent respectivement 1.14 et 1.11. Un réacteur complètement mélangé idéal obtient une valeur de 1 pour ces deux calculs. Le réacteur 2 est donc un réacteur complètement mélangé, presque idéal.

Les valeurs du temps de rétention hydraulique théorique (TRH) et du temps de rétention moyen (T_{moyen}) sont similaires (respectivement 65 et 62 min). Cette similarité indique qu'il n'y a pas beaucoup de zones mortes et de courants préférentiels à l'intérieur du réacteur.

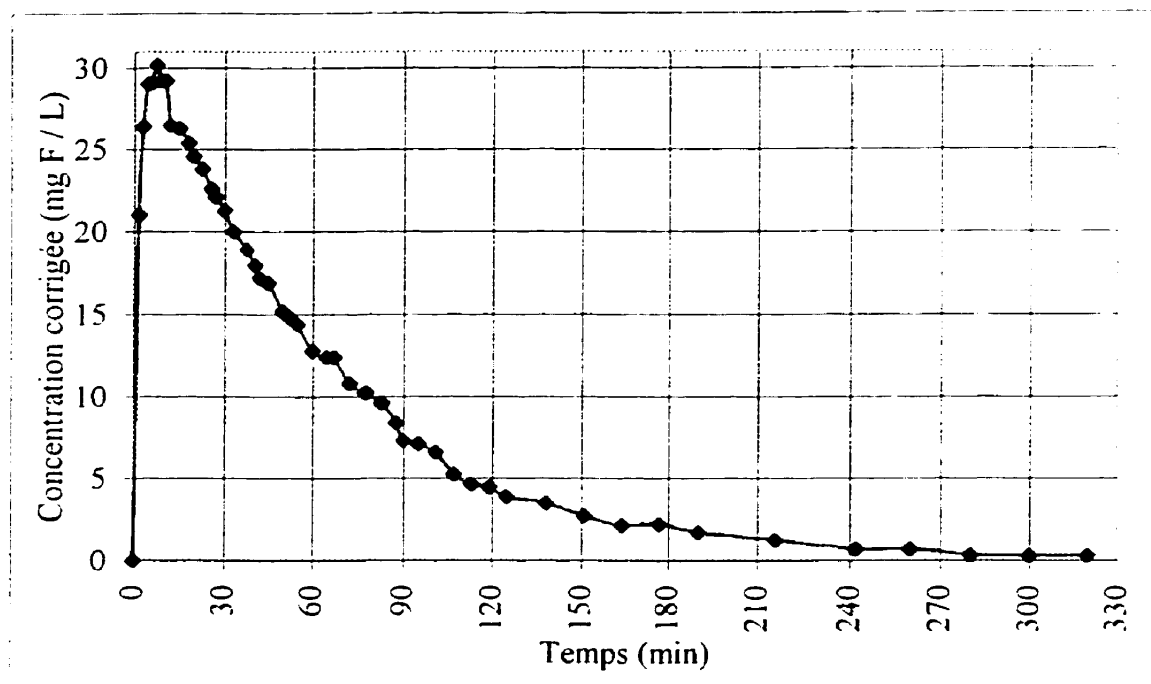


Figure 4.2: Traçage du réacteur 2 - Évolution des concentrations à l'effluent

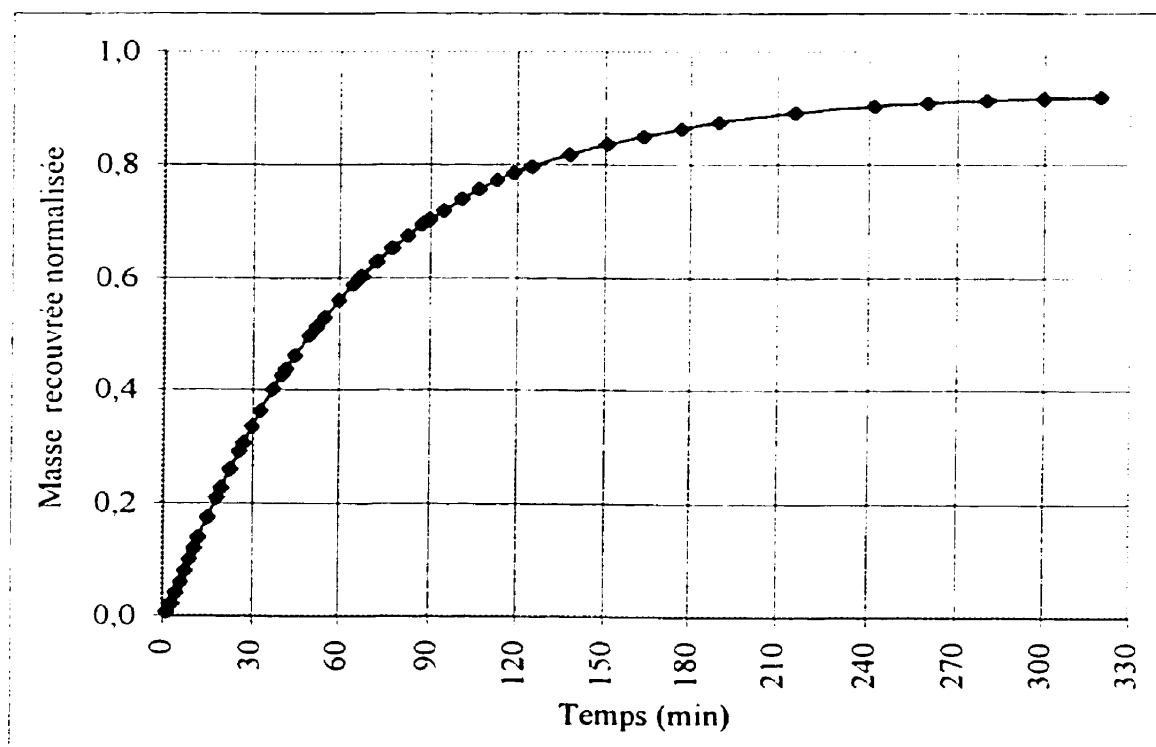


Figure 4.3: Traçage du réacteur 2 - Masse de traceur recouvrée normalisée

4.2 CARACTÉRISATION CHIMIQUE

4.2.1 Déterminations analytiques

Des analyses ont été exécutées au laboratoire pour caractériser l'efficacité de dénitrification de la filière. L'échantillonnage des liquides, la préservation des échantillons et les déterminations analytiques ont été effectués en conformité avec le protocole IS MScA 01, intitulé *Détermination des formes d'azote et du carbone organique total contenus dans l'eau de mer*, joint à la section 1 de l'annexe A.

4.2.1.1 Suivi régulier des nitrites et des nitrates

De septembre 1998 à mars 1999, des échantillons d'eau ont été prélevés quotidiennement à l'affluent et à l'effluent de chacun des réacteurs pour déterminer les concentrations en nitrites et en nitrates. Pendant cette période, la détermination des concentrations en nitrites était effectuée le jour même de l'échantillonnage à l'aide d'une méthode colorimétrique. Les échantillons utilisés pour déterminer la concentration en nitrates étaient acidifiés et conservés à 4°C pour un maximum de 28 jours. La détermination de la concentration en nitrates était effectuée à toutes les 2 à 3 semaines sur l'ensemble des échantillons conservés. La méthode de détermination des nitrates utilisée (microanalyseur de marque Tecator) demandait plusieurs heures pour préparer les réactifs et les standards (méthode décrite au chapitre 4 du protocole IS MScA 01), ce qui ne permettait pas d'avoir les résultats à toutes les semaines. La seule connaissance de la concentration en nitrites n'est pas suffisante pour prendre toutes les décisions concernant l'opération du système de dénitrification, c'est pourquoi une méthode plus rapide de détermination de la concentration en nitrates (méthode Hach décrite au chapitre 5 du protocole IS MScA 01) a été mise au point en mars 1999. Cette méthode permet d'analyser le jour même les échantillons recueillis. De plus, les échantillons sont prélevés deux fois par semaine depuis ce temps.

4.2.1.2 Analyses ponctuelles du NTK et du COT

À quelques reprises, pendant le projet, des échantillons ont été prélevés pour la détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) et du carbone organique total (COT) à l'affluent et à l'effluent de chacun des réacteurs.

La détermination du NTK permet de compléter la distribution des concentrations des formes d'azote solubles dans le but de faire un bilan de masse. La figure 4.4 montre les différentes formes d'azote.

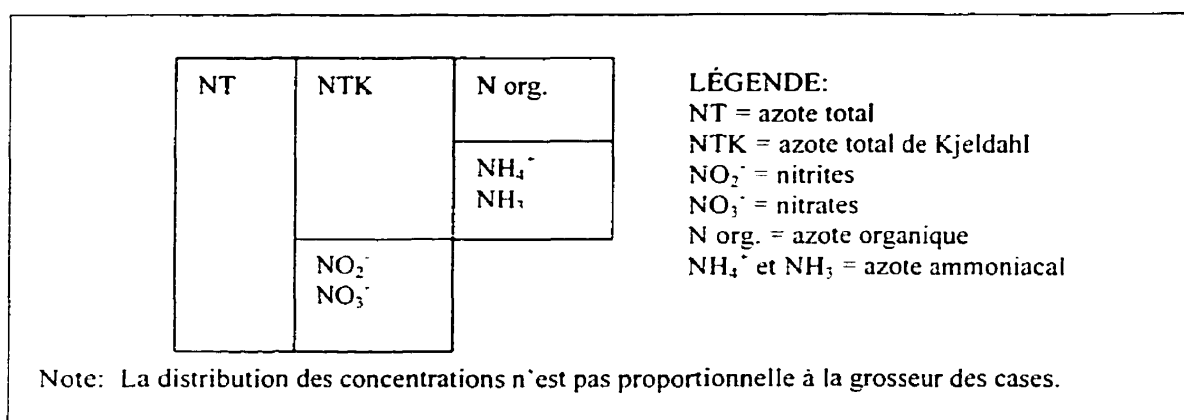


Figure 4.4: Formes d'azote dans l'eau

La détermination du COT permet de calculer la consommation de méthanol, d'en vérifier le dosage et de faire le bilan de masse du carbone.

4.2.2 Résultats de caractérisation chimique

Le tableau 4.1 (voir section 4.1) donne une vue globale des conditions d'opération de la filière et également des taux de dénitrification moyens de chacune des phases d'opération. L'évolution des taux de dénitrification depuis la mise en eau de la filière est également illustrée par la figure 4.5. On y observe que depuis le bris des grilles du réacteur 2 (survenu en février 1999), le réacteur 1 est responsable de presque tout l'enlèvement de nitrates enregistré. Le réacteur 2 n'a pas redémarré après le bris des grilles et l'arrêt du mélange des cubes de médium survenu en février 1999. Les

résultats détaillés des différentes phases d'opération depuis septembre 1998 sont fournis à la section 2 de l'annexe C.

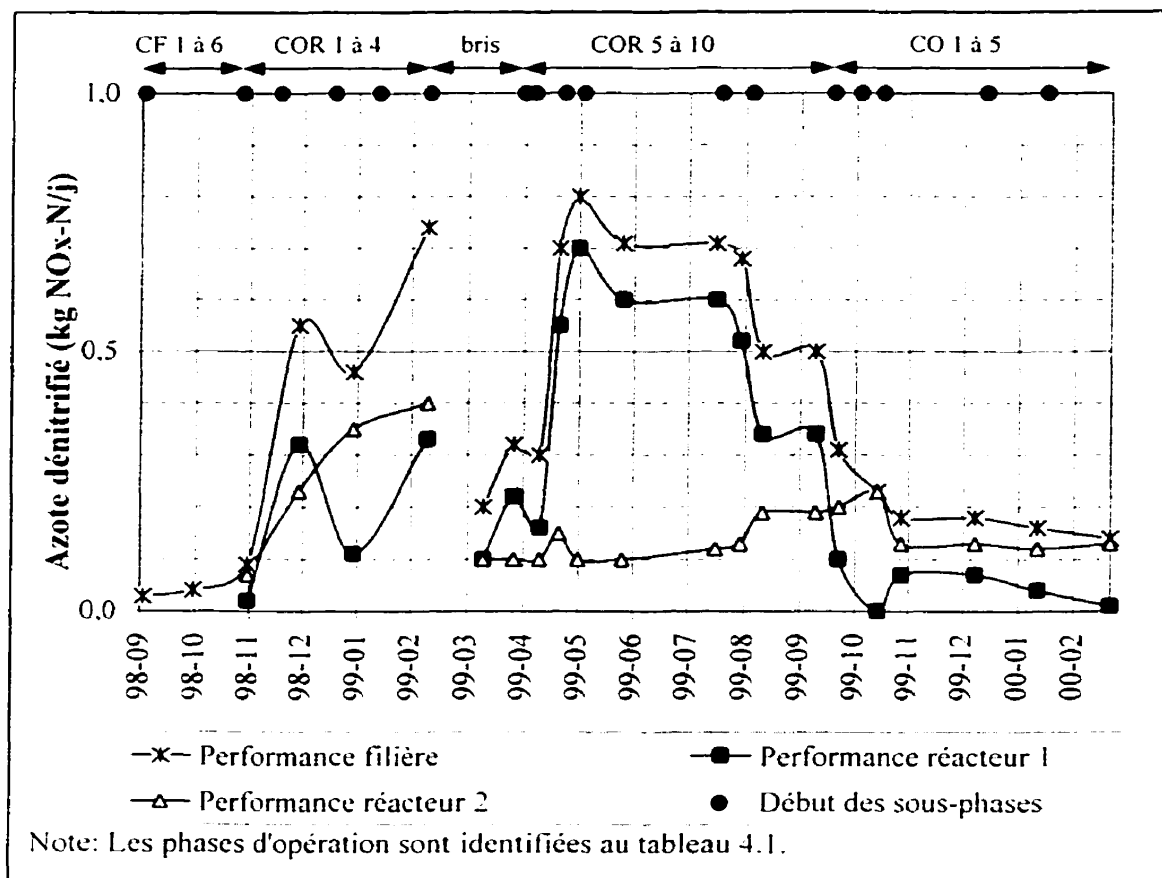


Figure 4.5 : Évolution de la performance de la filière de dénitrification en fonction du temps

À chaque augmentation du débit on observe une diminution du taux de dénitrification. Le but premier du réacteur 1 est d'enlever l'oxygène dissous, l'absence d'oxygène étant une condition de la dénitrification. Chaque augmentation du débit amène donc une charge en oxygène plus élevée et la capacité de dénitrification du réacteur 1 diminue. Puisqu'il était l'unique responsable des taux de dénitrification enregistrés, la performance de la filière au complet diminue lors de l'augmentation du débit. Si le réacteur 2 dénitrifiait, on n'observerait probablement pas une diminution du taux de dénitrification lors de l'augmentation du débit. À condition que le changement de débit

ne soit pas trop grand, car cela entraînerait une chute importante de la température dans les réacteurs (l'eau à l'affluent est à 10°C et l'eau dans la filière se maintient autour de 20°C à cause du réchauffement par les pompes).

Les figures 4.6 et 4.7 montrent les concentrations en nitrates et en nitrites à l'affluent et à l'effluent des deux réacteurs pour les phases COR 4 (juste avant le bris lorsque le réacteur 2 fonctionnait bien) et CO 5 (phase actuelle).

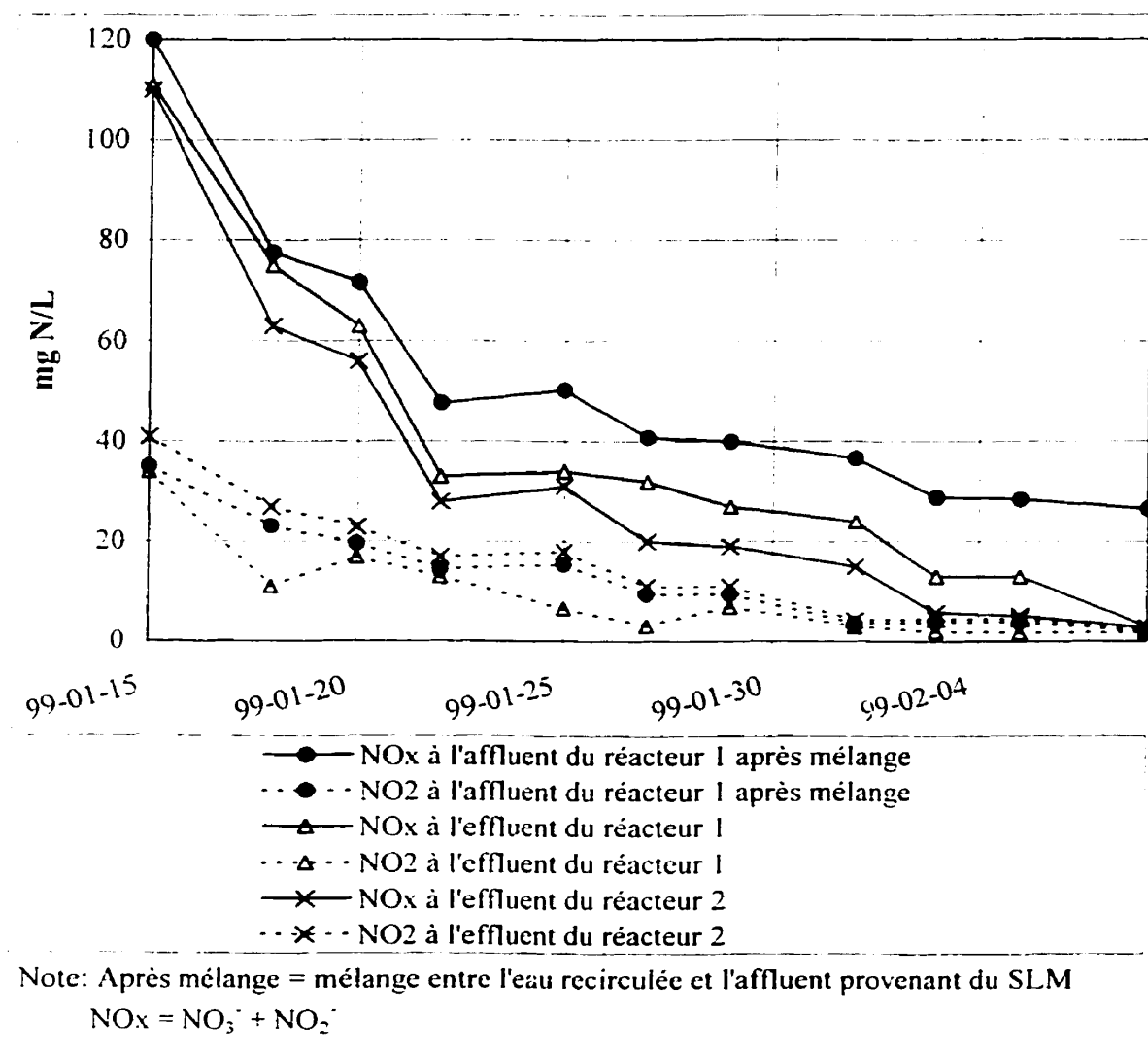


Figure 4.6 : Évolution des concentrations en nitrates et nitrites lors de la phase COR 4

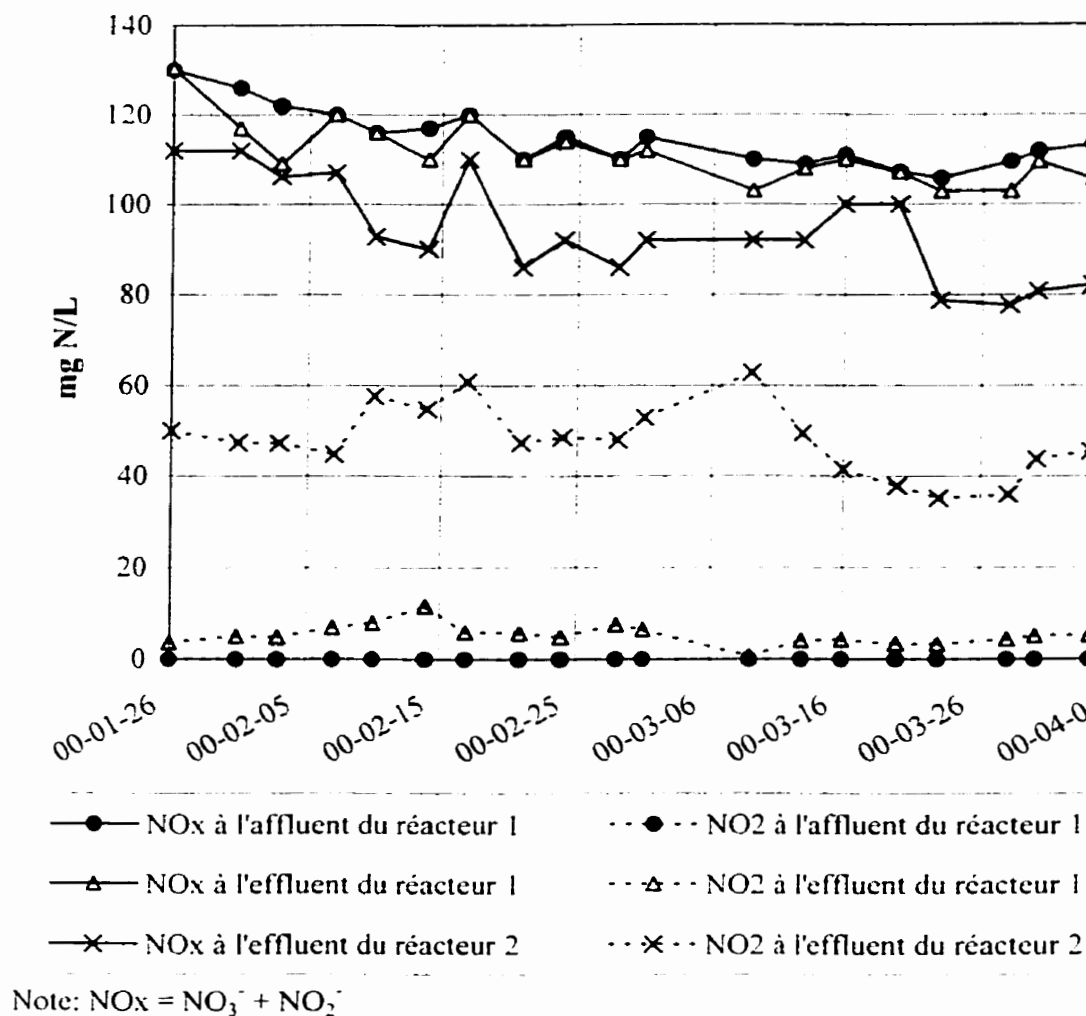


Figure 4.7 : Évolution des concentrations en nitrates et nitrites lors de la phase CO 5

On observe que lorsque le réacteur 2 fonctionnait bien (phase COR 4), il y avait peu de nitrites à l'effluent et que dans la phase actuelle (CO 5) presque tous les nitrates réduits se retrouvent sous forme de nitrites.

4.2.3 Bilans de masse

Les bilans de masse permettent de vérifier la validité des résultats obtenus par les essais de caractérisation chimique. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître toutes les additions et toutes les pertes de l'élément pour lequel on veut réaliser un bilan.

Des bilans partiels de l'azote et du carbone ont été effectués. Les bilans ont été fermés par calcul, car il a été impossible de mesurer les débits des gaz qui résultent de la dénitrification par les bactéries. Les couvercles des réacteurs ne sont pas complètement étanches à l'air, de plus les gaz issus de la dénitrification, en particulier l'azote gazeux (N_2) sont assez solubles, alors ils demeurent probablement dissous dans l'eau jusqu'à l'écumeur de protéines. Il a donc été impossible de les capter. La méthode utilisée pour calculer les bilans de l'azote et du carbone est expliquée à la section I de l'annexe D. Les calculs détaillés des bilans effectués sont également fournis à l'annexe D.

L'eau du SLM ne contient pas ou très peu d'azote ammoniacal, les concentrations de NTK mesurées correspondent donc à l'azote particulaire organique (N_p). Le débit et les caractéristiques des boues purgées par l'écumeur de protéines ne sont pas connus. Le carbone et l'azote perdus ont donc été calculés en soustrayant les charges à l'affluent et à l'effluent de l'écumeur de protéines. Il est à noter que l'écumeur de protéines n'enlève que de l'azote particulaire et que le faible enlèvement en carbone observé proviendrait de la volatilisation du méthanol. La quantité d'azote enlevée est calculée en soustrayant les charges en nitrates et en nitrites à l'affluent et à l'effluent de chacun des réacteurs. Cet azote peut avoir été assimilé par la biomasse ou dénitrifié. La quantité d'azote assimilée (M_N assimilé) est calculée à partir des équations stœchiométriques de la désoxygénation et de la dénitrification (voir démonstration à l'annexe D). La quantité d'azote dénitrifiée en azote gazeux (M_N dénit N_2) a été prise égale à la quantité d'azote enlevée moins la quantité d'azote assimilée obtenue par calcul. La charge en azote contenue dans la biomasse (M_N

biomasse) formée ou rejetée est prise en compte en soustrayant l'azote particulaire (M_{NTK}) à l'effluent d'un réacteur de l'azote particulaire à l'affluent. Si la charge obtenue est positive, c'est qu'il y a une baisse d'azote particulaire entre l'affluent et l'effluent du réacteur, cet azote est donc resté dans le réacteur et sera additionné aux pertes d'azote (sorties). Si la charge obtenue est négative, c'est qu'il y a eu détachement de biomasse entre l'affluent et l'effluent du réacteur, donc une hausse d'azote particulaire dans l'eau. Cet azote est donc soustrait des pertes, car il sera présent à l'effluent de la filière et ces deux chiffres s'annuleront. Les bilans de l'azote ferment à 100% puisqu'ils ont été fermés par calcul. Les bilans de l'azote des phases COR 3, COR 4 et COR 8 ont été effectués, parce que les concentrations en NTK avaient été suivies pour les phases COR 3 et 4 et que la phase COR 8 représente une phase où le réacteur 1 a été très performant. Les résultats de ces bilans sont montrés à la figure 4.8.

La quantité de carbone oxydé a été calculée à partir des charges en oxygène enlevé et en azote dénitrifié calculées et des équations stœchiométriques de la désoxygénation et de la dénitrification. La précision des bilans de carbone effectués (phases COR 3, COR 4 et CO 3, seules phases pour lesquelles les concentrations en COT ont été déterminées) se situe entre 2 et 18%. La figure 4.9 montre les résultats de ces bilans. La méthode d'analyse du COT a été difficile à mettre au point en eau salée, à cause des interférences dues aux sels. À plusieurs reprises des résultats ont été rejetés, car considérés comme erronés. Un exemple d'erreur était d'obtenir des concentrations en carbone dissous plus élevées que les concentrations en carbone total. Peu de résultats fiables ont pu être utilisés pour les bilans, c'est pourquoi le bilan de la phase COR 4 a été effectué sur les résultats d'une journée seulement au lieu de l'être sur les résultats moyens de la phase.

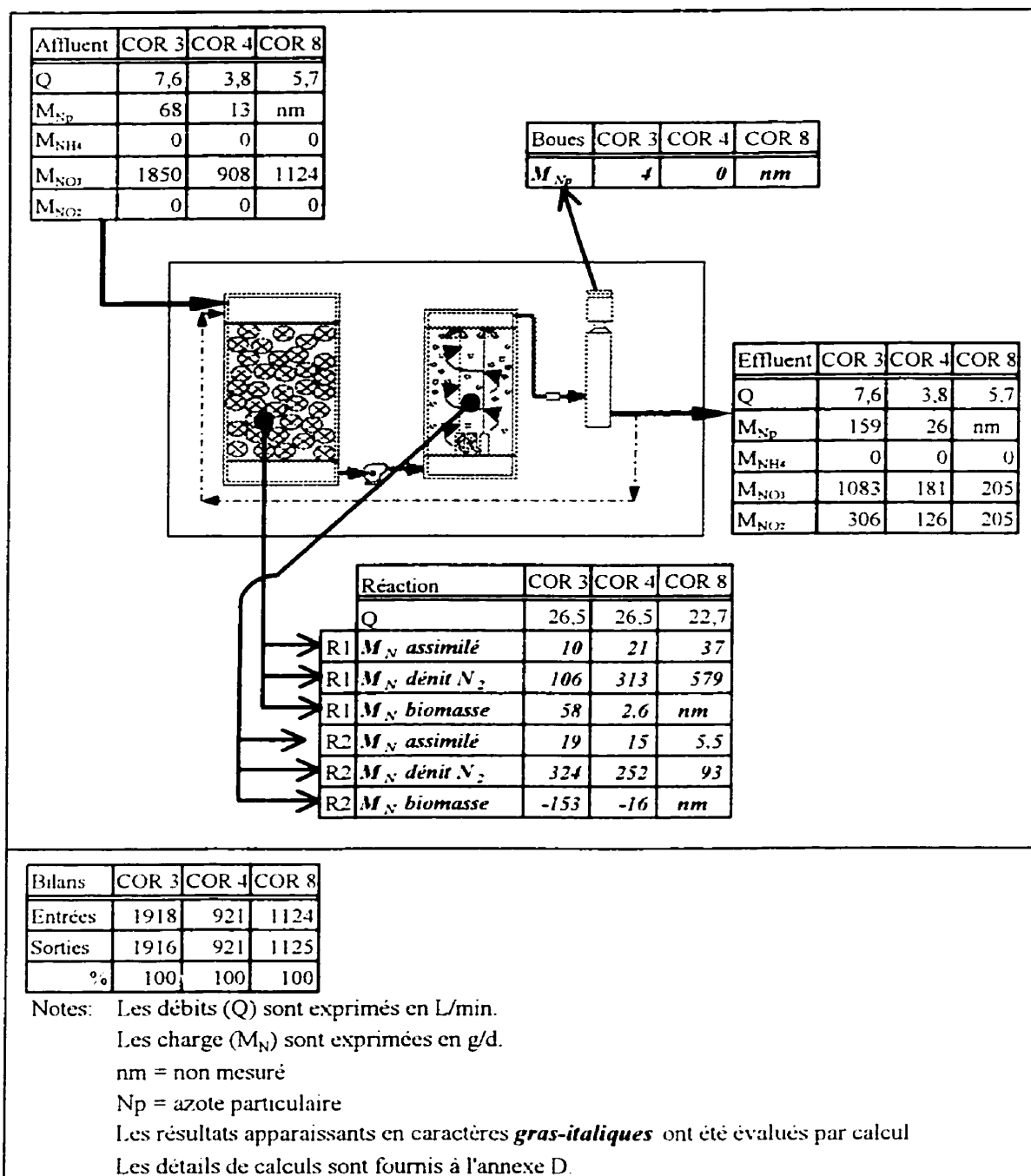


Figure 4.8: Résultats des bilans de l'azote

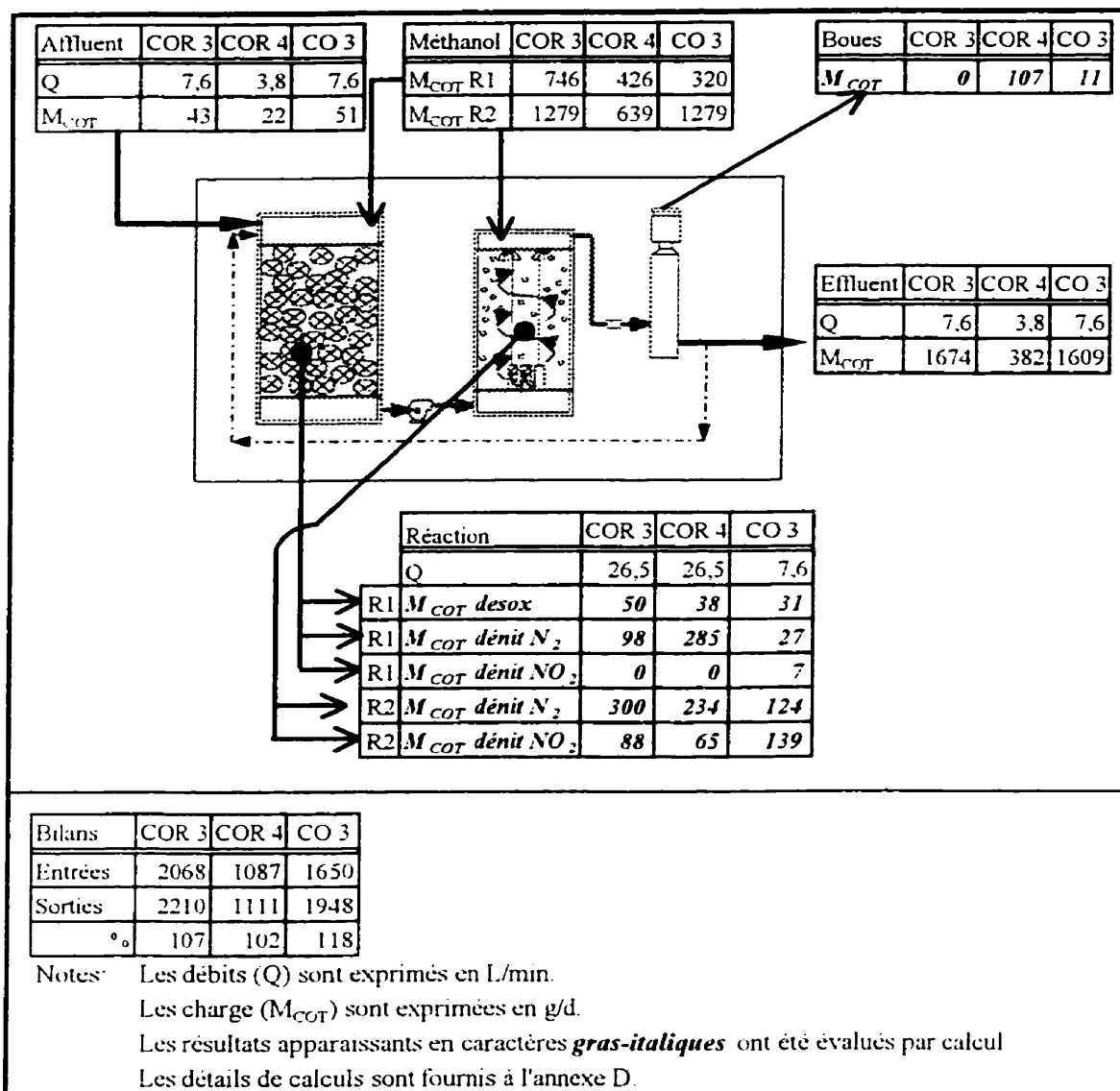


Figure 4.9: Résultats des bilans du carbone

Lorsqu'on effectue un bilan de masse, la première étape consiste à vérifier la validité des résultats. Dans ce cas-ci, l'erreur de fermeture des bilans peut provenir de l'imprécision des débits d'eau, car les débits de méthanol sont assez stables. Les débits d'eau varient un peu (précision de $\pm 1,9$ L/min), ce qui peut changer les concentrations de carbone organique. La marge d'erreur n'est pas négligeable lorsque par exemple le débit à l'affluent est de 7,6 L/min (exemple phase CO 3). C'est pourquoi les débits d'eau sont maintenant vérifiés deux fois par jour comme indiqué dans le protocole IS OP 02 (section 2 de l'annexe B).

Les bilans de l'azote (figure 4.8) montrent que les taux de dénitrification réels sont légèrement moindres que ceux présentés à la figure 4.5 puisqu'il y a une partie de l'azote qui est assimilée par la biomasse. Les bilans du carbone (figure 4.9) montrent qu'en tout temps il y a du carbone organique à l'effluent. La dénitrification n'est donc jamais limitée par un manque de carbone et la réduction des nitrites pourrait même être inhibée par une concentration excessive en méthanol. On observe également que pour la phase COR 4, il reste moins de carbone à l'effluent. Le taux de dénitrification de cette phase étant plus élevé, plus de carbone a été consommé, principalement par le réacteur 1.

4.3 CARACTÉRISATION BIOLOGIQUE

4.3.1 Effet de l'azote ammoniacal sur la dénitrification

L'azote joue deux rôles lors de la dénitrification. il agit principalement comme accepteur d'électrons (nitrates). mais aussi comme source d'azote pour la croissance bactérienne (nitrates ou azote ammoniacal). L'azote ammoniacal est un composé moins oxydé que les nitrates. il serait donc une source d'azote plus facilement assimilable pour les bactéries. En présence d'azote ammoniacal, il serait possible que les bactéries prolifèrent plus rapidement et que le taux de dénitrification observé soit plus élevé qu'en absence d'azote ammoniacal. L'eau de mer du SLM contient très peu d'azote ammoniacal (habituellement sous le seuil de détection estimé à 0,03 mg N/L). un essai biologique a donc été mis au point (été 1999) pour vérifier si l'absence d'azote ammoniacal est un facteur limitant de la dénitrification. Le protocole de cet essai, intitulé «Protocole IS MScA 02 : Test de dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal », est joint à la section 2 de l'annexe A. Cet essai a été effectué sur les cubes de médium colonisés provenant du réacteur 2 de la filière de dénitrification du SLM, dans des Erlenmeyers maintenus sous conditions anoxiques (voir montage, protocole IS MScA 02). Les résultats détaillés de cet essai sont présentés à la section 3 de l'annexe C. La figure 4.10 présente les courbes moyennes des concentrations en nitrates en fonction du temps obtenues lors de cette expérience.

La figure 4.10 montre que les taux de dénitrification observés sans (0,23 g N dénitrifié /jour) et avec (0,26 g N dénitrifié /jour) azote ammoniacal sont très semblables. D'ailleurs, dans les deux cas, il n'y avait plus de nitrates après 285 minutes. Ces résultats ne sont pas significatifs, car le temps de l'essai (environ 5 heures) ne permettait ni la croissance bactérienne, ni l'acclimatation de la biomasse utilisée qui n'avait jamais été en présence d'azote ammoniacal (biomasse du réacteur 2). Une étude sur réacteur pilote en laboratoire sur une plus longue durée (un mois minimum) pourrait être intéressante, car cela permettrait l'acclimatation de la

biomasse et la croissance. Il serait également intéressant de suivre les concentrations en azote ammoniacal tout au long de l'essai de façon à s'assurer que la concentration dans le réacteur avec azote ammoniacal ne devient jamais nulle (cela n'a pas été fait lors de cet essai).

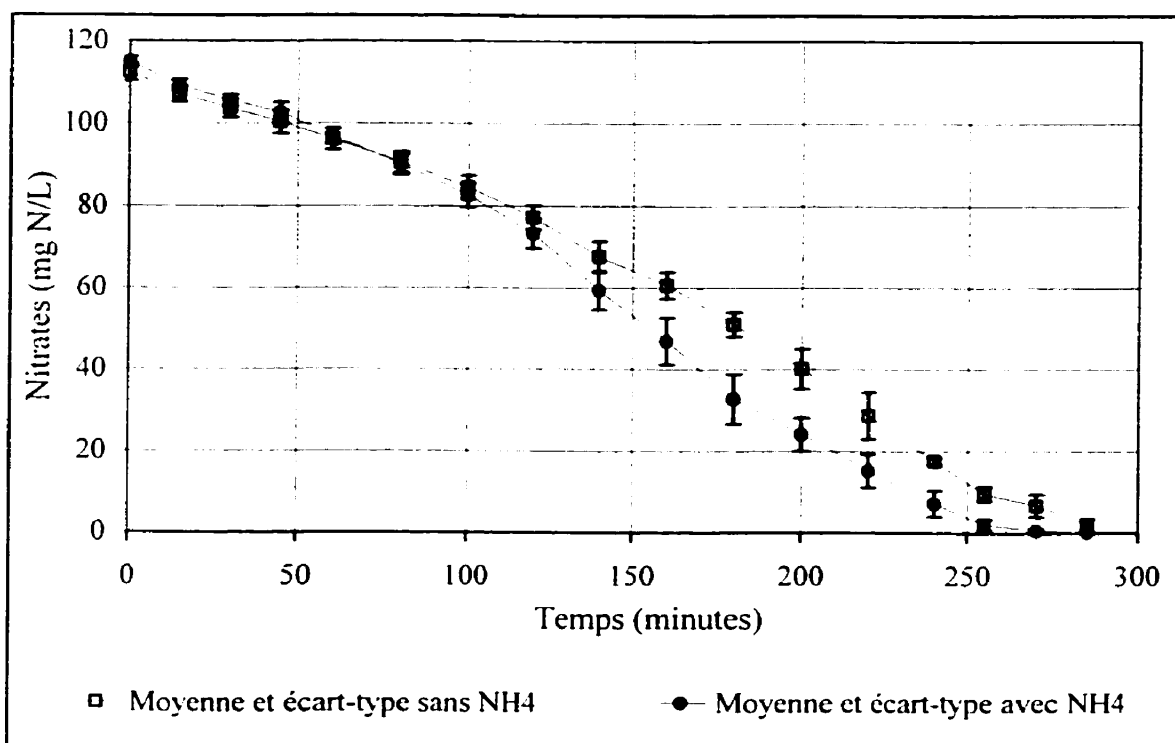


Figure 4.10 : Résultats du test de dénitrification avec ou sans NH₄

Cet essai, malgré ses limitations a permis de vérifier que l'absence d'azote ammoniacal dans le SLM n'est pas le facteur principal qui explique le faible taux de dénitrification par la biomasse de la filière acclimatée aux nitrates comme source d'azote. Par contre, il serait intéressant de poursuivre l'étude de cette question de façon à déterminer si les taux de dénitrification pourraient être améliorés.

4.3.2 Tests d'activités

À l'automne 1999, des tests d'activités sur les supports colonisés des réacteurs 1 et 2 ont été effectués pour comparer les performances de dénitrification obtenues en laboratoire dans des conditions optimales (réacteurs complètement mélangés, pas d'apport d'oxygène possible) avec les performances des réacteurs en place au Biodôme. Il a été nécessaire d'estimer les quantités de matières volatiles en suspension (MVES) présentes au moment de l'essai dans les réacteurs du SLM et dans les réacteurs de laboratoire, pour pouvoir comparer les taux de dénitrification.

La masse des MVES présentes dans le réacteur 1 a été estimée le 8 octobre 1999. Cet essai a été effectué en conformité avec le protocole IS MScA 04 fourni à la section 4 de l'annexe A. Cet essai a été effectué sur des biobilles qui n'avaient pas été nettoyées depuis le démarrage. Il a révélé que le réacteur 1 contenait environ $18,6 \pm 0,2$ kg de MVES (biomasse) au moment de l'essai. Les biobilles échantillonnées à différents endroits dans le réacteur avaient des quantités de biomasse attachée très hétérogènes (coefficient de variation de 49%). En particulier, il y avait beaucoup plus de biomasse sur les biobilles qui étaient situées près du tuyau de déversement du méthanol. Afin d'éviter la création de chemins préférentiels et de barrière de biomasse, il pourrait être intéressant de mieux mélanger le méthanol avec l'eau à l'affluent.

L'estimation de la quantité de MVES dans le réacteur 1 a été réalisé principalement pour permettre la comparaison de la performance réelle du réacteur avec les résultats obtenus lors du test d'activité (protocole IS MScA 06, section 6 de l'annexe A). Un taux de dénitrification de 0,0098 kg N/ kg MVES/ jour a été observé lors du test d'activité en laboratoire (8 octobre 1999). Connaissant la masse de MVES dans le réacteur, cela a permis d'estimer la performance du réacteur 1 qui aurait dû être observée, soit une performance de 0,18 kg N/ jour. Cette performance estimée est similaire à la performance réelle du réacteur qui était de 0,15 kg N/ jour le 6 octobre 1999 (selon les résultats des essais de caractérisation chimique, annexe C, section 2).

Une différence de seulement 20% est très acceptable, car les bactéries du réacteur 1 doivent désoxygéner préalablement l'eau, ce qui n'était pas le cas lors du test d'activité. Cela permet de conclure que les bactéries du réacteur 1 dénitrifient dans les mêmes conditions que lors de l'essai, soit qu'elles reçoivent suffisamment de carbone et que l'oxygène est rapidement consommé. Les résultats complets de ces essais sont joints à la section 4 de l'annexe C.

Le 2 novembre 1999, des essais semblables ont été effectués sur les cubes de médium du réacteur 2 (protocoles IS MScA 03 et 05, joints aux sections 3 et 5 de l'annexe A). Les résultats complets de ces essais sont joints à la section 5 de l'annexe C. Le réacteur 2 contenait environ $2,48 \pm 0,04$ kg de MVES au moment de l'essai. La quantité de biomasse présente sur les cubes de médium était assez homogène (coefficient de variation de 3%). Un taux de dénitrification de 0.065 kg N/ kg MVES/ jour a été observé lors du test d'activité en laboratoire. Connaissant la masse de MVES dans le réacteur, cela a permis d'estimer la performance du réacteur 2 qui aurait dû être observée, soit une performance de 0.16 kg N/ jour. La performance estimée en laboratoire (0.16 kg N/jour) est de 30 % supérieure à celle mesurée sur la filière de dénitrification à la même date (0.11 kg N/jour). La différence pourrait s'expliquer par une imprécision au niveau de l'estimation du nombre de cubes de médium présents dans le réacteur 2 et pourrait refléter soit un léger problème d'entraînement d'air ou un temps de contact insuffisant du fait que ce réacteur est complètement mélangé et qu'une partie de l'eau passe directement de l'affluent à l'effluent du réacteur.

En comparant les résultats obtenus des tests d'activités des deux réacteurs, on observe que le taux spécifique de dénitrification était beaucoup plus élevé dans le réacteur 2 (0.065 kg N/ kg MVES/ jour) que dans le réacteur 1 (0.0098 kg N/ kg MVES/ jour) au moment de l'essai. Il était grand temps de procéder au nettoyage du réacteur 1, qui était colmaté et contenait probablement beaucoup de biomasse non active. Le réacteur 1 recevait beaucoup moins de méthanol depuis le mois d'août 1999, ce qui

pourrait expliquer la mort d'une bonne partie de la biomasse. En fait, avant août 1999, le réacteur 1 recevait 40 % de la quantité totale de méthanol nécessaire selon l'équation 3-4 et le réacteur 2 en recevait 60 %. En août, des problèmes de hauts niveaux au réacteur 1 indiquaient qu'il commençait à être colmaté et très peu de croissance bactérienne se produisait dans le réacteur 2. La décision avait donc été prise de changer les pourcentages d'ajout de méthanol à 20 % dans le réacteur 1 et 80 % dans le réacteur 2. Recevant la moitié moins de méthanol qu'auparavant, une diminution du taux de dénitrification du réacteur 1 a rapidement été observée. D'où le commentaire à l'effet qu'il était nécessaire de nettoyer le réacteur 1 et qu'une partie de la biomasse n'était pas active.

CHAPITRE V

DISCUSSION

5.1 CONCEPTION DES RÉACTEURS

La compagnie EcoMat qui a conçu et fourni les réacteurs de la filière de dénitrification du SLM n'a pas révélé les critères de conception utilisés. Les réacteurs et le médium cellulose (Ecolink) du réacteur 2, étaient encore à un niveau de conception expérimental. Il importe, pour bien les optimiser, d'analyser les choix des types d'écoulement et des matériaux utilisés comme support et de voir comment ces réacteurs pourraient être améliorés physiquement. Le tableau 5.1 indique les critères de conception en fonction de la performance qui ont été révélés par EcoMat ou déduits et rapporte les taux maximums obtenus.

Tableau 5.1 : Critères de conception et performance maximale des réacteurs

Description de l'unité	Critères d'EcoMat	Critères déduits	Maximum obtenu
Réacteur 1			
Désoxygénation	-	0,1 kg O ₂ / jour	0,1 kg O ₂ / jour
Dénitrification	-	0 kg N/ jour	0,70 kg N/ jour
Réacteur 2			
Dénitrification	1 kg N/ jour	-	0,40 kg N/ jour

Un réacteur complètement mélangé est habituellement utilisé lorsqu'il y a possibilité d'inhibition de la réaction par des contaminants. Le mélange de l'eau permet de diluer ces contaminants et d'en réduire l'action inhibitrice. Dans l'eau du SLM, rien n'indique qu'il y ait un contaminant qui puisse inhiber la dénitrification. Le choix d'un type d'écoulement piston pour le réacteur 1 semble donc tout à fait approprié.

Lors de l'échantillonnage des biobilles du réacteur 1 pour les essais de caractérisation biologique, une croissance bactérienne excessive au point d'entrée du méthanol avait été notée. Depuis, des grilles ont été installées lors de la mise en place du système de lavage à contre-courant et les biobilles sont maintenues immergées. L'alimentation en eau du réacteur se fait périodiquement par le signal d'une flotte, mais le méthanol est

ajouté continuellement (à débit constant). Pour s'assurer que le méthanol soit réparti uniformément dans l'eau d'affluent, l'eau de surface au-dessus de la grille supérieure devrait être légèrement agitée par un agitateur mécanique. Alternativement, le méthanol pourrait être injecté dans la conduite d'alimentation en eau, ceci créerait un gradient de concentration temporaire, mais qui serait évacué vers le réacteur à chaque alimentation et mélangé à l'eau d'alimentation puisque l'écoulement est turbulent. En distribuant mieux l'apport en carbone organique, la croissance bactérienne devrait être plus homogène ce qui évitera en partie la création de chemins préférentiels et de zones mortes dans le réacteur 1.

Le réacteur 2 est un lit fluidisé. Un tel type de réacteur a moins tendance à se colmater et le transfert des nitrates et du substrat entre la solution et la biomasse est maximisé par le mouvement de l'eau et du médium. Dans le cas du réacteur 2, l'avantage au niveau du transfert des nitrates et du substrat entre la solution et la biomasse est diminué par le choix d'un médium très poreux (cubes de cellulose). Un médium très poreux peut faire en sorte que les bactéries installées au centre des cubes de médium ne peuvent avoir accès facilement aux nutriments (nitrates et substrat), car la diffusion des nutriments est limitée par les bactéries positionnées à la surface du médium et les gaz produits (azote gazeux) qui ne peuvent s'échapper facilement du médium. Ceci permet une concentration en biomasse active moindre que prévu.

L'intensité de brassage doit être assez élevée pour éviter que le médium cellulose, trop poreux, ne flotte à la surface et vienne colmater la grille supérieure du réacteur. Par ailleurs, réduire l'intensité de brassage permettrait de contrer le détachement de la biomasse qui se développe à la surface du médium. Pour ces raisons, il serait suggéré de changer le type de médium et d'utiliser des billes pleines en polymère de 10 mm de diamètre (diamètre 2 fois supérieur à l'ouverture des mailles des grilles) et de densité légèrement supérieure à celle de l'eau salée pour être capable de les maintenir en suspension sans qu'elles ne flottent d'elles-mêmes.

5.2 PERFORMANCE ET CONTRAINTES BIOLOGIQUES

La formation de la biomasse dénitrifiante dans les réacteurs du SLM se produit très lentement (cela a pris 4 à 5 mois avant d'obtenir un taux de dénitrification encore faible de 0,3 kg N/ jour) et les taux de dénitrification enregistrés sont très instables (ils peuvent varier de 0,2 kg N/ jour d'une journée à l'autre). Il y a probablement peu de bactéries méthylotrophes dans les eaux du SLM, ce qui expliquerait la croissance très lente des bactéries avec le méthanol (Akunna et al., 1993; Christensson et al., 1994). La possibilité de changer de substrat devrait être sérieusement considérée ou celle d'inoculer avec de la biomasse provenant d'un bioréacteur alimenté avec du méthanol, préférablement dans une eau salée.

Le tableau 5.2 montre les taux de dénitrification globaux (somme des taux des deux réacteurs de la filière du SLM) requis en fonction du temps nécessaire pour abaisser la concentration en nitrates du SLM de 140 à 10 mg N/L, il montre également la quantité de biomasse nécessaire selon trois sources de carbone pour obtenir ces taux de dénitrification. Les taux spécifiques (U) de dénitrification du tableau 5.2 ont été calculés en posant l'hypothèse que le coefficient de température (θ) était équivalent pour toutes les sources de carbone. Un coefficient de température égal à 1,055 a été calculé à partir du taux de dénitrification spécifique de 0,10 kg N dénitrifié/ kg MVES/ jour obtenu par Akunna et al. (1993) à 30°C et celui de 0,065 kg N/ kg MVES/ jour obtenu lors du test d'activité sur le médium du réacteur 2 à 22°C (voir section 4.3). Le coefficient de température obtenu (1,055) a été utilisé pour calculer les taux de dénitrification spécifiques à 22°C (température moyenne de l'eau dans les réacteurs) pour l'éthanol et l'acide acétique à partir des taux obtenus à 30°C respectivement par Akunna et al. (1993) et Constantin et Fick (1997).

Tableau 5.2 : Taux de dénitrification global et quantité de biomasse requis en fonction de la durée nécessaire pour abaisser la concentration en nitrates dans le SLM de 140 à 10 mg N/L

		Durée pour abaisser la concentration dans le SLM à 10 mg N/L						
		0,5 an	1 an	2 ans	3 ans	4 ans	5 ans	6 ans
Taux de dénitrification global de la filière (kg N/ jour)		2,64	1,57	1,03	0,86	0,77	0,71	0,68
Substrat	U pour 22°C	Quantité de biomasse requise (kg MVES dans la filière)						
Méthanol	0,065	40,7	24,1	15,9	13,2	11,8	11,0	10,4
Éthanol	0,32	8,3	4,9	3,2	2,7	2,4	2,2	2,1
Acide acétique	0,42	6,3	3,7	2,5	2,0	1,8	1,7	1,6
Légende :								
U = taux de dénitrification spécifique = kg NO ₃ -N dénitrifié/ kg MVES / jour								
Note : Les taux de dénitrification requis ont été calculés à partir d'un ajout journalier de 0.5 kg N/d dans l'aquarium (azote ajouté – azote enlevé).								

La figure 5.1 montre l'évolution de la concentration en nitrates dans le SLM en fonction des taux de dénitrification. Le tableau 5.2 et la figure 5.1 montrent des taux de dénitrification indépendants de la concentration en nitrates. En fait, le taux de dénitrification spécifique devrait diminuer à partir d'une concentration d'environ cinq fois la constante de saturation en nitrates ($k_N = 0.1$ mg NO₃-N/L), cette concentration étant plus faible que 10 mg N/L (minimum de la figure 5.1 et du tableau 5.2), les courbes de décroissance des concentrations en nitrates restent d'ordre zéro.

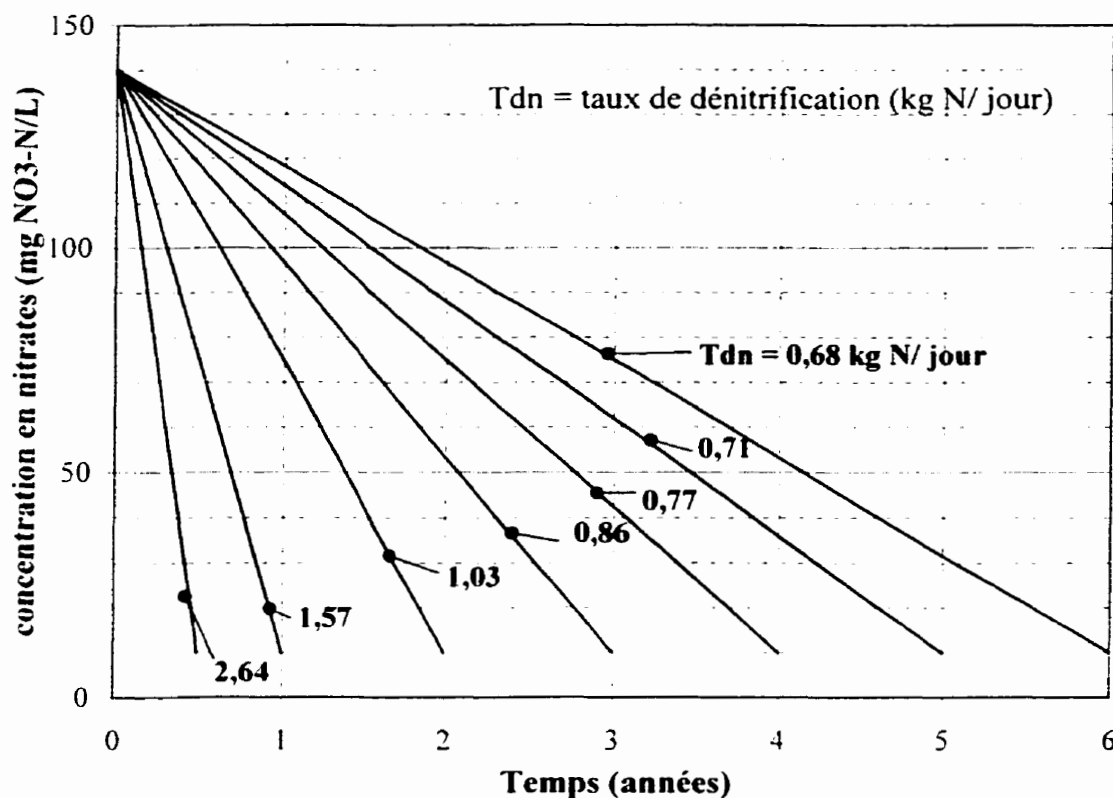


Figure 5.1 : Évolution de la concentration en nitrates dans le SLM selon le taux de dénitrification de la filière totale

On observe que les taux spécifiques de dénitrification sont plus élevés avec l'éthanol et l'acide acétique qu'avec le méthanol. Moins de biomasse est donc nécessaire pour obtenir le même taux de dénitrification global avec l'éthanol et l'acide acétique qu'avec le méthanol. Un taux de dénitrification élevé (supérieur à 1 kg N/jour) pourrait être établi plus rapidement à l'aide de l'éthanol ou de l'acide acétique plutôt qu'à l'aide du méthanol. Puisque le but est d'obtenir un taux de dénitrification élevé dans le réacteur 2 et de maintenir la désoxygénation dans le réacteur 1, il pourrait être considéré de ne changer la source de carbone que dans le réacteur 2.

Une autre raison de changer la source de carbone est que le méthanol peut être toxique pour les bactéries même à faible concentration. En fait, la résistance des bactéries à la

présence de méthanol varie beaucoup selon les espèces. Les bactéries méthylotrophes sont plus résistantes que les autres au méthanol, elles peuvent supporter des concentrations jusqu'à 40 g/L de méthanol, tandis que d'autres bactéries ne supportent pas plus de 0,08 g/L de méthanol (Best et Higgins, 1971). La concentration en méthanol dans la filière de dénitrification n'a jamais excédé 1,0 g/L de méthanol (en tenant compte de la dilution du méthanol dans les réacteurs et de la quantité oxydée par la biomasse), ce qui peut tout de même être suffisant pour inhiber complètement l'action des bactéries non méthylotrophes qui utilisent le carbone contenu dans l'eau du SLM.

Depuis son redémarrage en avril 1999, le réacteur 2, n'a pas atteint la performance de dénitrification attendue (la performance actuelle varie entre 0,1 et 0,2 kg N/ jour, alors que la performance de conception de ce réacteur est de 1 kg N/ jour). Il y a énormément de nitrites qui sont formés dans le réacteur 2, de l'ordre de 50 mg N/L, ce qui représente plus du tiers de la concentration en nitrates à l'affluent de ce réacteur (voir figure 4.7). La dénitrification est incomplète, elle s'arrête après la première phase de réduction. L'accumulation des nitrites peut être causée par l'inhibition de la dénitrification par l'oxygène (0,2 mg O₂/L; US EPA, 1993) ou par l'acide nitreux (0,05 mg N/L; Glass et al., 1997). De plus, cette accumulation peut être causée par une population bactérienne dont les activités ne sont pas balancées et qui résulte d'un temps de rétention hydraulique (Martienssen et Schöps, 1999) ou d'une concentration en carbone organique non optimaux (Lemmer et al., 1997; Sauthier et al., 1998).

Le SLM est maintenu à un pH de 8,0. À une concentration de 50 mg N/L de nitrites, l'acide nitreux atteint une concentration d'environ 0,0012 mg N/L. L'acide nitreux ne semble donc pas responsable de l'inhibition de la dénitrification.

La concentration en oxygène à l'effluent du réacteur 1 est pratiquement toujours nulle (0,0 mg O₂/L; d'après la sonde de détection située entre les deux réacteurs). Par contre, l'inhibition de la dénitrification dans le réacteur 2 est apparue depuis l'ajout d'une

trappe d'accès au sommet du réacteur. Il est possible que de l'oxygène entre dans le réacteur par cette trappe. Il n'y a pas de sonde qui permet de vérifier si les conditions anoxies sont maintenues à l'intérieur du réacteur 2. Il serait recommandé d'installer une sonde mesurant le potentiel d'oxydoréduction (de préférence) ou l'oxygène dissous sur une des conduites de recirculation interne de ce réacteur (recirculation qui crée le mouvement de vortex dans le réacteur) et d'en suivre les données. Également, le dessus du réacteur devrait être étanché.

Certaines bactéries ne peuvent que réduire les nitrates en nitrites, par contre d'autres réduisent les nitrates directement en azote gazeux. La proportion de bactéries réduisant préférentiellement les nitrates en nitrites augmente lorsque le temps de rétention hydraulique est trop long (Martienssen et Schöps, 1999) parce que ces bactéries ont un taux de croissance plus lent. Le temps de rétention hydraulique peut avoir été trop long au moment de l'arrêt du réacteur 2, lors du bris des grilles en février 1999. Le médium est resté immergé dans le bassin de transfert pendant un mois. Le débit était d'environ 4 L/min, mais le médium était peu brassé et l'eau pouvait être stagnante à différents endroits (des odeurs de H_2S ont d'ailleurs été perçues même s'il y avait beaucoup de nitrates dans l'eau). Il est donc possible que ce bris ait été responsable des problèmes d'accumulation des nitrites causés par une communauté bactérienne qui se serait installée à ce moment et qui ne réalise que la première phase de la dénitrification.

Il est également possible que ces bactéries dominent dans le réacteur à cause d'un surdosage en méthanol. Depuis le début, le méthanol a été dosé en fonction de la charge en nitrates qui entre dans le réacteur. Un tel mode d'opération a pu résulter en un surdosage étant donné que la biomasse n'était pas en quantité suffisante pour dénitrifier la charge en nitrates appliquée. Le surdosage provoque l'inhibition de la dénitrification à cause de la croissance d'espèces de bactéries qui ne peuvent réduire les nitrites en azote gazeux (Lemmer et al., 1997). Les espèces de bactéries qui peuvent réduire les nitrates en azote gazeux croissent dans un milieu moins riche en carbone. D'ailleurs, seul le réacteur 1 a obtenu un taux de dénitrification souhaité

(0.75 kg N dénitrifié/ jour) avant son nettoyage drastique (octobre 1999) et il a toujours reçu moins de carbone.

Depuis fin janvier 2000 (phase d'opération CO 5), la quantité de carbone injecté a été diminuée de façon à limiter la croissance des bactéries copiotrophes (qui prolifèrent lorsque la concentration en carbone est élevée). Il était possible que cela contribue à rendre plus compétitives les bactéries qui font la dénitrification au complet (jusqu'à N_2). Depuis, aucun changement n'est survenu au niveau de la concentration en nitrites (autour de 50 mg N/L) à l'effluent du réacteur et du taux de dénitrification (autour de 0.1 kg N/ jour).

Pour accélérer le remplacement de la biomasse actuelle non adéquate (cette biomasse est persistante et son remplacement dans les conditions actuelles prendrait beaucoup trop de temps) par une population microbienne mieux adaptée, le médium du réacteur 2 devrait être remplacé par du nouveau et ensuite inoculé. Il est à noter que le réacteur 1 n'a pas les mêmes problèmes que le réacteur 2, la production de nitrites à l'effluent est faible et ce réacteur répond à son rôle principal qui est celui d'enlever l'oxygène. La filière devrait donc être laissée en fonction, de façon à conserver les mêmes conditions dans le réacteur 1 pour ne pas perdre la biomasse qui y est présente, pendant toute la procédure de nettoyage et d'inoculation du réacteur 2. Le réacteur 2 devra donc être court-circuité.

Le réacteur 2 devra être vidé de son contenu actuel et nettoyé. Puis, un volume de nouveau médium (billes pleines en polyéthylène) équivalent à environ 30 à 40% du volume du réacteur entre les 2 grilles (0,3 à 0,4 m³) sera déposé dans le réacteur 2. L'inoculation pourra ensuite être effectuée. Il est suggéré d'inoculer avec des boues provenant d'une usine d'épuration des eaux usées qui dénitrifie avec le méthanol (ou un autre substrat s'il était décidé de changer de substrat). Au moins 2.5 kg de matières en suspension (MES) devraient être versées dans le réacteur. Celui-ci sera opéré en mode de recirculation interne pendant au moins deux semaines. Les nitrates et les

nitrites devront être suivis pendant cette période, de façon à faire un changement d'eau (environ 400 L, i.e. 1/3 du volume du réacteur) au moment où leur concentration sera faible (1 mg $\text{NO}_x\text{-N/L}$). L'eau purgée du réacteur sera jetée à l'égout pendant quelques semaines. Le carbone organique ajouté permettra d'atteindre une concentration au départ de 50 mg C/L (ajout d'environ 470 ml de méthanol 50%). La concentration en carbone organique (COT) devra ensuite être suivie de près (plusieurs fois par jour) de façon à augmenter à nouveau la concentration à 50 mg C/L, lorsque celle-ci aura descendu sous 10 mg C/L. Cette concentration pourra être augmentée à 100 mg C/L après une semaine. On attendra encore que la concentration soit descendue sous 10 mg C/L pour l'augmenter à 100 mg C/L. Après 2 à 3 semaines, le réacteur pourra être opéré en circuit ouvert avec l'ensemble de la filière. Le débit choisi sera le plus faible possible et sera augmenté au fur et à mesure que le taux de dénitrification augmentera. Il faudra essayer de maintenir la somme des concentrations en nitrates et en nitrites à l'effluent du réacteur sous 1 mg N/L. Le substrat sera dosé en fonction de la capacité de la biomasse.

Il pourrait être intéressant d'adapter la biomasse à la salinité de l'eau du SLM en augmentant graduellement la salinité. Pour ce faire, il faudrait alimenter au départ le réacteur avec 75 % d'eau douce et 25 % d'eau provenant du SLM, puis à chaque changement d'eau diminuer la proportion d'eau douce ajoutée, tout en suivant la procédure d'inoculation expliquée précédemment.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de ce projet de maîtrise était de faire le suivi du démarrage et de caractériser la filière de dénitrification du SLM, dans le but de l'optimiser. Les conditions d'exploitation actuelles ne sont pas optimales, cependant la caractérisation de la filière a montré que le faible taux de dénitrification observé découle de deux problèmes, soit le faible taux de croissance de la biomasse dénitrifiante (réacteurs 1 et 2) et l'inhibition de la dénitrification après la première phase de réduction des nitrates en nitrites (réacteur 2).

Envisager d'utiliser une autre source de substrat pourrait être une bonne initiative, car le méthanol ne peut être utilisé que par les bactéries méthylotrophes et il semblerait qu'il y en a peu dans le SLM. De plus, les bactéries qui utilisent le méthanol sont réputées pour maintenir une concentration intermédiaire de nitrites plus grande que celles qui utilisent d'autres sources de substrat (Hwang et al., 1994) et permettre une dénitrification moins stable (taux de dénitrification qui varie d'une journée à l'autre; Christensson et al., 1994). Il a été suggéré d'utiliser l'éthanol ou l'acide acétique. Ceci pourrait augmenter significativement le taux de croissance de la biomasse dénitrifiante.

Un système de dénitrification biologique n'est pas des plus facile à gérer. Plusieurs facteurs peuvent nuire à la croissance des bactéries et au bon fonctionnement du système. La dénitrification peut être inhibée par l'acide nitreux (0,05 mg N/L), l'oxygène dissous (0,2 mg O₂/L), un manque de carbone organique ou par une population bactérienne dont les activités ne sont pas balancées en raison d'un surdosage en carbone (Lemmer et al., 1997) ou d'un temps de rétention hydraulique trop long (Martienssen et Schöps, 1999). Dans le cas du Biodôme, le pH élevé suggère que l'inhibition de la dénitrification ne provient pas de l'acide nitreux. Par contre, il serait primordial de vérifier si la concentration en oxygène à l'intérieur du réacteur 2

est nulle. Il a été suggéré de faire un suivi régulier des données des sondes et même d'installer une sonde de mesure du potentiel d'oxydoréduction sur la conduite de recirculation interne du réacteur 2.

Une dénitrification incomplète (accumulation des nitrites) n'est pas bénéfique pour le Biodôme, car les nitrites sont ensuite oxydés en nitrates lors de la filtration aérobie et de l'ozonation, il n'en résulte donc aucun enlèvement d'azote. Les activités de la communauté bactérienne de la filière de dénitrification du SLM ne semblent pas balancées, car on observe à l'effluent de la filière une grande concentration en nitrites (50 mg N/L) et un faible taux d'enlèvement de l'azote (entre 0,1 et 0,2 kg N/d).

La capacité de la biomasse du réacteur 2 d'effectuer la dénitrification complète (jusqu'à l'azote gazeux) pourrait être vérifiée par un test d'activité en laboratoire semblable à celui exécuté selon le protocole IS MScA 05. Lors de ce test, il faudrait suivre les concentrations en nitrites, en plus des concentrations en nitrates. Si le test d'activité révèle que les bactéries peuvent effectuer la dénitrification au complet, il faudra absolument trouver ce qui provoque l'inhibition de la dénitrification dans le réacteur 2 (présence d'oxygène, apport insuffisant en méthanol, temps de rétention hydraulique trop élevé) et rectifier rapidement ce qui est inadéquat. Le réacteur 2 devrait être ensuite inoculé, afin d'obtenir plus rapidement un taux de dénitrification suffisant (minimum 0,68 kg N/ jour) pour abaisser la concentration en nitrates dans le SLM.

Le réacteur 1 ne devra plus être nettoyé aussi drastiquement qu'en octobre 1999. Il est préférable de nettoyer un petit peu plus fréquemment que de nettoyer trop bien et perdre toute la biomasse. Le nouveau système de nettoyage à contre-courant devrait réduire les chances de reproduire l'erreur de trop bien nettoyer et d'enlever toute la biomasse.

Enfin pour rendre l'application des recommandations plus claires, elles ont été hiérarchisées ici en ordre d'importance.

- 1- Vérifier rapidement s'il n'y a pas d'air entraîné dans le réacteur 2 et étancher le réacteur. Faire un test d'activité en laboratoire avec le médium du réacteur 2.
- 2- Ensuite, les cubes de médium devraient être remplacés pour permettre de réduire l'intensité de brassage et le réacteur devrait être inoculé pour améliorer rapidement le taux de dénitrification.
- 3- Faire des tests sur bac d'essai sur une période d'au moins 2 mois pour vérifier s'il est vraiment intéressant de changer le substrat organique. Si cela est concluant, faire l'essai sur le réacteur 2 seulement.
- 4- Pour améliorer la distribution du méthanol dans le réacteur 1, ajouter un agitateur mécanique dans l'eau au-dessus de la grille supérieure ou injecter directement le méthanol dans la conduite d'alimentation en eau.
- 5- Il serait aussi intéressant de poursuivre l'expérimentation concernant l'ajout d'azote ammoniacal avec biomasse acclimatée sur banc d'essai.

RÉFÉRENCES

- ADEY, W.H. et LOVELAND, K. (1998). Dynamic Aquaria: Building Living Ecosystems, Academic Press Inc., San Diego, CA.
- AKUNNA, J.C., BIZEAU, C. et MOLETTA, R. (1993). Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. Water Research, 27, 1303-12.
- AQUARIUM SYSTEMS INC. (1990). Trace elements and sea salt mixes. SeaScope, Mentor, Ohio, 7, 1-2.
- AQUARIUM SYSTEMS INC. (1985). Synthetic Sea Salts: Trace elements, but so much more. SeaScope, Mentor, Ohio, 2, 1-3.
- AWADALLAH, R.M., SOLTAN, M.E., SHABEB, M.S.A. et MOALLA, S.M.N. (1998) Bacterial removal of nitrate, nitrite and sulphate in wastewater. Water Research, 32, 3080-3084.
- BALDERSTON, W.L. et McN. SIEBURTH, J. (1976) Nitrate removal in closed-system aquaculture by columnar denitrification. Applied and Environmental Microbiology, 32, 808-818.
- BEST, D.J. et HIGGINS, I.J. (1971) Methane-oxidizing activity and membrane morphology in a methanol-grown obligate methanotroph. *Methylosinus trichosporium* OB3b. Journal of General Microbiology, 125, 73-84.
- CATALAN SAKAIRI, M.A., YASUDA, K. et MATSUMURA, M. (1996) Nitrogen removal in seawater using nitrifying and denitrifying bacteria immobilized in porous cellulose carrier. Water Science and Technology, 34, 267-274.

CHRISTENSSON, M., LIE, E. et WELANDER, T. (1994) A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. Water Science and Technology, **30**, 83-90.

COLT, J. et ARMSTRONG, D.A. (1981) Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and molluscs. Bio-engineering Symposium for Fish Culture, L.J. Allen, E.C. Kinney, American Fisheries Society, Bethesda, MD, 37-47.

CONSTANTIN, H. et FICK, M. (1997) Influence of C-source on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. Water Research, **31**, 583-589.

CRC (1990). Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide, CRC Press.

DAHL, C., SUND, C., KRISTENSEN, G.H. et VREDENBREGT, L. (1997) Combined biological nitrification and denitrification of high-salinity wastewater. Water Science and Technology, **36**, 345-352.

DEGRÉMONT. (1989) Mémento technique de l'eau (Tome 1 & 2). Paris, France.

DESJARDINS, R. (1997) Le traitement des eaux. 2^e éd., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, Canada.

DINCER, A.R. et KARGI, F. (1999) Salt inhibition of nitrification and denitrification in saline wastewater. Environmental Technology, **20**, 1147-1153.

GELINET, K., CROUÉ, J.P., GALEY, C., LAPLANCHE, A. et LEGUBE, B. (1998) Étude de la production des ions bromate lors de l'ozonation des eaux de la banlieue de Paris: choix du mode d'ozonation et variation des paramètres physicochimiques. Revue des Sciences de l'Eau, **4**, 599-615.

GLASS, C. et SILVERSTEIN, J. (1999) Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater. Water Research, **33**, 223-229.

GLASS, C., SILVERSTEIN, J. et OH. J. (1997) Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. Water Environment Research, 69, 1086-1093.

GONÇALVES, A. et RODRIGUES, X. (1991) The resistance of cements to ammonium nitrate attack. Durability of Concrete, V.M. Malhotra. American Concrete Institute, Washington, D.C., 2, SP-126.

GRGURIC, G. et COSTON, C.J. (1998) Modeling of nitrate and bromate in seawater aquarium. Water Research, 32, 1759-1768.

GRGURIC, G., TREFRY, J.H. et KEAFFABER, J.J. (1994) Ozonation products of bromine and chlorine in seawater aquaria. Water Research, 28, 1087-1094.

HALLIN, S., ROTHMAN, M. et PELL, M. (1996) Adaptation of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge. Water Research, 30, 1445-1450.

HIJNEN, W.A.M., JONG, R. et VAN DER KOOIJ, D. (1999) Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. Water Research, 33, 1049-1053.

HWANG, Y., SAKUMA, H. et TANAKA, T. (1994). Denitrification with isopropanol as a carbon source in a biofilm system. Water Science and Technology, 30, 69-78.

INTRASUNGKHA, N., KELLER, J. et BLACKALL, L.L. (1999) Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater. Water Science and Technology, 39, 183-190.

KORNAROS, M. et LYBERATOS, G. (1998) Kinetic modelling of *Pseudomonas denitrificans* growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions. Water Research, 32, 1912-1922.

KUROKAWA, Y., MAERKAWA, A., TAKAHASHI et M., HAYASHI, Y. (1990) Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – a new renal carcinogen. Environmental Health Perspectives, 87, 309-339.

LEMMER, H., ZAGLAUER, A. et METZNER, G. (1997) Denitrification in a methanol-fed fixed-bed reactor. Part 1: Physico-chemical and biological characterization. Water Research, 31, 1897-1902.

MARTIENSSEN, M. et SCHÖPS, R. (1999) Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity. Water Research, 33, 639-646.

METCALF AND EDDY INC. (1991) Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse, 3^e éd., McGraw-Hill, New York, NY.

MYCIELSKI, R., BLASZCZYK, M., JACKOWSKA, A. et OLKOWSKA, H. (1983) Denitrification of high concentrations of nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. II. Ethanol. Acta Microbiologica Polonica, 32, 381-388.

MUIR, P.R., SUTTON, D.C. et OWENS, L. (1991) Nitrate toxicity to *Penaeus monodon* protozoa. Marine Biology, 108, 67-71.

MÜNCH, E.V., LANT, P. et KELLER, J. (1996) Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. Water Research, 30, 277-284.

PAYNE, W.J. (1981) Denitrification, John Wiley & Sons Inc., New York, NY.

PARENT, S. et MORIN, A. (2000) N budget as water quality management tool in closed aquatic mesocosms. Water Research, 34, 1846-1856.

SAUTHIER, N., GRASMICK, A. et BLANCHETON, J.P. (1998) Biological denitrification applied to a marine closed aquaculture system. Water Research, 32, 1932-1938.

SONG, R., DONOHOE, C., MINEAR, R., WESTERHOFF, P., OZEKIN, K. et AMY, G. (1996) Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters. Water Research, 30, 1161-1168.

SPOTTE, S. (1991) Captive Seawater Fishes: Science and Technology, John Wiley & Sons Inc., New York, NY.

TAM, N.F.Y., LEUNG, G.L.W. et WONG, Y.S. (1994) The effects of external carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactors. Water Science and Technology, 30, 73-81.

TIEDJE, J.M. (1988). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. Biology of Anaerobic Microorganisms, A.J.B. Zehner, John Wiley & Sons Inc., Chichester, England.

TIMMERMANS, P. et VAN HAUTE, A. (1983) Denitrification with methanol: Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium* sp. Water Research, 17, 1249-1255.

THÖRN, M. et SÖRENSON, F. (1996) Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. Water Research, 30, 1543-1547.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). (1993) Manual Nitrogen Control, EPA/ 625/R-93/010, September 1993. Washington, DC.

VAN DER HOEK, J.P., LATOUR, P.J.M. et KLAPWIJK, A. (1987) Denitrification with methanol in the presence of high salt concentrations and at high pH levels. Applied Microbiology and Biotechnology, 27, 199-205.

VAN DER HOEK, J.P., VAN DER HOEK W.F. et KLAPWIJK, A. (1988) Nitrate removal from ground water - use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant. Water, Air and Soil Pollution, 37, 41-53.

VAST, C. (1991) ABC technique de l'aquarium marin, Arnaud Daniel, Limoges, France.

WHITSON, J., TURK, P. et LEE, P. (1993) Biological denitrification in a closed recirculating marine culture system. Techniques for Modern Aquaculture, American Society of Agricultural Engineers, St-Joseph, MI, 458-466.

YANG, P.Y., NITISORAVUT, S. et WU, J.S. (1995) Nitrate removal using a mixed-culture entrapped microbial cell immobilization process under high salt conditions. Water Research, 29, 1525-1532.

YEATS, P.A. (1990) Reactivity and Transport of Nutrients and Metals in the St. Lawrence Estuary. Coastal and Estuarine Studies, M. El-Sabh, N. Silverberg, Springer-Verlag, New York, NY., 39, 153-169.

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

SECTION 1 : PROTOCOLE IS MSCA 01 - DÉTERMINATION DES FORMES D'AZOTE ET DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL CONTENUS DANS L'EAU DE MER

PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Auteur : Isabel Sauvé	Date Septembre 1998 Dernière révision Octobre 1999
Vérifié par : Claire Vasseur Yves Comeau	Protocole No IS MScA 01
Titre : Détermination des formes d'azote et du carbone organique total contenus dans l'eau de mer.	
Mots clés : nitrates, nitrites, NTK, cadmium, eau de mer, azote, COT	

TABLE DES MATIERES

1.0 OBJECTIF.....	89
2.0 ÉCHANTILLONNAGE ET PRÉSERVATION	89
2.1 PROCÉDURE D'ÉCHANTILLONNAGE.....	89
2.2 PRÉSERVATION DES ÉCHANTILLONS.....	90
3.0 MÉTHODE D'ANALYSE DES NITRITES.....	91
3.1 TYPE D'ÉCHANTILLONS.....	91
3.2 METHODOLOGIE.....	91
4.0 MÉTHODE 1 D'ANALYSE DES NITRATES.....	92
4.1 TYPE D'ÉCHANTILLONS.....	92
4.2 MATÉRIEL.....	92
4.3 METHODOLOGIE.....	93
5.0 MÉTHODE 2 D'ANALYSE DES NITRATES.....	101
6.0 MÉTHODE D'ANALYSE DE L'AZOTE TOTAL KJELDAHL.....	101
7.0 MÉTHODE D'ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL	102
8.0 RÉFÉRENCES.....	102

1.0 OBJECTIF

L'objectif de ces essais est de déterminer les concentrations de nitrates, de nitrites et de l'azote total de Kjeldahl (NTK) présents dans l'eau de mer, afin de faire un suivi du système et de connaître la somme des concentrations d'azote soluble. L'objectif de la détermination du carbone organique total (COT) est la vérification du dosage en méthanol et sa consommation.

2.0 ECHANTILLONNAGE ET PRESERVATION

2.1 PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE

Lors de l'échantillonnage, on utilise des bouteilles propres en plastique. On rince deux fois la bouteille avec l'eau à échantillonner, puis on emplit la bouteille. Préalablement, on a pris soin de laisser couler l'eau quelques minutes avant d'échantillonner pour ne pas échantillonner de l'eau stagnante. Le couvercle doit être fermé étanche et l'échantillon doit être identifié par la date, l'heure et l'endroit d'où provient l'échantillon (points d'échantillonnage A à F). On prendra soin de toujours prendre chaque échantillon en duplicata. La figure A 01-2.1 présente l'emplacement de chacun des robinets d'échantillonnage.

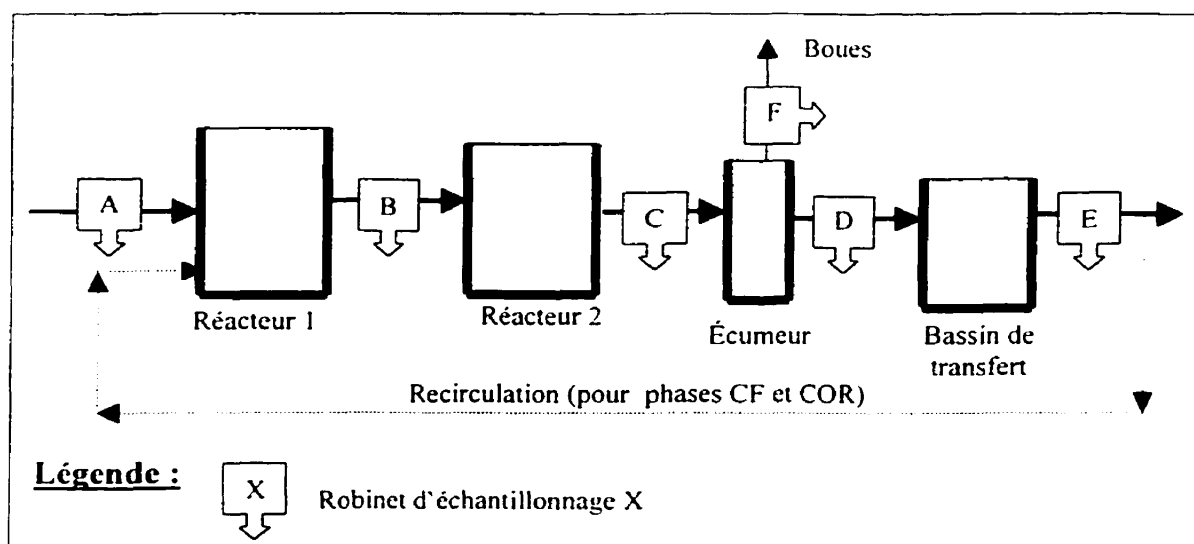


Figure A 01-2.1 : Identification des robinets d'échantillonnage

2.2 PRESERVATION DES ECHANTILLONS

2.2.1 Nitrites

La détermination de la concentration en nitrites doit être effectuée dès que possible le jour même de l'échantillonnage. S'il est impossible de les analyser le jour même, les échantillons doivent être réfrigérés et conservés pour un maximum de 48 heures (APHA et al., 1995).

2.2.2 Nitrates

Les échantillons recueillis pour la détermination de la concentration en nitrates doivent être filtrés (filtre 45µm) et acidifiés à un pH inférieur à 2 (acide sulfurique). Les échantillons ainsi traités peuvent être conservés à 4°C pendant 28 jours. S'ils n'ont pas été acidifiés, ils devront être analysés le plus rapidement possible, ils seront conservés à 4°C pour un maximum de 48 heures (APHA et al., 1995).

2.2.3 Azote total Kjeldahl

Les échantillons seront analysés le plus rapidement possible, ils seront conservés à 4°C pour un maximum de 48 heures. Ils seront acheminés pour digestion au laboratoire d'environnement de l'École Polytechnique de Montréal.

2.2.4 Carbone organique total

Les échantillons seront analysés le plus rapidement possible, ils seront conservés à 4°C pour un maximum de 48 heures. Ils seront acheminés au laboratoire d'environnement de l'École Polytechnique de Montréal.

3.0 METHODE D'ANALYSE DES NITRITES

La concentration en nitrites est déterminée par colorimétrie, conformément à la méthode standard 4500 (APHA et al., 1995). Deux spectrophotomètres ont été utilisés pour ces essais (Milton-Roy, spectronic 1201 et HACH DR-2000). La méthode utilisée est rapidement décrite dans les sections qui suivent.

3.1 TYPE D'ÉCHANTILLONS

La courbe utilisée est précise pour des échantillons dont la concentration se situe entre 0 et 1 mg NO₂-N/L. Les échantillons qui dépassent cette valeur devront donc être dilués.

3.2 METHODOLOGIE

1. Allumer le spectrophotomètre au minimum 10 minutes avant l'utilisation.
2. À l'aide d'un cylindre gradué, 25 ml d'échantillon (ou d'échantillon dilué) est versé dans un Erlenmeyer. On prépare également un échantillon blanc avec de l'eau distillée.
3. On ajoute 0,5 ml du réactif sulfanilamide (RÉACTIF 1) à chaque échantillon, on agite un peu et on attend DEUX minutes.
4. Ensuite on ajoute 0,5 ml du réactif NED (RÉACTIF 2) à chaque échantillon, on agite encore et on attend DIX minutes.
5. Ensuite on lit les échantillons sur le spectrophotomètre. (S'assurer de choisir la bonne courbe sur le spectrophotomètre).
6. Le spectrophotomètre nous donne le résultat en mg NO₂-N/L. Identifier le papier (date et heure) et les échantillons (blanc, éch.1...) en indiquant les dilutions effectuées. On devra multiplier le résultat obtenu par la dilution pour avoir la bonne valeur.

4.0 METHODE 1 D'ANALYSE DES NITRATES

La détermination de la concentration en nitrates est effectuée à l'aide du Tecator Fiastar, modèle 5010, par réduction au cadmium. Les nitrates sont réduits en nitrites par la colonne de cadmium. Les réactifs (acide sulfanilamide et N-1-(Naphthyle)-éthylènediamine dichlorhydrate) sont ajoutés automatiquement à l'échantillon réduit. L'échantillon prend une couleur mauve. L'intensité de la couleur est mesurée à une longueur d'onde de 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre, ce qui estime la concentration en nitrites. La concentration en nitrates équivaut à la concentration mesurée moins la concentration réelle de nitrites dans l'eau avant la réduction. Puisqu'il ne s'agit pas d'une méthode standard, la méthode d'analyse est décrite en détails dans les sections qui suivent.

4.1 TYPE D'ECHANTILLONS

Cette méthode fait référence à la méthode Tecator ASN 136-01/91 pour des échantillons d'une concentration de 0.05 @ 10 mg NO₃-N /L. La limite de détection de la méthode est de 0,025 mg NO₃-N /L.

4.2 MATERIEL

- Équipements Tecator :
 - Contrôleur (5032) et spectrophotomètre (FIAstar 5023),
 - Chemifold, type III et colonne de cadmium (RC02)
 - Échantillonneur (5027),
 - Analyseur : Pompes et injecteur (FIAstar 5010).
- Produits chimiques : (de qualité analytique)
 - Acide sulfurique (H₂SO₄)
 - Hydroxyde de sodium (NaOH)
 - Acide sulfanilamide (C₆H₈N₂O₂S)
 - N-1-(Naphthyle)-éthylènediamine dichlorhydrate (C₁₂H₁₄N₂*2HCl)
 - Acide chlorhydrique (HCl)
 - Nitrate de sodium (NaNO₃)
 - Chlorure d'ammonium (NH₄Cl)
 - Hydroxyde d'ammonium (NH₄OH)
 - Granules de cadmium. 0.2-2.0 mm (Cd)

4.3 METHODOLOGIE

4.3.1 Montage du Tecator

1. Faire le montage du système comme schématisé ci-dessous.

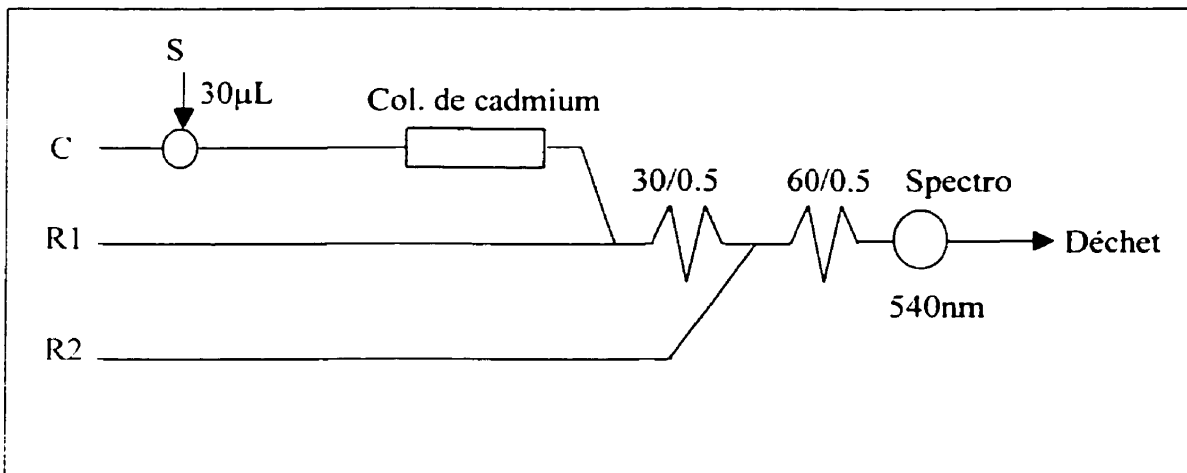


Figure A 01-4.1: Schéma du montage

Tableau A 01-4.1: Tubes de pompage

Tube	Code	Pompe	De	À
S	Noir/noir	1	Sortie S de l'injecteur	Bouteille de déchet
C1	Blanc/blanc	1	Bouteille C	2 ^e ouverture de l'injecteur à droite
R1	Orange/blanc	2	Bouteille R1	R2 sur le Chemifold
R2	Orange/blanc	2	Bouteille R2	R3 sur le Chemifold

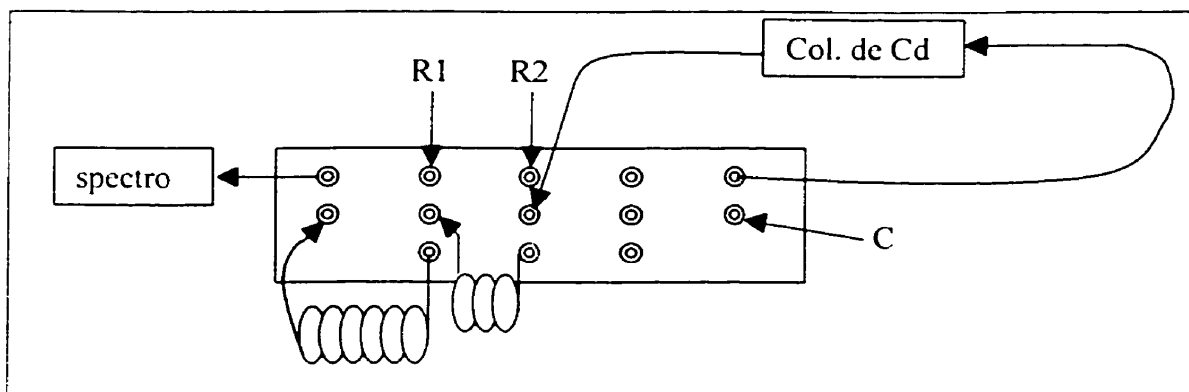


Figure A 01-4.2 : Schéma du Chemifold

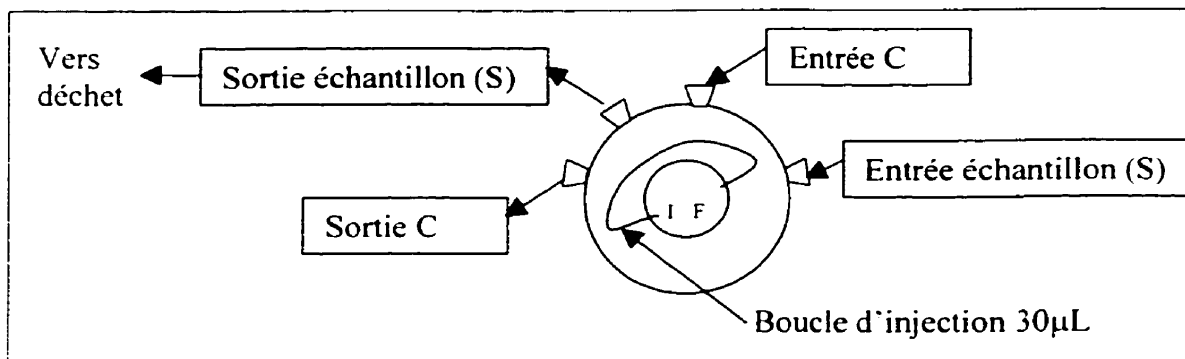


Figure A 01-4.3 : Schéma de l'injecteur

2. Lorsque tous les tuyaux sont en place, mettre les pompes en marche et pomper de l'eau (sans colonne de cadmium). Vérifier que les pompes assurent un débit continu, sinon resserrer la vis de la pompe. Injecter de l'eau. Il est préférable de laisser marcher les pompes pendant quelques heures (le temps de préparer les solutions).

4.3.2 Préparation des liquides

4.3.2.1 Préparation des réactifs

- C : 0.1 mole chlorure d'ammonium, pH 8.5

Dans une flûte de 1000mL, mettre 20mL de NH_4Cl -5 mol et compléter avec de l'eau distillée. Ajuster le pH à 8.5 avec du NH_4OH .

Peut être jeté dans l'évier.

- R1 : Réactif sulfanilamide

Ajouter lentement 26mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl) à 300mL d'eau distillée. Bien mélanger. Dissoudre 5g. de sulfanilamide, dans la solution. Diluer la solution pour atteindre 500mL avec de l'eau distillée. Dégazer.

Cette solution est stable pour plusieurs semaines. Conserver dans le réfrigérateur à 4°C.

- R2 : Réactif NED

Dissoudre 0.5g de NED (N-1-(Naphthyle) éthylènediamine dichlorhydrate) dans 500mL d'eau distillée. Mettre la solution dans une bouteille ambre (ne doit pas être laissée à la lumière). Dégazer.

Cette solution doit être préparée à chaque jour. Jeter dans le baril de récupération des produits dangereux.

4.3.2.2 Préparation des standards

1. *Eau de mer* : L'eau de mer étudiée a une salinité de 30ppm, ce qui équivaut à une concentration de 33.85g/L du composé de sel «instant océan». Pour une précision plus grande les standards seront préparés avec une salinité équivalente aux échantillons. Comme les échantillons seront dilués, on ajoutera à l'eau distillée utilisée pour la préparation des standards une quantité de sel «instant océan» équivalente à 33.85g/L divisé par le facteur de dilution. Dissoudre la quantité de sel «instant océan» dans $\pm$ 700mL d'eau distillée et compléter la solution avec de l'eau distillée jusqu'à un volume de 1000mL. Filtrer (tamis 45 μ m).
2. *Solution stock standard 1000mg NO₃-N/L (500mL)* : Cette solution se conserve et sera préparée pour plusieurs semaines (conservation à 4°C). Dissoudre 3,034g de nitrate de sodium (NaNO₃) dans 500mL d'eau distillée.
3. *Solution standard intermédiaire 50mg NO₃-N/L (100mL)* : Diluer 5mL de la solution stock standard 1000mg NO₃-N/L dans 100mL d'eau de mer artificielle, préparée en 1.
4. *Solutions standards de travail* : Dans une flûte de 100mL, verser le volume de solution standard intermédiaire mentionné dans le tableau suivant et compléter à 100mL avec l'eau de mer artificielle préparée en 1. On peut utiliser la même flûte sans rincer lorsque la concentration de NO₃ augmente.

Tableau A 01-4.2 Préparation des standards

Concentration nominale mg NO ₃ -N/L	Volume (ml) de solution standard intermédiaire à ajouter pour obtenir un volume de 100mL de solution standard de travail
0,5	1 ml
1,0	2 ml
3,0	6 ml
5,0	10 ml
7,5	15 ml
10,0	20 ml

5. Préparation d'un standard «pool»

Une solution standard «pool» est préparée pour une longue période de temps pour vérifier la précision des standards de travail. Cette solution sera lue comme un échantillon. Puisqu'on connaît sa concentration, cela permettra de s'assurer que les standards de travail sont bons. Pour préparer 2L d'un «pool» à 5mg/L, il suffit de diluer 10mL de la solution stock 1000mg/L dans 2000mL d'eau de mer artificielle filtrée (solution I). Cette solution sera conservée au congélateur dans des contenants séparés et sera utilisée à chaque nouvelle journée de travail.

4.3.2.4 Préparation des échantillons

Tous les échantillons doivent être filtrés sur membrane 45 µm. Les échantillons acidifiés n'auront pas besoin d'être tamponnés, si après dilution ils ont un pH supérieur ou égale à 4. On dilue les échantillons, afin de lire dans le milieu ou le ¾ de la fourchette de la méthode (entre 5 et 8 mg NO₂-N /L), ceci permet une meilleure précision.

Exemple de dilution : Si les échantillons sont dilués 1 dans 20, la préparation de 5 ml d'échantillon dilué contiendra donc 0.25 ml d'échantillon aqueux pour 4.75 ml d'eau distillée.

4.3.3 Montage de la colonne de cadmium

1. Mettre un bout d'ouate imbibé à une extrémité du tube.
2. Visser l'embout mâle.
3. Enlever toutes les bulles d'air en faisant passer du liquide (on prend le liquide dans lequel le cadmium trempe = solution carrier) à travers l'embout mâle.
4. Fermer l'ouverture à l'aide d'un parafilm.
5. Remplir de liquide à l'aide d'une pipette non graduée jusqu'à ce qu'il y ait une bulle de liquide au bout de la colonne.
6. Remplir la colonne de cadmium. Compacter par vibration en martelant sur la colonne de cadmium.
7. Mettre un autre bout d'ouate imbibé et fermer la colonne avec l'embout mâle.
8. Déposer la colonne sur le «Chemifold III».
9. Faire passer toutes les solutions dans les tuyaux avant d'installer la colonne (fonctions PUMP1 et PUMP2). S'assurer qu'il n'y a plus d'air dans les boucles. Faire descendre l'aiguille d'injection dans l'eau et appuyer sur INJ. Vérifier qu'il n'y a pas de bulle dans la cupule du spectrophotomètre.
10. Lorsque l'injecteur a terminé l'injection, laisser marcher les pompes et dévisser la rallonge sur le «Chemifold». Laisser sortir le liquide par le «Chemifold» pour être certain qu'aucune bulle d'air s'y coïncera. Mettre un doigt pour boucher l'embout femelle de la colonne de cadmium et enlever le parafilm. Visser la colonne dans le Chemifold. Ensuite, visser la conduite de rallonge à l'embout femelle. Vérifier s'il n'y a pas de fuite.
11. Faire passer le standard le plus élevé pour activer la colonne de cadmium. Voir mise en marche du système.

Note : Le cadmium est très TOXIQUE. Ramasser toutes les granules qui seraient tombées et les remettre en solution.

4.3.4 Mise en marche du système

1. Sur l'ordinateur - dans le logiciel Tecator :

- Choisir «change method directory», touche «F10» et ensuite «nitrates».
- Choisir «create method», puis «edit method». Choisir la méthode «0.05 @ 10».
- Choisir «1-Calibration/Evaluation» et ensuite «Standards». Vérifier si les concentrations des standards sont correctes (voir Tableau A 01-4.3). Par exemple, pour ajouter le standard 7.5mg/L, il faudra effacer le standard 10, puis ajouter ces deux standards (7.5mg/L et 10mg/L). Lorsque cette opération est terminée, on accepte en pesant sur «F10».

Tableau A 01-4.3 : Numérotation et concentration des standards de travail

Numérotation	Concentration mg/L
1	0.5
2	1.0
3	3.0
4	5.0
5	7.5
6	10.0

- Choisir «2-Check sample/sample ID», pour définir qu'on veut deux injections.
- Choisir «4-Report». On mentionne ici le répertoire de travail dans «data directory». Choisir «user selected». Ensuite on accepte et on retourne au menu principal avec la touche «F3».
- Ouvrir la méthode «nitrates», «0.05 @ 10mg/L» et accepter les paramètres «F10».
- Le tableau «Sample label» apparaît. Les lectures seront identifiées dans l'ordre suivant: Standard 10 (pour activer la colonne de cadmium), Complete calibration «F4», Recalibration «F3» et Pool, puis les échantillons dans l'ordre des lectures (4 échantillons, recalibration, pool, 4 échantillons...). Identifier le facteur de dilution. Accepter «F10».

Il est recommandé de recalibrer régulièrement environ à toutes les dix lectures (5 échantillons en duplicata = 4 échantillons + le pool).

- Le logiciel demande «enter batch ID». Entrer le titre de la feuille de travail.
- le logiciel demande «enter data file Nantes». Le nom du fichier sera noté comme suit ; N980803, où N = nitrates et 980803 = date. Si jamais un autre groupe est analysé ce même jour, on le nommera N980803A.

2. Vérifier s'il n'y a pas de bulle en renversant la cuvette du spectrophotomètre.

3. Entrer sur le contrôleur :
- la longueur d'onde ; $\lambda = 540\text{nm}$
 - le gain = 1.0
 - la ligne de base = 0.02

Note : Il faut appuyer sur «ENTER» après avoir écrit chaque donnée. Pour la ligne de base il suffit d'entrer seulement le chiffre et de peser sur «ENTER», tandis que pour le gain et la longueur d'onde on pèse sur la touche correspondante avant d'entrer le chiffre.

Le logiciel cherche la ligne de base. on l'accepte si elle est > 0 .

4. Activation de la colonne de cadmium :

- Positionner l'aiguille dans le premier échantillon (standard 10).
- Vérifier que le liquide passe la boucle d'injection.
- Peser sur «F2» au clavier pour injecter et vérifier sur le contrôleur du spectrophotomètre si la valeur maximale ne dépasse pas le gain. Si elle dépasse, diminuer le gain et recommencer cette étape.

5. Calibration et lecture des échantillons

- Lorsque la calibration est terminée, vérifier et accepter ou faire relire un standard.
- Placer les échantillons et les solutions de recalibration à la suite des solutions standards.

4.3.5 Démontage du système

1. Vérifier les résultats obtenus.
2. Sortir du logiciel et fermer l'ordinateur.
3. Dévisser la colonne de cadmium. Le cadmium est vidé dans le contenant de cadmium à réactiver.
4. Mettre tous les tubes dans l'eau et faire rincer pendant environ 5 minutes. Éteindre l'échantillonneur et injecter de l'eau, pendant ce temps rincer la base de l'injecteur.
5. Sortir tous les tubes de l'eau et laisser aspirer de l'air jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau dans les tubes.
6. Arrêter les pompes et desserrer les tubes. Éteindre tous les appareils.
7. Jeter les solutions standards, le C1 et les échantillons d'eau salée dans l'évier. Conserver le R1 au réfrigérateur. Jeter le R2 dans le baril de produits dangereux.

5.0 METHODE 2 D'ANALYSE DES NITRATES

La méthode utilisant le Tecator demande beaucoup de temps de préparation et ne permet pas de faire un suivi journalier de la concentration en nitrates. L'essai NitraVer V de HACH nous permet donc d'obtenir une valeur, (moins précise que celle obtenue avec le Tecator, mais dans la bonne échelle de grandeur) qui permet la prise de décision pour l'opération de la filière. On ajoute à 25 ml d'échantillon d'eau dilué le réactif NitraVer V de HACH, on agite pendant 1 minute et on attend exactement 5 minutes. Le réactif contient du cadmium qui réduit les nitrates en nitrites. L'échantillon est ensuite lu par spectrophotométrie (HACH DR-2000). La courbe utilisée est calibrée pour des concentrations se situant entre 0 et 30 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$. Les échantillons doivent donc être dilués avant l'ajout du réactif.

6.0 METHODE D'ANALYSE DE L'AZOTE TOTAL KJELDAHL

Les analyses pour la détermination des concentrations de NTK sont effectuées au laboratoire d'eaux usées de l'École Polytechnique. La méthode standard 4500Norg-C est utilisée pour la détermination de l'azote total Kjeldahl (NTK) (APHA et al., 1995). L'échantillon est chauffé en présence d'acide sulfurique à 380°C sur un bloc de digestion BÜCHI 430 pendant environ 2h30. Cette procédure convertit les composés azotés d'origine biologique comme les acides aminés, les protéines et peptides, en composé ammoniacal « $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ». Le résidu de digestion ainsi obtenu est ensuite traité avec une solution alcaline concentrée (NaOH-thiosulfate), puis placé sur un banc de distillation automatique BUCHI 323. Les vapeurs d'ammoniaque sont recueillies dans une solution d'acide borique pour former du borate d'ammonium. On dose ensuite l'ion ammonium avec du H_2SO_4 0,02N.

7.0 METHODE D'ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL

Les analyses pour la détermination des concentrations en COT sont effectuées au laboratoire d'eaux usées de l'École Polytechnique. La méthode standard 5310C est utilisée pour la détermination du carbone organique total (APHA et al., 1995). La matière organique est oxydée en CO_2 par une solution de persulfate de potassium en présence de rayons ultraviolets. Puis le CO_2 formé est envoyé, à l'aide d'un flux d'oxygène gazeux, dans un détecteur infrarouge réglé pour ne détecter que le CO_2 . Un sel de mercure est ajouté au persulfate pour contrer la présence excessive d'ions chlorures dans les échantillons. L'appareillage utilisé est un analyseur de carbone DOHRMAN DC-180 doté d'un détecteur infrarouge FUJI 3300.

8.0 REFERENCES

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) . (1995) . Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. Baltimore, Mariland.

Tecator. (1992-03-16). Application Note ASN 136-01/91 - Determination of Nitrate Nitrogen by Flow Injection Analysis According to EPA Method 353.2, Range 0.05 @ 10 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$. Perstorp analytical company, Höganäs, Sweden.

Vasseur, C. (1993). Résumé du manuel d'utilisation du Tecator Fiastar. Biodôme de Montréal. Québec.

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)

SECTION 2 : PROTOCOLE IS MScA 02 - TEST DE DÉNITRIFICATION AVEC OU SANS AJOUT D'AZOTE AMMONIACAL

PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Auteur : Isabel Sauvé	Date : 99-07-20
Vérifié par : Yves Comeau	Protocole No IS MScA 02
Titre : Test de dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal. (dénitrification à l'aide des cubes de médium colonisés provenant du réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal) Mots clés : nitrates, ammoniac, eau de mer, dénitrification	

TABLE DES MATIERES

1.0 OBJECTIF	105
2.0 HYPOTHÈSE	105
3.0 ÉQUIPEMENTS	105
4.0 MÉTHODE	106
4.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MEDIUM ET DE L'EAU AU BIODÔME	106
4.2 PRÉPARATION DE L'ESSAI.....	107
4.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI.....	107
4.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES NITRATES	108
5.0 EXEMPLES DE CALCUL	108
5.1 QUANTITÉ DE METHANOL À AJOUTER.....	108
5.2 QUANTITÉ D'AZOTE AMMONIACAL À AJOUTER	109
6.0 RÉFÉRENCES	110

1.0 OBJECTIF

L'objectif de ce test d'activité en laboratoire est de vérifier si l'absence d'azote ammoniacal dans l'eau de mer à dénitrifier limite le taux de dénitrification. L'eau de mer du Biodôme de Montréal contient très peu d'azote ammoniacal.

2.0 HYPOTHESE

L'azote ammoniacal étant un composé moins oxydé que les nitrates, il est plus facile pour les bactéries de l'utiliser. Il serait donc possible que les bactéries prolifèrent plus rapidement et que le taux de dénitrification observé soit plus élevé.

3.0 EQUIPEMENTS

Le montage est préparé la veille de l'essai. La figure A 02-3.1 illustre le montage utilisé. Les réacteurs expérimentaux correspondent à 8 Erlenmeyers de 500 ml. qui seront scellés à l'aide de bouchons de plastique. Un barreau magnétique permettra le mélange du liquide à l'intérieur de chacun des petits réacteurs (Erlenmeyers). Des ballons seront gonflés avec de l'azote gazeux et attachés à une aiguille. Cette aiguille sera plantée à travers un septum dans le bouchon pour conserver en tout temps les réacteurs à la pression atmosphérique. Un tube passera par le bouchon et permettra la prise d'échantillon. On utilisera des seringues de 10 ml pour l'échantillonnage.

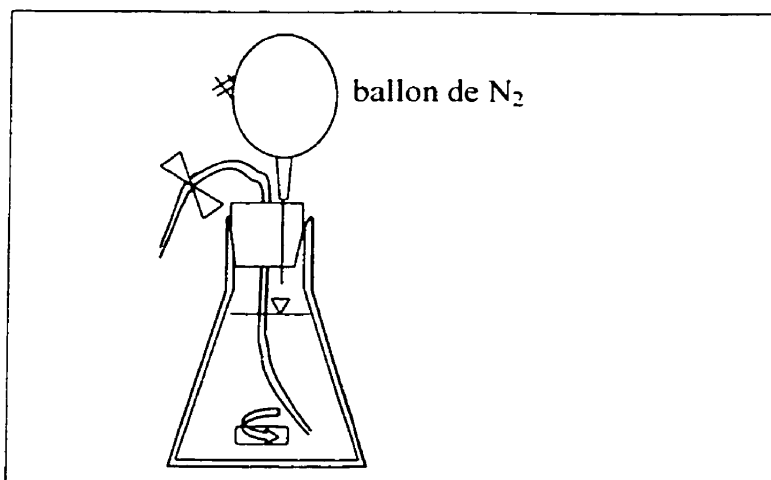


Figure A 02-3.1 Schéma du montage expérimental

4.0 METHODE

4.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MEDIUM ET DE L'EAU AU BIODOME

Au Biodôme de Montréal, le médium est échantillonné à même le réacteur de dénitrification (réacteur 2). Le médium est échantillonné à partir du robinet placé sur le retour de la circulation au bas du réacteur 2 (voir figure A 02-4.1). La vanne de retour doit d'abord être fermée, puis le robinet est ouvert. L'eau qui s'en écoule provient directement du réacteur entre les deux grilles et entraîne avec elle des cubes de médium. Les cubes de médium sont comptés et placés à la cuillère dans 8 bouteilles différentes (210 cubes de médium par bouteilles). On emplit immédiatement les bouteilles d'eau de mer pour s'assurer que la biomasse ne se dessèche pas.

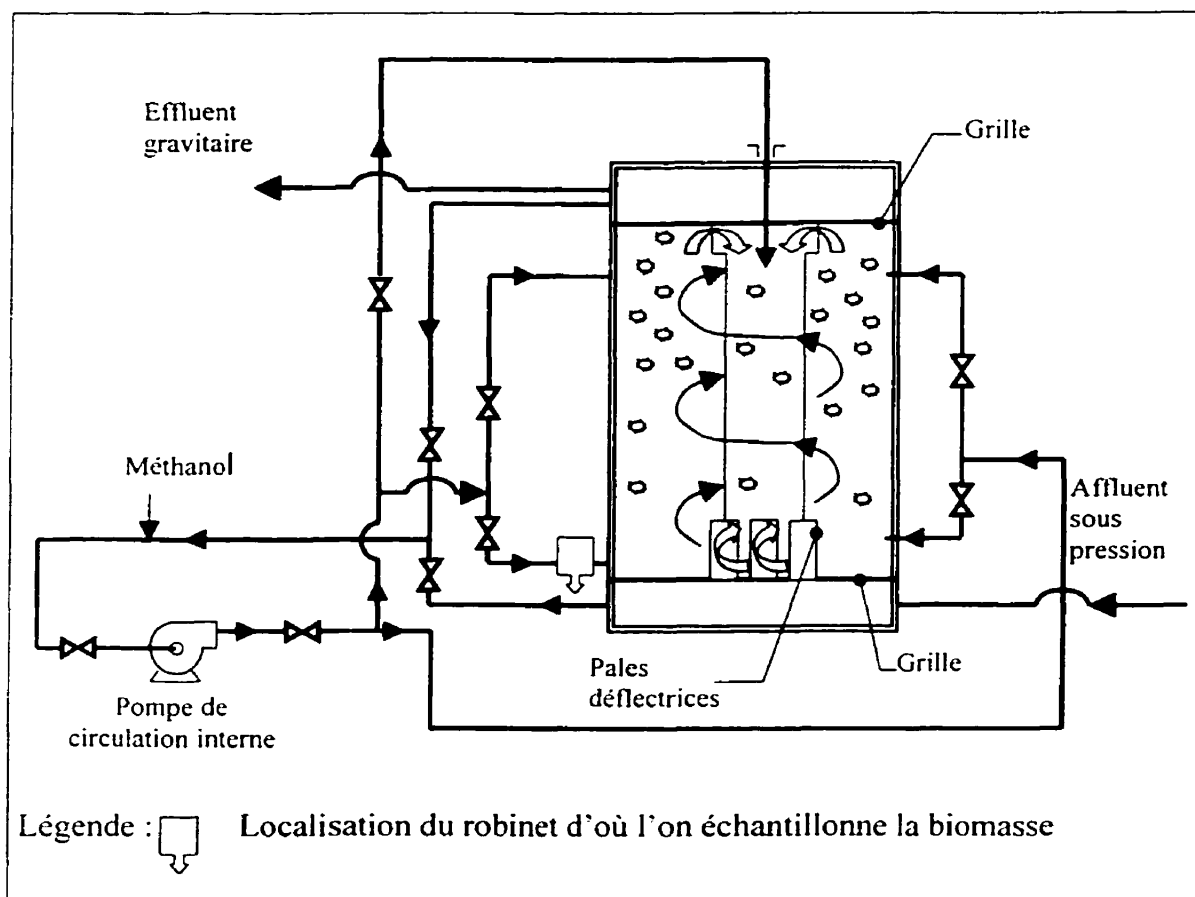


Figure A 02-4.1: Localisation du robinet d'échantillonnage du médium sur le réacteur 2

4.2 PREPARATION DE L'ESSAI

Arrivé au laboratoire, les cubes de médium sont versés dans un entonnoir pour enlever l'excédent d'eau, puis mis à la cuillère dans chacun des réacteurs expérimentaux (Erlenmeyers). Un volume égal d'eau de mer (400 ml) est rapidement versé dans chacun des réacteurs. Cette eau de mer avait été échantillonnée à la sortie des filtres à sable du Biodôme dans un contenant de 4 L. On fait ensuite buller de l'azote gazeux dans les réacteurs pour enlever l'oxygène dissous.

Quatre réacteurs sur huit recevront de l'azote ammoniacal. Un exemple de calcul de la quantité à ajouter d'azote ammoniacal est présenté au chapitre 5.2 de ce protocole. Puisque la quantité à ajouter est très faible, il est nécessaire de dissoudre le NH_4Cl en utilisant l'eau qui est déjà dans le réacteur (on prend une pipette, on retire un peu d'eau du réacteur, on la verse dans la coupole de pesée et on verse le liquide dans le réacteur). Ainsi on s'assure de ne perdre aucun grain de la quantité pesée. Un échantillon au temps zéro est pris et ensuite du méthanol est ajouté dans chacun des réacteurs. Un exemple de calcul de la quantité de méthanol à ajouter est présenté au chapitre 5.1 de ce protocole. Les bouchons sont fermés et les plaques magnétiques pour le brassage mises en marche.

4.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI

À intervalle régulier des échantillons sont prélevés (à tous les 15 à 30 minutes tout dépendant de la rapidité de la réaction). Les seringues sont d'abord placées à l'embout du tube et lorsque le moment de la prise d'échantillon vient, on remplit tout simplement les seringues en ouvrant le serre-tube. On remplit toutes les seringues, puis on les débranche une à une et on verse le liquide dans les éprouvettes qui serviront à l'analyse. Puis les tubes sont vidés du liquide qui y est resté en insufflant de l'azote gazeux par l'extrémité du tube. Les échantillons sont ensuite filtrés sur tamis 45 μm et sont déposés à 4°C. Pour améliorer la filtration s'il y a beaucoup de matières en suspension les échantillons seront centrifugés avant d'être filtrés.

4.4 PROCEDURE D'ANALYSE DES NITRATES

Les échantillons seront analysés au plus tard 48 heures après le prélèvement.

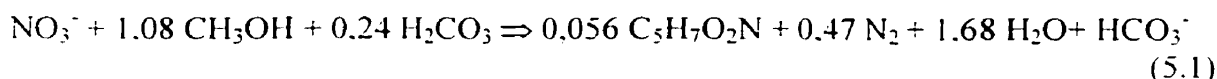
La méthode QuickChem #10-107-04-1-0 de Lachat Instruments (Lachat, 1993) est utilisée pour estimer la concentration en nitrates présents dans l'eau. Cette méthode est semblable à la méthode standard 4500-NO₃-F (APHA et al., 1995).

Les ions nitrates présents dans l'échantillon sont quantitativement réduits en nitrites par passage dans une colonne de cadmium, en milieu basique. Les nitrites (nitrates réduits plus les nitrites déjà présents dans l'échantillon) sont ensuite traités avec de la sulfanilamide suivie par N-(1-naphthyl)éthylènediamine dihydrochlorure. Il en résulte un complexe de couleur magenta qui est lu à 520 nm sur un analyseur automatique Quickchem AE.

5.0 EXEMPLES DE CALCUL

5.1 QUANTITE DE METHANOL A AJOUTER

Selon l'équation générale suivante :



On calcule qu'il est nécessaire d'ajouter 0,00624 ml MeOH dilué à 50% par mg NO₃-N à dénitrifier présent. Les besoins de croissance de la biomasse (C₅H₇O₂N) et la dilution du méthanol sont pris en compte. Cette valeur est bonne pour une eau préalablement désoxygénée.

Voici la démonstration du calcul de cette valeur :

$$\begin{aligned} V_{\text{MeOH}} &= \frac{1.08 \text{ mol MeOH}}{1 \text{ mol NO}_3^-} \times \frac{32 \text{ g MeOH}}{\text{mol MeOH}} \times \frac{1 \text{ mol NO}_3\text{-N}}{14 \text{ g NO}_3\text{-N}} \times \frac{1 \text{ ml MeOH}}{0.7914 \text{ g MeOH}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 2 \\ &= \frac{0.00624 \text{ ml MeOH dilué à 50\%}}{\text{mg NO}_3\text{-N}} \end{aligned}$$

On utilise donc la formule suivante pour calculer la quantité de méthanol dilué à 50% à ajouter :

$$V_{\text{MeOH (50\%)}} = (0,00624 \times C_{\text{NO}_3\text{-N}}) \times \text{Volume d'eau} \quad (5.2)$$

où : $V_{\text{MeOH (50\%)}}$ = Volume de méthanol (dilué à 50%) total à ajouter dans chacun des Erlenmeyers (ml)

$C_{\text{NO}_3\text{-N}}$ = Concentration en nitrates de l'eau utilisée pour l'essai (mg N/L)

Exemple :

Si un volume d'eau de 400 ml est ajouté et que cette eau a une concentration de 160 mg N/L :

$$\begin{aligned} V_{\text{MeOH (50\%)}} &= (0,0062 \times C_{\text{NO}_3\text{-N}}) \times \text{Volume d'eau} \\ &= 0,0062 \text{ ml MeOH /mg NO}_3\text{-N} \times 160 \text{ mg N/L} \times 0,4\text{L} \end{aligned}$$

Il faudra donc ajouter 0,4 ml de méthanol dilué à 50% volumique.

5.2 QUANTITE D'AZOTE AMMONIACAL A AJOUTER

Selon l'équation 5-1, on observe que les nitrates sont la seule source d'azote pour les bactéries ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$). Cependant, si on ajoute de l'azote ammoniacal, cette source sera utilisée en premier. Ainsi pour 1,08 mole de méthanol (CH_3OH), il y a 0,056 mole de biomasse formée, laquelle contient 0,056 mole d'azote. On peut donc exprimer les besoins en azote de la biomasse par rapport au méthanol sous forme massique comme suit :

$$0,056 \text{ mole N} = 0,8 \text{ g NH}_4\text{-N} = 3 \text{ g NH}_4\text{Cl pour } 1,08 \text{ mole CH}_3\text{OH} = 34,6 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

On ajoute donc 3g de NH_4Cl pour 34,6 g de méthanol ajouté. Le méthanol étant dilué à 50%, la quantité à ajouter calculée à l'aide de la formule 5.2, doit être divisée par deux. Ensuite ce volume est transformé en g en multipliant par la masse volumique du méthanol (0,7914 g / ml). La masse d'azote ammoniacal est obtenue par une règle de trois à partir de la masse de méthanol.

Exemple de calcul :

Si 0.4 ml de méthanol dilué à 50% doit être ajouté, conformément à la formule 5.2 :

N =

$$0.4 \text{ ml CH}_3\text{OH } 50\% \times 50/100 \times 0,7914 \text{ g CH}_3\text{OH /ml} \times 3 \text{ g NH}_4\text{Cl} / 34.6 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

Il faudra donc ajouter 0.014 g de NH₄Cl.

Cette quantité quoique très faible, correspond au rapport maximal d'azote ammoniacal qu'on devrait ajouter dans la filière de dénitrification, car les nitrates peuvent servir pour la synthèse de l'azote organique et que le méthanol n'est jamais complètement consommé. Dans le cadre de cet essai, la quantité totale de NH₄Cl calculée comme l'exemple ci-dessus a été ajoutée.

6.0 REFERENCES

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) . (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. Baltimore, Mariland.

Lachat Instruments. (1993-11-08). Nitrate/Nitrite, Nitrite in Surface Water, Wastewater, 0.01 to 10.0 mg N/L as NO₃⁻ or NO₂⁻ . Lachat Instruments, Milwaukee, WI.

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)

SECTION 3 : PROTOCOLE IS MScA 03 - ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR DE DÉNITRIFICATION DU BIODÔME DE MONTRÉAL

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Auteur : Isabel Sauvé	Date : 99-09-28
Vérifié par : Yves Comeau Denis Bouchard	Protocole No IS MScA 03
Titre : Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal.	
Mots clés : MVES, biomasse, médium	

TABLE DES MATIÈRES

1.0 OBJECTIFS	112
2.0 DÉFINITIONS	113
3.0 MÉTHODE	114
3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU DE MER	114
3.2 MASSE MOYENNE DES MATIÈRES EN SUSPENSION PAR CUBE DE MÉDIUM	114
3.3 ESTIMATION DU RAPPORT MVES/MES	115
3.4 ESTIMATION DU NOMBRE DE CUBES DE MÉDIUM DANS LE RÉACTEUR	116
3.5 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR	117

1.0 OBJECTIFS

L'objectif de cet essai est d'estimer la quantité de biomasse présente dans le réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal (réacteur 2). Cette estimation sera effectuée à partir des cubes de médium colonisés du réacteur.

La connaissance de la quantité de matières volatiles (MVES) présentes dans un réacteur permet la comparaison des résultats obtenus lors de tests d'activité en laboratoire avec la performance réelle du réacteur. Également, ceci permet la comparaison de nos données avec la littérature. Par contre, la masse de MVES dans un réacteur n'est pas constante. Cet essai ne permet donc la comparaison que pour une courte période de temps (exemple après un nettoyage, la masse de MVES dans le réacteur est beaucoup plus petite qu'avant).

2.0 DÉFINITIONS

Il convient de définir ce que sont les matières en suspension (MES) et les matières volatiles en suspension (MVES). Les matières en suspension sont composées de matières inertes (sels intracellulaires et intercellulaires et précipités adsorbés sur la biomasse) et de matières volatiles (matières organiques non dissoutes). Par définition, les MES sont les matières recueillies, après séchage à 103°C, sur un filtre ayant une porosité d'environ 1.2 μm (filtres de fibre de verre dont la porosité varie entre 1.0 et 1.5 μm , car les ouvertures ne sont pas régulières). Les MVES sont par définition les matières qui se sont volatilisées lors du passage à 550°C, les matières inertes demeurant sur le filtre. Il est possible qu'une faible partie des sels soit perdue lors de la calcination à 550°C, par décomposition thermique ou par volatilisation. Ceci les ferait entrer dans la masse de matières volatiles (interférence). Cependant, il est habituellement admis que les matières volatiles représentent la biomasse (matières organiques seulement). Le rapport MVES/MES se situe habituellement entre 60 et 80% en eaux usées.

Dans notre cas, les cubes de médium ne peuvent pas être calcinés à 550°C, car ils se dégraderaient. Il a donc été décidé de déterminer la masse des MES présentes sur les cubes de médium après séchage à 103°C seulement. Puisqu'il n'est pas possible de filtrer les matières attachées sur le médium (ce qui permet d'enlever la portion des sels dissous), la portion de sels sera estimée et soustraite par après. Afin de déterminer le rapport MVES/MES, une partie de la biomasse sera détachée par brassage vigoureux des cubes de médium et l'essai standard pourra être effectué sur cette portion du liquide.

3.0 MÉTHODE

3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU DE MER

L'échantillonnage des cubes de médium au Biodôme se fera tel que décrit au chapitre 4.1 du protocole IS MScA 02. On prendra soin de choisir des cubes de médium intacts (non désagregés). Pour cet essai environ 120 cubes seront échantillonnés dans le réacteur et placés dans une seule bouteille. Les cubes seront maintenus humides avec de l'eau de mer jusqu'à ce que la pesée humide soit effectuée pour éviter que le rapport sel/eau ne soit faussé. Un volume d'environ 500 ml de cubes humides sera également échantillonné pour les essais de compression et de comptage des cubes de médium.

3.2 MASSE MOYENNE DES MATIÈRES EN SUSPENSION PAR CUBE DE MÉDIUM

Diverses pesées seront effectuées sur le médium. On souhaite extraire l'information concernant la masse moyenne de MES présentes sur les cubes de médium du réacteur.

Étapes des mesures :

Composition moyenne d'un cube de médium

A	Matières en suspension (mg MES/cube)
B	Cube (mg /cube)
C	Eau (mg eau/cube)
D	Sels (mg sels/cube)

1) B = Masse moyenne des cubes secs

Cette mesure est obtenue par la moyenne de la masse de 50 cubes de médium propres et déshydratés à 104°C. Cette mesure sera prise 5 fois avec 50 cubes différents à chaque fois.

2) C = Masse de l'eau

Les mesures 2) sont prises 5 fois sur 40 cubes de médium (donc 200 cubes en tout) provenant du réacteur. Les cubes sont préalablement essorés dans une passoire.

2.1) $A+B+C+D$ = Cubes humides avec biomasse

2.2) On assèche les cubes à 104°C , puis on pèse les cubes = $A+B+D$

La masse de l'eau C est obtenue par la soustraction des mesures 2.1) et 2.2).

3) D = Masse des sels

Un échantillon d'environ 25 ml d'eau de mer (cette mesure est également répétée 5x) est filtré sur tamis $45\mu\text{m}$ pour s'assurer de l'absence de biomasse.

Composition d'un échantillon d'eau de mer

E	Eau
F	Sels

3.1) L'échantillon est ensuite pesé. La mesure obtenue correspond à $E+F$.

3.2) Ensuite l'échantillon est asséché à 104°C . L'échantillon est à nouveau pesé, on obtient F.

La soustraction des mesures 3.1) et 3.2) permet d'obtenir E. Le rapport $F/E = D/C$. Puisqu'on connaît F, E et C, il est possible d'obtenir D par calcul.

4) A = Masse des matières en suspension (MES)

Obtenue par calcul : Mesure 2.1) - ($B+C+D$)

3.3 ESTIMATION DU RAPPORT MVES/MES

De la biomasse sera détachée d'autres cubes de médium par brassage pour obtenir le rapport MVES/MES.

- 1) Peser (m_1) 4 filtres $1.2\mu\text{m}$ (filtres WHATMAN 934-AH en fibre de verre, dont la porosité varie entre 1.0 et $1.5\mu\text{m}$) et leurs capsules d'aluminium numérotées (les filtres et les capsules ont été maintenus au dessiccateur après les avoir passé à 550°C , il faut les déplacer avec des pinces et effectuer les pesées sur une balance ayant une précision de 0.0001g).

- 2) Des échantillons bien mélangés et représentatifs (jusqu'au colmatage des filtres) sont filtrés (filtres de fibre de verre WHATMAN). Les filtres sont déposés dans leurs capsules respectives et sont placés à l'étuve à 104°C. Le séchage est d'une durée minimale de 1 heure.
- 3) Les capsules sont refroidies au dessiccateur et pesées (m_2).
- 4) Les capsules sont ensuite déposées au four à 550°C pendant au moins 20 minutes. Elles sont ensuite refroidies au dessiccateur et pesées (m_3).
- 5) Par calculs on obtient :
 - 5.1) Masse des MES recueillies sur chaque filtre : $m_2 - m_1$ (g)
 - 5.2) Masse des MVES recueillies sur chaque filtre : $m_2 - m_3$ (g)
 - 5.3) Rapport MVES/ MES pour chaque échantillon : Masse obtenue en 5.2 divisé par celle obtenue en 5.1.

La moyenne des rapports obtenus sur les 4 échantillons est effectuée. On utilisera cette valeur moyenne pour estimer la masse de MVES dans le réacteur.

3.4 ESTIMATION DU NOMBRE DE CUBES DE MÉDIUM DANS LE RÉACTEUR

1) V_R = Volume de médium dans le réacteur

Le réacteur est arrêté et vidé de son eau. On mesure ensuite le volume occupé par le médium qui s'est déposé au fond.

2) N_R = Nombre de cubes dans le réacteur

Estimation du nombre de cubes par unité de volume en laboratoire :

Les cubes contenus dans un volume de 500mL (V_1) sont comptés (N_1).

Ensuite un poids, correspondant à la force de compression exercée sur les cubes au fond du réacteur, est exercé sur les 500mL de cubes. Ce poids est égal à :

$$W = H \times S \times 1000\text{L/m}^3 \times 0,95 \times 1\text{g/L}$$

où H = Hauteur des cubes de médium dans le réacteur (m)

S = Aire du bécher dans lequel l'essai est effectué (m^2)

0,95 = porosité des cubes

1 g/L = masse volumique de l'eau

Le poids est uniformément réparti sur la surface S du bécher en utilisant une moustiquaire entre le poids et la surface des cubes. On note le nouveau volume des cubes (V_2).

La moyenne (V) des volumes (V_1 et V_2) est calculée. Le nombre moyen de cubes par unité de volume est obtenu par $N_{\text{moy}} = N_1/V$.

Le nombre de cubes dans le réacteur est obtenu par : $N_R = N_{\text{moy}} \times V_R$

3.5 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR

M = Quantité de matières en suspension dans le réacteur

La quantité de biomasse (MVES) présente dans le réacteur peut donc être estimée en multipliant le nombre de cubes dans le réacteur avec la masse moyenne de biomasse par cube.

$$M = N_R \times A_v = \text{mg MVES}$$

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)

SECTION 4 : PROTOCOLE IS MSCA 04 - ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR DE DÉSOXYGÉNATION DU BIODÔME DE MONTRÉAL

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL		
Auteur :	Isabel Sauvé	Date : 99-09-30
Vérifié par :	Yves Comeau Denis Bouchard	Protocole No IS MScA 04
Titre : Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal		
Mots clés : MVES, biomasse, médium		

TABLE DES MATIÈRES

1.0 OBJECTIFS	119
2.0 DÉFINITIONS	120
3.0 MÉTHODES.....	120
3.1 ÉCHANTILLONNAGE DES BIOBILLES ET DE L'EAU DE MER	120
3.2 MASSE MOYENNE DE MATIÈRES EN SUSPENSION PAR BIOBILLE.....	120
3.3 ESTIMATION DES MES DANS L'EAU DE TREMPAGE ET DU RAPPORT MVES/MES.....	121
3.4 ESTIMATION DU NOMBRE DE BIOBILLES DANS LE RÉACTEUR	123
3.5 ESTIMATION DE LA QUANTITE DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR	123

1.0 OBJECTIFS

L'objectif de cet essai est d'estimer la quantité de biomasse présente dans le réacteur de désoxygénation (réacteur 1) du Biodôme de Montréal. Cette estimation sera effectuée à partir des biobilles colonisées du réacteur 1.

La connaissance de la quantité de matières volatiles (MVES) présentes dans un réacteur permet la comparaison des résultats obtenus lors de tests d'activité en laboratoire avec la performance réelle du réacteur. Également, ceci permet la comparaison de nos données avec la littérature. Par contre, la masse de MVES dans un réacteur n'est pas constante. Cet essai ne permet donc la comparaison que pour une courte période de temps (exemple après un nettoyage, la masse de MVES dans le réacteur est beaucoup plus petite qu'avant).

2.0 DÉFINITIONS

Les matières en suspension et les matières volatiles en suspension sont définies au chapitre 2.0 du protocole IS MScA 03.

Dans ce cas-ci, les biobilles ne peuvent pas être calcinées à 550°C, car elles se dégraderaient. Il a donc été décidé de déterminer la masse des MES présentes sur les biobilles après séchage à 103°C. Puisqu'il n'est pas possible de filtrer les matières attachées sur le médium (ce qui permet d'enlever la portion des sels dissous), la portion de sels sera estimée et soustraite par après. Le rapport MVES/MES sera déterminé à partir de l'eau de trempage des biobilles dans laquelle une partie de la biomasse se détachera. L'essai standard sera effectué sur cette portion du liquide.

3.0 MÉTHODES

3.1 ÉCHANTILLONNAGE DES BIOBILLES ET DE L'EAU DE MER

Au Biodôme de Montréal, le médium sera échantillonné à même le réacteur de désoxygénation. Les biobilles seront prises environ au milieu du réacteur, au moment d'un nettoyage de ce réacteur (on videra une partie du réacteur). Les biobilles seront conservés dans une chaudière d'eau de mer pour éviter que le rapport sels/eau ne soit faussé. L'eau de mer proviendra de la sortie des filtres à sable. Pour cet essai un minimum de 6 biobilles doivent être échantillonnées et plus si la quantité de biomasse sur celles-ci semble hétérogène.

3.2 MASSE MOYENNE DE MATIÈRES EN SUSPENSION PAR BIOBILLE

Diverses pesées seront effectuées sur le médium. On souhaite extraire l'information concernant la masse moyenne de MES sur les biobilles du réacteur.

Composition moyenne d'une biobille

A	Matières en suspension (mg MES/biob.)
B	Biobille (mg /biobille)
C	Eau (mg eau /biobille)
D	Sels (mg sels /biobille)

Étapes des mesures :

1) B = Masse moyenne des biobilles sèches

Cette mesure est obtenue par la moyenne de la masse de 10 biobilles propres et déshydratés à 104°C.

2) C = Masse de l'eau

Les mesures 2) sont répétées sur un minimum de 5 biobilles différentes provenant du réacteur.

2.1) $A+B+C+D$ = Biobille humide avec biomasse

2.2) On assèche les biobilles à 104°C, puis on pèse les biobilles = $A+B+D$

La masse de l'eau C est obtenue par la soustraction des mesures 2.1) et 2.2).

3) D = Masse des sels

Cette mesure sera effectuée sur 5 échantillons d'eau de mer dans le cadre des essais du protocole IS MScA 03. On obtiendra le rapport de la masse des sels sur celle de l'eau. Ce rapport est équivalent au rapport D/C .

Puisqu'on connaît C, il est possible d'obtenir D par une règle de trois.

4) A = Masse des matières en suspension attachées (MES)

Obtenu par calcul : Mesure 2.1) - (B+C+D)

3.3 ESTIMATION DES MES DANS L'EAU DE TREMPAGE ET DU RAPPORT MVES/MES

La biomasse qui se détachera des biobilles dans l'eau de trempage sera utilisée pour déterminer le rapport MVES/MES et pour répartir la masse des MES perdues sur la masse moyenne de MES mesurées sur les biobilles.

1) Mesurer le volume total d'eau de trempage à l'aide d'un cylindre gradué (V_1).

- 2) Peser (m_1) 6 filtres 1,2 μm (filtres WHATMAN 934-AH en fibre de verre, dont la porosité varie entre 1,0 et 1,5 μm) et leurs capsules d'aluminium numérotées (les filtres et les capsules ont été maintenus au dessiccateur après les avoir passé à 550°C, il faut les déplacer avec des pinces et effectuer les pesées sur une balance ayant une précision de 0,0001g).
- 3) Des échantillons bien mélangés et représentatifs (environ 20 ml) sont filtrés (filtres de fibre de verre WHATMAN). La quantité exacte de liquide filtré est notée (V_f). Les filtres sont déposés dans leurs capsules respectives et sont placés à l'étuve à 104°C. Le séchage est d'une durée minimale de 1 heure.
- 4) Les capsules sont refroidies au dessiccateur et pesées (m_2).
- 5) Les capsules sont ensuite déposées au four à 550°C pendant au moins 20 minutes. Elles sont ensuite refroidies au dessiccateur et pesées (m_3).
- 6) Par calculs on obtient :
 - 6.1) Masse des MES recueillies sur chaque filtre : $m_2 - m_1$ (g)
 - 6.2) Masse des MVES recueillies sur chaque filtre : $m_2 - m_3$ (g)
 - 6.3) Rapport MVES/ MES pour chaque échantillon : Masse obtenue en 6.2 divisé par celle obtenue en 6.1.
La moyenne des rapports obtenus sur tous les échantillons est effectuée. On utilisera cette valeur moyenne pour estimer la masse de MVES dans le réacteur.
 - 6.4) Calcul de la concentration de MES par échantillon (g MES /L) : résultat de 6.1 divisé par V_f
La moyenne de ces concentrations est effectuée. Cette moyenne sera multipliée au volume total de l'eau de trempage (V_t), on obtiendra alors la masse totale de MES qui étaient présentes dans l'eau de trempage. On pourra répartir cette masse totale sur la masse des MES de chacune des biobilles (sur les masses A, obtenues à l'étape 4 du chapitre 2.2 de ce

protocole). La moyenne des masses A corrigées sera effectuée (g MES moy./ biobille). Cette masse sera multipliée par le rapport MVES/MES moyen obtenu et on obtiendra la masse moyenne de biomasse par biobille (A_v exprimée g MVES/biobille).

3.4 ESTIMATION DU NOMBRE DE BIOBILLES DANS LE REACTEUR

1) V_R = Volume occupé par les biobilles dans le réacteur

Le réacteur est arrêté et vidé de son eau. On mesure ensuite le volume occupé par les biobilles qui se sont déposées au fond.

2) N_R = Nombre de biobilles dans le réacteur

Estimation du nombre de biobilles par unité de volume :

Les biobilles contenues dans un volume de 25 L (V_L) sont comptées (N) - reproduire cet essai au moins 2 fois. Le nombre de biobilles dans le réacteur est obtenu par :

$$N_R = N \times V_R / V_L$$

3.5 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRES VOLATILES DANS LE RÉACTEUR

M = Quantité de matières en suspension dans le réacteur

La quantité de biomasse (MVES) présente dans le réacteur peut donc être estimée en multipliant le nombre de biobilles dans le réacteur avec la masse moyenne de biomasse par biobille.

$$M = N_R \times A_v = \text{mg MVES}$$

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)

SECTION 5 : PROTOCOLE IS MSCA 05 - TEST D'ACTIVITÉ DE LA DÉNITRIFICATION DE LA BIOMASSE DU RÉACTEUR DE DÉNITRIFICATION DU BIODÔME DE MONTRÉAL

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Auteur : Isabel Sauvé	Date : 99-09-30
Vérifié par : Yves Comeau Denis Bouchard	Protocole No IS MScA 05
Titre : Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal.	
Mots clés : nitrates, eau de mer, dénitrification, méthanol	

TABLE DES MATIÈRES

1.0 OBJECTIF.....	125
2.0 ÉQUIPEMENTS.....	125
3.0 MÉTHODE.....	126
3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU AU BIODÔME.....	126
3.2 PRÉPARATION DE L'ESSAI.....	126
3.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI.....	126
3.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES NITRATES.....	127
4.0 EXEMPLES DE CALCUL	127
4.1 QUANTITÉ DE MÉTHANOL À AJOUTER.....	127
4.2 CALCUL DU TAUX DE DÉNITRIFICATION	127
RÉFÉRENCES.....	128

1.0 OBJECTIF

L'objectif de ce test d'activité en laboratoire est de mesurer le taux de dénitrification (g NO₃-N dénitrifié /g MVES /min) obtenu avec les cubes de médium colonisés du réacteur de dénitrification (réacteur 2).

2.0 ÉQUIPEMENTS

Le montage sera préparé la veille conformément au montage décrit au chapitre 3.0 du protocole expérimental IS MScA 02 : Test de dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal. Pour cet essai, 4 Erlenmeyers de 500mL seront préparés.

3.0 MÉTHODE

3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU AU BIODÔME

L'échantillonnage des cubes de médium au Biodôme se fera tel que décrit au chapitre 4.1 du protocole IS MScA 02. On prendra soin de choisir des cubes de médium intacts (non désagregés). Pour cet essai 4 bouteilles contenant 200 cubes de médium seront préparées.

3.2 PRÉPARATION DE L'ESSAI

Arrivé au laboratoire, les cubes de médium sont versés dans un entonnoir pour enlever l'excédent d'eau, puis mis à la cuillère dans chacun des Erlenmeyers. Un volume égal d'eau de mer (400 mL) est rapidement versé dans chacun des Erlenmeyers. Cette eau de mer avait été échantillonnée à la sortie des filtres à sable du Biodôme. On fait ensuite buller de l'azote gazeux dans les Erlenmeyers pour enlever l'oxygène dissous de l'eau.

Le méthanol dilué à 50% volumique est ajouté dans chacun des réacteurs. Les bouchons sont fermés. Un échantillon dans chaque Erlenmeyer est prélevé (temps 0), puis les plaques magnétiques pour le brassage sont mises en marche.

3.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI

Des échantillons sont prélevés à tous les 20 à 30 minutes tout dépendant de la rapidité de la réaction. Lorsque le moment de la prise d'échantillon vient, on remplit les seringues en ouvrant le serre-tube, puis on les débranche et on verse le liquide dans les éprouvettes qui serviront à l'analyse. Puis les tubes sont vidés du liquide qui y est resté en insufflant de l'azote gazeux par l'extrémité du tube. Les échantillons sont ensuite filtrés sur tamis 45µm et sont déposés à 4°C. Pour améliorer la filtration s'il y a beaucoup de matières en suspension les échantillons seront centrifugés avant d'être filtrés.

3.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES NITRATES

Les échantillons seront analysés au plus tard 48 heures après le prélèvement. La méthode QuickChem #10-107-04-1-0 de Lachat Instruments (Lachat, 1993) est utilisée pour estimer la concentration en nitrates présents dans l'eau. Cette méthode est semblable à la méthode standard 4500-NO₃-F (APHA et al., 1995).

Les ions nitrates présents dans l'échantillon sont quantitativement réduits en nitrites par passage sur une colonne de cadmium, en milieu basique. Les nitrites (nitrates réduits plus les nitrites déjà présents dans l'échantillon) sont ensuite traités avec de la sulfanilamide suivie par N-(1-naphthyl) éthylènediamine dihydrochlorure. Il en résulte un complexe de couleur magenta qui est lu à 520 nm sur un analyseur automatique Quickchem AE.

4.0 EXEMPLES DE CALCUL

4.1 QUANTITÉ DE MÉTHANOL À AJOUTER

Un exemple de calcul de la quantité de méthanol à ajouter est inclus au chapitre 5.1 du protocole IS MScA 02.

4.2 CALCUL DU TAUX DE DÉNITRIFICATION

On tracera un graphique des résultats pour obtenir le taux de dénitrification (R) en g NO₃-N /min. Cette valeur correspondra à la pente du graphique.

Ensuite, on utilisera la mesure effectuée lors d'un autre essai (Protocole IS MScA 03 : Estimation de la quantité de MVES dans le réacteur de dénitrification). Lors de cet essai, la biomasse moyenne présente par cube de médium (mg MVES/cube) a été estimée. Cette valeur sera utilisée pour estimer la quantité de biomasse présente dans chacun des Erlenmeyers. Le présent essai et l'essai IS MScA 03, devront être effectués dans un intervalle maximum de 5 jours, afin de s'assurer que la masse de MVES estimée sera encore représentative de la réalité.

$$M_T = A \times N$$

où M_T = Biomasse totale présente dans le réacteur expérimental (mg MVES)

A = Biomasse présente sur un cube de médium (mg MVES / cube)

N = Nombre de cubes de médium présents dans le réacteur expérimental (200 cubes)

Ensuite, le taux de dénitrification de la biomasse sera calculé en divisant le taux de dénitrification (R) trouvé sur la courbe et la biomasse présente dans le réacteur expérimental (M_T).

REFERENCES

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) . (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, Baltimore, Mariland.

Lachat Instruments. (1993-11-08). Nitrate/Nitrite. Nitrite in Surface Water, Wastewater, 0.01 to 10.0 mg N/L as NO_3^- or NO_2^- . Lachat Instruments, Milwaukee, WI.

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)

SECTION 6 : PROTOCOLE IS MSCA 06 - TEST D'ACTIVITÉ DE LA DÉNITRIFICATION DE LA BIOMASSE DU RÉACTEUR DE DÉSOXYGÉNATION DU BIODÔME DE MONTRÉAL

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL		
Auteur :	Isabel Sauvé	Date : 99-09-30
Vérifié par :	Yves Comeau Denis Bouchard	Protocole No IS MScA 06
Titre : Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal.		
Mots clés : nitrates, eau de mer, dénitrification, méthanol, biobilles		

TABLE DES MATIÈRES

1.0 OBJECTIF.....	130
2.0 ÉQUIPEMENTS.....	131
3.0 MÉTHODE.....	131
3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU AU BIODÔME.....	131
3.2 PRÉPARATION DE L'ESSAI.....	131
3.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI.....	131
3.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES NITRATES	132
4.0 EXEMPLES DE CALCUL	132
4.1 QUANTITÉ DE MÉTHANOL À AJOUTER.....	132
4.2 CALCUL DU TAUX DE DENITRIFICATION	133
RÉFÉRENCES.....	133

1.0 OBJECTIF

L'objectif de ce test d'activité en laboratoire est de mesurer le taux de dénitrification ($\text{g NO}_3\text{-N}$ dénitrifié /g MVES /min) obtenu avec les biobilles colonisées du réacteur de désoxygénation (réacteur 1).

2.0 ÉQUIPEMENTS

Le montage sera préparé la veille conformément au montage décrit au chapitre 3.0 du protocole expérimental IS MScA 02 : Test d'activité de la dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal. Pour cet essai, 4 Erlenmeyers de 500mL seront préparés.

3.0 MÉTHODE

3.1 ÉCHANTILLONNAGE DU MÉDIUM ET DE L'EAU AU BIODÔME

Au Biodôme de Montréal, le médium sera échantillonné à même le réacteur de désoxygénation le matin même de l'essai. Les biobilles seront prises environ au milieu du réacteur, au moment d'un nettoyage de ce réacteur (on videra une partie du réacteur). Les biobilles seront conservés dans des contenants distincts remplis d'eau de mer pour éviter que la biomasse ne se dessèche. L'eau de mer proviendra de la sortie des filtres à sable.

3.2 PRÉPARATION DE L'ESSAI

Arrivé au laboratoire, les biobilles sont découpées et mises dans 4 réacteurs expérimentaux (Erlenmeyers). Un volume d'eau de mer (± 400 mL) est rapidement versé dans chacun des Erlenmeyers. On fait ensuite buller de l'azote gazeux dans les Erlenmeyers pour enlever l'oxygène dissous de l'eau (ces 3 étapes sont effectuées simultanément pour chaque biobille, car la biomasse doit être le moins longtemps possible à l'air libre).

Le méthanol dilué à 50% volumique est ajouté dans chacun des réacteurs. Les bouchons sont fermés. Les échantillons au temps 0 sont pris, puis les plaques magnétiques pour le brassage sont mises en marche.

3.3 ÉCHANTILLONNAGE PENDANT L'ESSAI

À intervalle régulier des échantillons sont prélevés (à tous les 20 à 30 minutes tout dépendant de la rapidité de la réaction). Les seringues sont d'abord placées à l'embout

du tube et lorsque le moment de la prise d'échantillon vient, on remplit tout simplement les seringues en ouvrant le serre-tube. On remplit toutes les seringues. puis on les débranche une à une et on verse le liquide dans les éprouvettes qui serviront à l'analyse. Puis les tubes sont vidés du liquide qui y est resté en insufflant de l'azote gazeux par l'extrémité du tube. Les échantillons sont ensuite filtrés sur tamis 45µm et sont déposés à 4°C. Pour améliorer la filtration s'il y a beaucoup de matières en suspension les échantillons seront centrifugés avant d'être filtrés.

3.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES NITRATES

Les échantillons seront analysés au plus tard 48 heures après le prélèvement.

La méthode QuickChem #10-107-04-1-0 de Lachat Instruments (Lachat, 1993) est utilisée pour estimer la concentration en nitrates présents dans l'eau. Cette méthode est semblable à la méthode standard 4500-NO₃-F (APHA et al., 1995).

Les ions nitrates présents dans l'échantillon sont quantitativement réduit en nitrites par passage sur une colonne de cadmium, en milieu basique. Les nitrites (nitrates réduits plus les nitrites déjà présents dans l'échantillon) sont ensuite traités avec de la sulfanilamide suivie par N-(1-naphthyl) éthylènediamine dihydrochlorure. Il en résulte un complexe de couleur magenta qui est lu à 520 nm sur un analyseur automatique Quickchem AE.

4.0 EXEMPLES DE CALCUL

4.1 QUANTITÉ DE MÉTHANOL À AJOUTER

Un exemple de calcul de la quantité de méthanol à ajouter est inclus au chapitre 5.1 du protocole IS MScA 02.

4.2 CALCUL DU TAUX DE DÉNITRIFICATION

On tracera un graphique des résultats pour obtenir le taux de dénitrification (R) en g NO₃-N / min. Cette valeur correspondra à la pente du graphique.

Ensuite, on utilisera la mesure effectuée lors de l'estimation de la quantité de MVES dans le réacteur de désoxygénation (Protocole IS MScA 04). Lors de cet essai, la biomasse moyenne présente par biobille (mg MVES/biobille) a été estimée. Cette valeur sera utilisée pour estimer la quantité de biomasse présente dans chacun des réacteurs expérimentaux. Le présent essai et l'essai IS MScA 04, devront être effectués dans un intervalle maximum de 5 jours, afin de s'assurer que la masse de MVES estimée sera encore représentative de la réalité.

$$M_T = A \times N$$

où M_T = Biomasse totale présente dans le réacteur expérimental (mg MVES)

A = Biomasse présente sur une biobille (mg MVES / biobille)

N = Nombre de biobille dans le réacteur expérimental (probablement 1)

Ensuite, le taux de dénitrification de la biomasse sera calculé en divisant le taux de dénitrification (R) trouvé sur la courbe et la biomasse présente dans le réacteur expérimental (M_T).

REFERENCES

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) . (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, Baltimore, Mariland.

Lachat Instruments. (1993-11-08). Nitrate/Nitrite, Nitrite in Surface Water, Wastewater, 0.01 to 10.0 mg N/L as NO₃⁻ or NO₂⁻ . Lachat Instruments, Milwaukee, WI.

ANNEXE A : PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX (suite)**SECTION 7 : PROTOCOLE IS MScA 07 - TRAÇAGE AUX FLUORURES DES RÉACTEURS
DE DÉSOXYGÉNATION ET DE DÉNITRIFICATION DU BIODÔME DE
MONTRÉAL**

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL		
Auteur :	Isabel Sauvé	Date : 99-11-15
Vérifié par :	Yves Comeau	Protocole No IS MScA 07
Titre : Traçage aux fluorures des réacteurs de désoxygénation et dénitrification du Biodôme de Montréal		
Mots clés : écoulement, réacteurs, fluorures		

TABLE DES MATIÈRES

1.0 OBJECTIFS	136
2.0 CHOIX PRÉLIMINAIRES.....	136
2.1 DÉBITS ET TEMPS DE RÉTENTION HYDRAULIQUE THÉORIQUE	136
2.2 CHOIX DU TRACEUR ET DU TYPE D'ESSAI	137
3.0 ÉQUIPEMENTS	142
4.0 MÉTHODES.....	142
4.1 GÉNÉRALITÉS.....	142
4.2 PRÉPARATION ET INJECTION DU TRACEUR.....	142
4.3 MÉTHODE ET PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE.....	143
4.4 MÉTHODE DE VÉRIFICATION DU DÉBIT	146
4.5 MÉTHODE D'ANALYSE DES ÉCHANTILLONS.....	146
5.0 CALCULS ET ANALYSE DES RÉSULTATS.....	149
5.1 ANALYSES DES DONNÉES	149
5.2 VÉRIFICATION DE LA VALIDITÉ DE L'ESSAI.....	152
5.3 COMPARAISON DES COURBES OBTENUES SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS	153
6.0 RÉFÉRENCES.....	153

1.0 OBJECTIFS

L'objectif de ces essais est de vérifier comment les réacteurs de désoxygénation et dénitrification (réacteurs 1 et 2) du Biodôme de Montréal se comportent hydrodynamiquement. Le réacteur 1 a un flux piston. Le degré d'étalement de la courbe de traçage montrera à quel point il y a des chemins préférentiels et des zones mortes dans ce réacteur. Le traçage du réacteur 2 permettra de vérifier à quel point il est complètement mélangé.

2.0 CHOIX PRELIMINAIRES

2.1 DEBITS ET TEMPS DE RETENTION HYDRAULIQUE THEORIQUE

2.1.1 Choix des débits

Le comportement hydraulique d'un réacteur fluctue en fonction du débit. Les débits d'eau passant dans les réacteurs de la filière de dénitrification du Biodôme vont graduellement augmenter proportionnellement à la diminution de la concentration en nitrates dans l'eau du SLM. Il serait donc souhaitable d'effectuer deux tests de traçage par réacteur, soit près des débits minimal et maximum. La capacité des pompes et l'opération en fonction de la charge en nitrates sont les deux critères qui permettent de définir cette fourchette de débits. L'opération de la filière se fait présentement, selon la capacité presque minimale des pompes, à un débit de 7,6 L/min. Le débit maximal est calculé en fonction de la charge de design de la filière et de la plus faible concentration à atteindre. On souhaite que la concentration du SLM atteigne une valeur inférieure à 20 mg N/L. Si à une concentration de 20 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$, la filière a une performance de 1 kg N/d (performance de design), le débit maximal sera près de 41,6 L/min. Il semblerait que ce débit soit à la limite de ce que pourront fournir les pompes, un débit légèrement inférieur devrait donc être choisi pour l'essai. Les tests de traçage devraient être effectués à des débits près de 7,6 L/min et de 34,1 L/min.

2.1.2 Temps de rétention hydraulique

Afin de prévoir les protocoles d'échantillonnage, il est nécessaire de calculer les temps de rétention hydraulique théorique (TRH) sous chaque conditions de débits pour chaque test de traçage. Le TRH se calcule par la formule suivante :

$$\text{TRH} = \text{volume du réacteur} / \text{débit de l'affluent} \quad (2-1)$$

Les volumes des réacteurs 1 et 2 sont respectivement de 1510 L et 1430 L.

2.2 CHOIX DU TRACEUR ET DU TYPE D'ESSAI

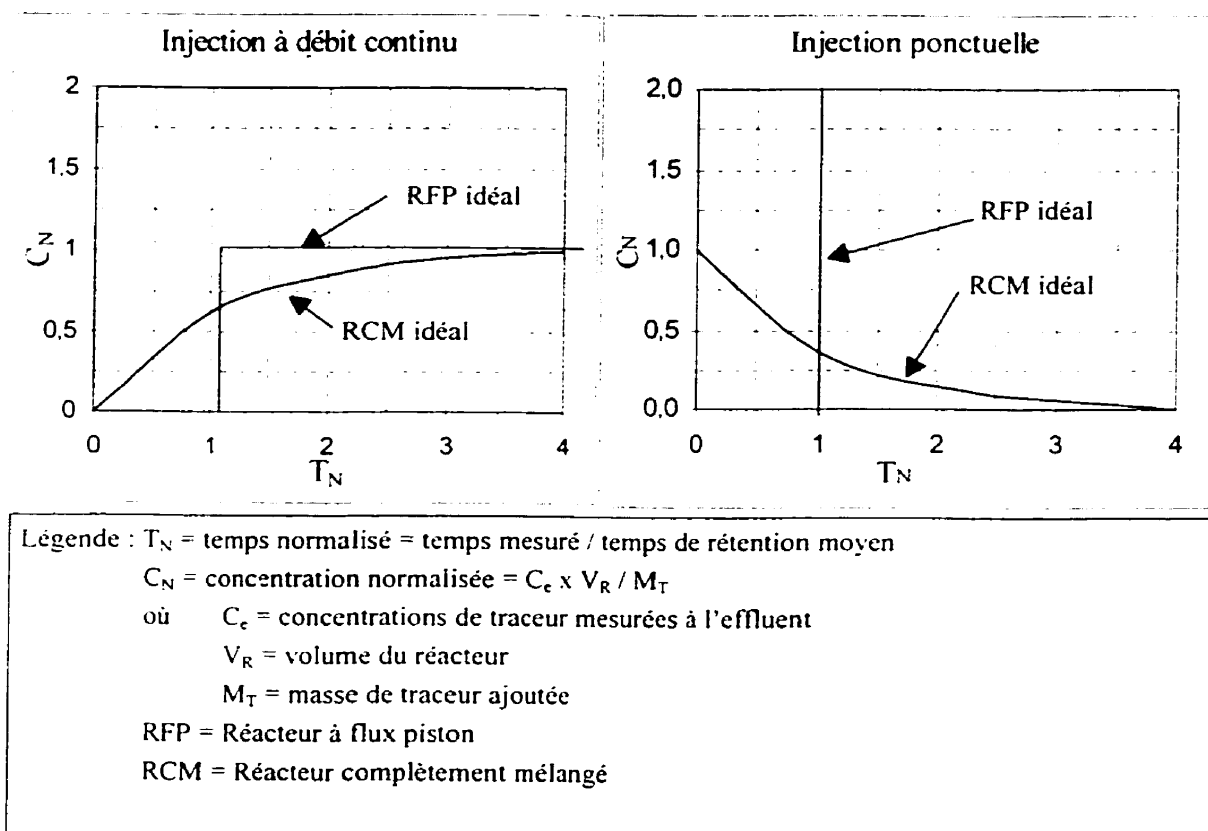
2.2.1 Choix du traceur

Les fluorures ont été choisis parmi plusieurs traceurs chimiques en raison de leur disponibilité, du coût relié à l'achat des produits et aux analyses et de leur non-toxicité pour les collections vivantes. Le laboratoire d'eau potable de l'école Polytechnique dispose d'un appareil portatif qui permet d'analyser les concentrations en fluorures. Cet appareil sera prêté pour ces essais. Les coûts d'analyse se résument donc seulement à l'achat des réactifs. De plus, les fluorures sont les produits chimiques les moins dispendieux utilisés comme traceur (Teefy, 1996).

Une solution de traçage à base de fluorure de sodium (NaF) sera injectée à l'affluent des réacteurs. Les ions sodium ajoutés seront rapidement confondus avec la multitude d'ions sodium présents dans l'eau de mer du SLM. Les ions fluorures ne sont pas toxiques pour les collections vivantes, ils ne sont pas oxydés par l'ozone et sont déjà présents dans le SLM ($\approx 4,5$ mg F⁻/L). La quantité ajoutée lors de l'essai ne devrait modifier qu'imperceptiblement la concentration d'ions fluorures dans l'eau du SLM (≈ 0.02 mg F/L pour chaque essai effectué, si aucune eau est purgée à l'égout).

2.2.2 Choix du type d'essai

Deux types de tests de traçage sont communément utilisés. Ces deux tests diffèrent en fonction de l'injection du traceur. On peut injecter un débit continu de traceur en amont du réacteur ou injecter au temps zéro la quantité totale de traceur en amont du réacteur (injection ponctuelle). Les figures A 07-2.1 illustrent les courbes obtenues pour des réacteurs idéaux selon les deux types de tests (Teefy, 1996).



Figures A 07-2.1 : Courbes normalisées obtenues pour des réacteurs idéaux

Les mêmes informations peuvent être retirées des courbes de résultats obtenues pour les deux types de tests avec plus ou moins de calculs à effectuer. On choisit donc le test qui sera utilisé en fonction des avantages et des inconvénients listés au tableau A 07-2.1.

Tableau A 07-2.1 : Comparaison des deux types de tests de traçage

Description	Test avec injection ponctuelle VS test à débit continu
Quantité de traceur	Avantageux, car demande en général l'injection de moins de traceur.
Injection du traceur	Avantageux, car l'injection des produits est plus simple. Ne nécessite pas l'installation d'un équipement d'injection à débit constant.
Vérification de la validité de l'essai	Avantageux, car il est possible de calculer la masse de traceur recouvrée à l'effluent et le temps de rétention moyen directement à partir des résultats (ce n'est pas le cas du test à injection continue).
Danger de manquer l'optimum	Désavantageux, ce danger est bien présent si la fréquence de l'échantillonnage est incorrecte.
Possibilité de répéter le test facilement avec un autre débit	Désavantageux, il faut attendre qu'il n'y ait plus de traceur et recommencer à zéro.
Détermination de la quantité de traceur à ajouter	Désavantageux, il n'y a pas de méthode absolue de calcul de la quantité de traceur à ajouter pour obtenir une concentration à l'effluent représentative.

Pour le Biodôme, injecter un débit continu est un désavantage non négligeable, car les équipements permettant d'injecter le traceur dans la conduite en amont de chacun des réacteurs sont inexistantes. L'essai avec injection ponctuelle permet de calculer facilement le temps de rétention moyen, la variance et la masse de traceur sortie à l'effluent. Ces données permettent de valider l'essai et de définir s'il y a présence de zones mortes et d'écoulement préférentiel dans les réacteurs testés. Cela permet donc d'atteindre les objectifs des essais de traçage et c'est pourquoi l'essai avec injection ponctuelle a été choisi.

L'échantillonnage sera pris à des intervalles de temps courts de façon à ne pas manquer l'optimum. Quelques échantillons seront analysés au même moment que l'essai, la fréquence d'échantillonnage pourra donc être modifiée en fonction de ces lectures. L'optimum ne devrait donc pas être manqué.

Il est difficile d'estimer la valeur de traceur nécessaire pour un essai avec injection ponctuelle. Il a été décidé de surestimer quelque peu la quantité de traceur et d'assurer ainsi la validité des résultats.

Afin de s'assurer que l'essai aura un effet imperceptible sur la concentration en fluorures de l'eau du SLM, une partie de l'eau contenant le traceur peut être jetée à l'égout après avoir passée dans le réacteur testé. On jettera la partie de l'eau la plus concentrée en traceur. La règle sera de jeter toute l'eau qui contiendra plus de 25 mg F⁻/L.

2.2.3 Quantité requise de traceur

La concentration en fluorures du SLM se situe à environ 4.5 mg F/L (concentration du milieu). La concentration en fluorures à l'effluent du réacteur testé devra dépasser cette concentration suffisamment lors de l'essai. On doit décider de combien l'optimum devrait dépasser la concentration du milieu.

En traitement des eaux potables, les concentrations du milieu sont très faibles (autour de 0.05) et il y a des normes qui indiquent une concentration maximale (1.2 mg F/L). La quantité de traceur ajoutée est donc choisie, pour respecter la norme près du maximum permis afin d'avoir des données plus précises (pas trop près de la limite de détection inférieure des appareils d'essais). C'est pour cette raison qu'il est recommandé (en eau potable) de calculer la quantité de traceur à injecter comme si l'on augmentait la concentration de traceur à l'effluent de 20 fois la concentration du milieu (Teefy, 1996). Puisque la concentration en fluorures dans le SLM est assez élevée, il ne sera pas intéressant d'augmenter la concentration de 20 fois comme cela est fait en eau potable lorsque la concentration du milieu est très faible. De plus, la concentration du milieu se situe déjà au-delà de la limite de détection de l'appareil de mesure qui sera utilisé (2.2 mg F/L), il faudra donc diluer les échantillons. Considérant ceci, le but sera d'obtenir un optimum environ 10 fois supérieur à la concentration du milieu.

La masse de traceur nécessaire peut être calculée par la formule suivante (Teefy, 1996):

$$\text{Masse de traceur nécessaire} = V_R \times O \times C_{\text{milieu}} \times F \quad (2-2)$$

où V_R = volume du réacteur
 O = facteur multiplicatif pour l'optimum = 20 (Teefy, 1996) = 10 (suggéré)
 C_{milieu} = concentration du milieu
 F = facteur de dosage

Les facteurs de dosage dépendent de la qualité de l'écoulement dans le réacteur, ils sont estimés à partir du tableau A 07-2.2.

Tableau A 07-2.2 : Facteurs de dosage recommandés

Efficacité hydraulique	T_{10} / TRH anticipé	Facteur de dosage
Mauvais	0,3	1
Moyen	0,5	0,6
Élevé	0,7	0,2

Source : Teefy, 1996

Légende : T_{10} = temps requis pour que 10% du traceur soit sorti à l'effluent
 TRH = temps de rétention hydraulique théorique
 T_{10} / TRH anticipé = temps anticipé pour que 10% du traceur sorte à l'effluent par rapport au TRH

2.2.3.1 Quantité de traceur requis pour le traçage du réacteur 1

Ce réacteur a un écoulement à flux piston et on peut s'attendre à ce que le traceur arrive à l'effluent environ au temps de rétention hydraulique. Le facteur de dosage choisi est donc de 0.6.

$$M_T = 1510 \text{ L} \times 10 \times 4.5 \text{ mg F}^- / \text{L} \times 0.6 \times 1 \text{ g} / 1000 \text{ mg} \times 100 \text{ g NaF} / 45.24 \text{ g F}$$

$$\cong 90 \text{ g de NaF}$$

2.2.3.2 Quantité de traceur requis pour le traçage du réacteur 2

Ce réacteur est complètement mélangé. Le traceur sera plus dilué et sera présent dès le temps zéro, c'est pourquoi le facteur de dosage choisi est de 0.8 pour ce réacteur.

$$M_T = 1430 \text{ L} \times 10 \times 4.5 \text{ mg F}^- / \text{L} \times 0.8 \times 1 \text{ g} / 1000 \text{ mg} \times 100 \text{ g NaF} / 45.24 \text{ g F}$$

$$\cong 115 \text{ g de NaF}$$

3.0 EQUIPEMENTS

L'appareil d'analyse « HACH Pocket Colorimeter Fluoride » sera utilisé pour la détermination des concentrations de fluorures. L'appareil est calibré pour mesurer les ions fluorures contenus dans des échantillons d'eau potable, d'eau usée ou d'eau de mer compris entre 0 et 2,20 mg F/L. Le réactif « SPADNS Reagent Solution for Fluoride » de HACH (cat. 444-49) sera utilisé selon la méthode 8029 (Hach. 1998).

4.0 METHODES

4.1 GENERALITES

Les tests seront effectués sur un réacteur à la fois. L'intervalle entre deux tests sera de minimum une semaine pour s'assurer que le traceur du test précédent est bien dilué dans le SLM et qu'il n'y aura pas de grandes fluctuations de la concentration du milieu pendant le second test.

4.2 PREPARATION ET INJECTION DU TRACEUR

4.2.1 Préparation de la solution de traçage

La solubilité du fluorure de sodium est de 4.0 g/100ml à 15°C et de 4.3 g/100ml à 25°C (Merck & Co., 1976). Il n'est pas recommandable de préparer la solution de traçage trop près des limites de solubilité pour éviter des difficultés de dissolution. D'autres part, il faut réduire au maximum la quantité de liquide à injecter, afin que l'injection soit effectuée dans le plus court laps de temps possible. Il faut donc maximiser la concentration du traceur dans la solution à injecter. La solution de traçage sera préparée à une concentration de 2,0 g/100ml, soit 20 g/L. La masse de traceur ajoutée doit être très précise, par contre la précision de la concentration de la solution de traçage est moins critique. Lors de l'injection il faudra s'assurer d'avoir ajouté tout le contenu du liquide de traçage en rinçant la bouteille et en injectant l'eau de rinçage.

La solution de traçage pour le réacteur 1 sera donc préparée en dissolvant exactement **100 g de NaF** (qualité analytique) dans environ **5 L** d'eau distillée. La solution de traçage pour le réacteur 2 sera donc préparée en dissolvant exactement **115 g de NaF** (qualité analytique) dans environ **5,5 L** d'eau distillée.

4.2.2 Méthode d'injection du traceur

La solution de traçage doit être bien mélangée à l'eau d'affluent du réacteur testé. Un mauvais mélange crée des zones de concentrations inégales en début d'essai et rend le test invalide. Pour le traçage du réacteur 1, le traceur sera versé directement à l'endroit où l'eau se déverse dans le réacteur. Pour le traçage du réacteur 2, la solution de fluorure de sodium sera injectée à la suction de la pompe en amont du réacteur de dénitrification.

4.3 METHODE ET PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE

4.3.1 Localisation des points d'échantillonnage

La concentration de fluorure sera suivie à l'effluent du réacteur testé. La figure A 07-4.1 montre la localisation des points d'injection et d'échantillonnage pour les deux réacteurs.

Les échantillons seront prélevés au point B lors du traçage du réacteur 1 et au point C lors du traçage du réacteur 2. Le volume d'eau prélevé devra être suffisant pour rincer le robinet d'échantillonnage, mais minimal pour s'assurer de ne pas avoir un impact sur l'hydraulique du système.

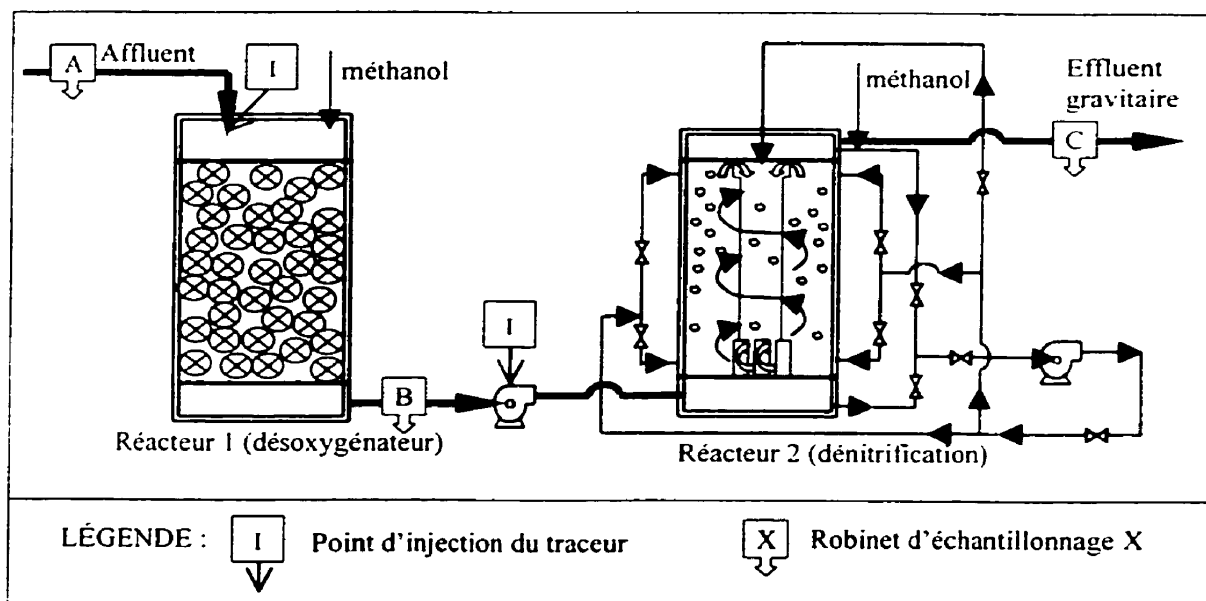


Figure A 07-4.1: Schéma des réacteurs de dénitrification

4.3.2 Horaire d'échantillonnage et durée des essais

La durée de l'essai sera d'environ 3 à 4 fois le TRH théorique du réacteur. L'essai est terminé lorsque la concentration à l'effluent du réacteur testé, après avoir atteint une valeur supérieure, rejoint la concentration de fluorure initiale du milieu. Puisqu'il sera possible d'analyser pendant l'essai quelques échantillons, on saura à quel moment arrêter.

Il est nécessaire d'avoir au minimum 30 points pour tracer la courbe de résultats, plus il y a de points, plus la courbe sera précise. Il est donc préférable de prendre plus d'échantillons, quitte à n'analyser qu'une portion des échantillons prélevés. Également, plusieurs échantillons du milieu devront être prélevés avant et pendant l'essai à un point d'échantillonnage situé en amont du point d'addition du traceur (au moins 3 échantillons avant l'essai et 5 échantillons à intervalles réguliers pendant l'essai). Ces échantillons seront pris au robinet A pour les essais effectués sur le réacteur de désoxygénation et au robinet B pour les essais effectués sur le réacteur de dénitrification (voir pour localisation des robinets figure A 07-4.1).

Un volume de 10 ml d'échantillon est requis pour exécuter l'analyse. On prélèvera donc au minimum 30 ml de façon à pouvoir reprendre l'analyse de certains échantillons si cela est nécessaire. Les contenants utilisés seront stériles (ceci évitera d'avoir à les rincer, moins d'eau sera donc prélevée) et seront identifiés par la date de l'essai, l'heure de la prise d'échantillon et le numéro d'échantillon. Les échantillons pourront être conservés au réfrigérateur sans aucun ajout.

Les protocoles d'échantillonnage généraux décrits aux tableaux A 07-4.1 et A 07-4.2 permettront d'établir les horaires d'échantillonnage de chacun des essais. Chaque protocole général est adapté au comportement d'un type de réacteur, soit à flux piston (réacteur 1) et complètement mélangé (réacteur 2). La fréquence d'échantillonnage a été établie en corrélation avec les courbes des réacteurs idéaux illustrées aux figures A 07-2.1, de façon à ne pas manquer l'optimum. De plus, le fait que les réacteurs non idéaux montrent une courbe plus étalée a été pris en compte. Ainsi, pour un réacteur complètement mélangé, la fréquence d'échantillonnage doit être plus rapide en début d'essai. Tandis que pour un réacteur à flux piston, l'optimum devrait se situer à environ une fois le TRH, la fréquence d'échantillonnage est donc plus rapide à ce moment.

Tableau A 07-4.1 : Protocole d'échantillonnage général pour un réacteur à flux piston

	Début	Fin	Nombre d'échantillons	Fréquence d'échantillonnage
Segment 1	0	0,5 TRH	10	0,050 TRH
Segment 2	0,5 TRH	1,5 TRH	40	0,025 TRH
Segment 3	1,5 TRH	2 TRH	10	0,050 TRH
Segment 4	2 TRH	3 TRH	10	0,100 TRH
Segment 5	3 TRH	4 TRH	5	0,200 TRH

Tableau A 07-4.2 : Protocole d'échantillonnage général pour un réacteur complètement mélangé

	Début	Fin	Nombre d'échantillons	Fréquence d'échantillonnage
Segment 1	0	0,75 TRH	30	0,025 TRH
Segment 2	0,75 TRH	1,5 TRH	20	0,038 TRH
Segment 3	1,5 TRH	2 TRH	10	0,050 TRH
Segment 4	2 TRH	3 TRH	10	0,100 TRH
Segment 5	3 TRH	4 TRH	5	0,200 TRH

4.4 METHODE DE VERIFICATION DU DEBIT

Le débit doit être très constant pendant toute la durée de l'essai. L'opérateur en poste devra vérifier régulièrement le débit, soit environ à toutes les 15 minutes. Pour ce faire, il utilisera la méthode d'opération décrite au protocole OP 03, joint à la section 3 de l'annexe B.

4.5 METHODE D'ANALYSE DES ECHANTILLONS

4.5.1 Calibration de la ligne de base du colorimètre Hach

4.5.1.1 Préparation des solutions standards

Afin de calibrer l'appareil, il est nécessaire de préparer un témoin 0 (blanc) et un standard 1 mg F/L. Le blanc sera tout simplement de l'eau distillée, tandis que l'on préparera le standard 1 mg F/L à l'aide de fluorure de sodium (NaF).

Dissoudre 221 mg NaF dans 1000 ml d'eau distillée pour obtenir une solution dont la concentration est de 100 mg F/L. Pour obtenir une concentration de 1 mg F/L, il suffit de diluer le standard 100 mg F/L. Il faut ajouter 1 ml de la solution standard 100 mg/L dans un ballon de 100 ml et ensuite le remplir d'eau distillée pour obtenir après mélange une solution standard de 1 mg F/L.

On verse 10 ml de blanc et de standard 1 mg F/L dans deux cellules de verre, puis on verse 2 ml de réactif dans chacune des cellules de verre. Après avoir agité le tout, on est prêt à calibrer.

4.5.1.2 Calibration de la ligne de base et vérifications préliminaires

Avant de calibrer l'appareil, il faut vérifier s'il est dans le bon mode de résolution. On pèse sur « ZERO ». L'appareil donnera un chiffre, ce chiffre doit avoir deux décimales pour l'essai avec ajout du réactif à l'aide d'une pipette. S'il ne donne qu'une décimale, il faudra changer la résolution de l'appareil. Pour changer ce mode de résolution, il faut peser sur « ZERO » et « READ » simultanément. Après une seconde relâcher le bouton « ZERO » et conserver la pression sur « READ » jusqu'à l'apparition des mots « HI » ou « LO ». Relâcher le bouton « READ » lorsque le mot « HI » apparaît (haute résolution).

Pour calibrer l'appareil il faut peser simultanément sur « ZERO » et « READ » et maintenir les boutons enfoncés (pendant 2 secondes), jusqu'à l'apparition du message « CAL » suivi d'un « 0 ». Placer le blanc dans l'appareil, couvrir du capuchon et peser sur « ZERO ». L'appareil nous demande ensuite un standard 1mg F/L. Placer ce standard dans l'appareil et peser sur « READ ». La calibration est terminée, il suffit maintenant de lire les échantillons (Hach, 1998).

4.5.2 Interférences

Ce test est très sensible, il faut s'assurer que la cellule de verre de verre est bien propre (l'essuyer avant de la mettre dans l'appareil). Également les échantillons et le blanc doivent être à la même température ($\pm 1^\circ\text{C}$) et les volumes doivent être très précis. Le tableau A 07-4.3 liste les différentes substances qui interfèrent, leur concentration dans le SLM, ainsi que la concentration résultante dans les échantillons dilués, ce qui permet de calculer l'erreur.

Tableau A 07-4.3 : Interférences

Substances qui interfèrent			Conc. du SLM mg/L	Échant. dilués 1 dans 10		Échant. dilués 1 dans 20	
	Conc. mg/L	Erreur mg F/L		Conc.	Erreur	Conc.	Erreur
Alcalinité (unités CaCO_3)	5000	-0,1	≈ 350	35	0	17	0
Aluminium	0,1	-0,1	$< 0,04$	≈ 0	0	≈ 0	0
Chlorure	7000	+0,1	$\approx 19\ 600$	1960	0	980	0
Fer	10	-0,1	$< 0,031$	≈ 0	0	≈ 0	0
Orthophosphate	16	+0,1	≈ 16	1,6	0	0,8	0
Hexametaphosphate de sodium	1,0	+0,1	≈ 0	≈ 0	0	≈ 0	0
Sulfate	200	+0,1	≈ 2250	225	+ 0,1	112	0

Aucune erreur ne sera causée par les substances qui interfèrent si les échantillons sont dilués au minimum 1 dans 12 fois.

4.5.3 Préparation et analyse des échantillons

La courbe standard est linéaire. Selon la méthode 8029 (HACH, 1998) on peut lire des échantillons entre 0 et 2,20 mg F/L. La précision des lectures est cependant plus grande entre 0,25 et 1,5. Il est d'ailleurs préférable d'obtenir des valeurs après dilution dans la même fourchette de concentration. On se basera sur la lecture de l'échantillon précédent pour déterminer de combien il faut diluer les échantillons. On diluera les échantillons 1 dans 10 fois, 1 dans 20 fois ou 1 dans 40 fois conformément au tableau A 07-4.4.

Tableau A 07-4.4 : Dilution des échantillons

Concentration réelle de l'échantillon	Dilution	Concentration de l'échantillon dilué
3 à 15 mg F/L	1 ds 10 = 10 ml d'échantillon dans 100 ml	0,3 à 1,5 mg F/L
15 à 30 mg F/L	1 ds 20 = 5 ml d'échantillon dans 100 ml	0,6 à 1,5 mg F/L
30 et + mg F/L	1 ds 40 = 2,5 ml d'échantillon dans 100 ml	0,75 à 1,5 mg F/L

Pour analyser les échantillons, mettre 10 ml d'échantillon dilué dans une cellule de verre. Ajouter 2 ml de réactif. Brasser la cellule de verre, attendre une minute.

Déposer le blanc dans l'appareil, couvrir et peser sur « ZERO ». Enlever le blanc et déposer la cellule de verre contenant l'échantillon dans le colorimètre. Couvrir du couvercle et peser sur « READ ». La concentration est affichée. Noter cette concentration et le taux de dilution sur le relevé des données.

5.0 CALCULS ET ANALYSE DES RESULTATS

5.1 ANALYSES DES DONNEES

5.1.1 Traçage de la courbe obtenue

Le tableau suivant sera d'abord rempli.

Tableau A 07-5.1 : Exemple de tableau d'analyse des résultats

Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4	Colonne 5	Colonne 6	Colonne 7	Colonne 8
Temps (minutes)	Δt (minutes)	$C_{\text{mesurée}}$ (mg F/L)	$C_{\text{corrigée}}$ (mg F/L)	C_{moyenne} (mg F/L)	$M_{\text{recouvrée}}$ (mg F)	$M_{\text{recouvrée}}$ cumulative (g)	$M_{\text{recouvrée}}$ normalisée
0	-	6,5	0,0				
5	5	6,5	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	5	13,0	6,5	3,25	162,5	0,16	0,03
Les chiffres indiqués sont donnés à titre d'exemple. La masse recouvrée a été calculée pour un débit de 10 L/min.							

La première colonne du tableau A 07-5.1, indique le temps qui s'est écoulé depuis le début de l'essai et la deuxième colonne indique la fréquence d'échantillonnage. Les concentrations mesurées sont listées dans la troisième colonne. La quatrième colonne indique la concentration réelle de traceur, on la calcule comme suit :

$$C_{\text{corrigée}} = C_{\text{mesurée}} - C_{\text{milieu}} \quad (5-1)$$

À ce moment la courbe de l'évolution des concentrations en fonction du temps (colonne 4 versus colonne 1) devrait être tracée, afin de vérifier si l'optimum a été adéquatement échantillonné.

La colonne 5 montre la concentration moyenne entre deux échantillons. On calcule ensuite la masse de traceur recouvrée à l'effluent (colonne 6) à l'aide de la formule suivante :

$$M_{\text{recouvrée}} = \text{débit (L/min)} \times C_{\text{moyenne}} \text{ (mg/L)} \times \Delta t \text{ (min)} \quad (5-2)$$

La colonne 7 est tout simplement la somme cumulée de la colonne 6, convertie en grammes. On indique la masse recouvrée normalisée dans la colonne 8, ce qui correspond à la masse cumulative recouvrée (colonne 7), divisé par la masse totale de traceur injectée dans le réacteur. La courbe « F » de la masse recouvrée normalisée (colonne 8) en fonction du temps (colonne 1) peut maintenant être tracée.

On doit comparer la masse recouvrée avec la masse de traceur qui a été injectée. Une grande différence entre ces deux valeurs indique qu'il y a des zones mortes et des courants préférentiels, qu'il y a des inexactitudes au niveau du débit mesuré ou du volume du réacteur ou encore qu'il y a un problème au niveau de la concentration du traceur injecté ou mesuré.

5.1.2 Calcul des paramètres de l'essai

Le temps de rétention moyen, T_{moyen} , est défini comme l'abscisse du centre de gravité de la courbe des concentrations à l'effluent versus le temps. Il se calcule par l'expression suivante (Teefy, 1996):

$$T_{\text{moyen}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} t_i c_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{i=n} c_i \Delta t_i} \quad (5-3)$$

où C_i = Concentration de traceur à l'effluent du réacteur au temps t_i (mg/L)
 Δt_i = Temps écoulé entre deux échantillons (min)
 t_i = Temps écoulé depuis le début de l'essai (min)
 n = Nombre total de données

La variance, σ^2 , est essentiellement la différence entre la courbe de traçage et le temps de rétention moyen. Une variance égale à 0 signifie qu'il n'y a pas de court-circuit. On peut la calculer à partir de l'expression suivante (Teefy, 1996) :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n c_i \Delta t_i} - T_{moyen}^2 \quad (5-4)$$

Un autre paramètre utilisé pour représenter la présence de court-circuit est le nombre de réacteurs complètement mélangés, N_{RCM} . Cette valeur équivaut au mélange de plusieurs (N) réacteurs complètement mélangés en cascade. N_{RCM} peut être estimé à partir de l'expression suivante (Teefy, 1996) :

$$N_{RCM} = T_{moyen}^2 / \sigma^2 \quad (5-5)$$

Un réacteur complètement mélangé idéal a une valeur $N_{RCM} = 1$. Plus la valeur N_{RCM} est élevée, moins le réacteur est mélangé.

Le temps de rétention modal, T_M , est le temps où la concentration à l'effluent est maximale.

Le temps de rétention T_x , est défini comme le temps pour que x pour-cent de la masse du traceur se retrouve à l'effluent. Le T_{50} (temps de rétention médian) devrait toujours être moindre que le T_{moyen} pour un vrai réacteur. Pour un réacteur idéal T_{50} est équivalent au T_{moyen} . Les T_x peuvent être déterminés graphiquement à partir de la courbe normalisée.

D'autres paramètres permettent de juger de l'efficacité hydrodynamique du réacteur. L'indice de Morril ou indice de dispersion peut être calculé comme suit :

$$I_M = T_{90}/T_{10} \quad (5-6)$$

où T_{90} et T_{10} sont les temps au bout desquels 90% et 10% du traceur ont été récupérés, respectivement.

L'efficacité volumétrique (E_V) :

$$E_V = 100/I_M \quad (5-7)$$

L'efficacité de déplacement (E_D) :

$$E_D = T_{\text{moyen}} / TRH \quad (5-8)$$

Le facteur d'efficacité (n) :

$$n = T_{\text{moyen}} / (T_{\text{moyen}} - T_M) \quad (5-9)$$

Ce facteur (n) tend vers l'infini pour un réacteur à écoulement piston idéal. Pour $n = 8$, l'efficacité d'un écoulement piston est excellente, elle est bonne pour $n = 3$ et faible pour $n = 2$. Le réacteur à écoulement complètement mélangé idéal obtient un $n = 1$.

5.2 VERIFICATION DE LA VALIDITE DE L'ESSAI

L'allure générale de la courbe doit être examinée. La concentration de traceur devrait augmenter et décroître doucement. Des sauts soudains peuvent indiquer des problèmes de débits, de contamination ou des interférences.

La masse de traceur recouvrée pendant l'essai doit être d'au moins 90 % de la masse injectée. Ceci indique qu'il n'y a pas eu d'interférence due à des réactions chimiques impliquant le traceur et que l'horaire d'échantillonnage était adéquat. Un pourcentage recouvré entre 75 % et 90 % est raisonnable, mais peut indiquer qu'il y a des zones mortes dans le réacteur, que le mélange n'est pas idéal, que l'échantillonnage n'était pas assez fréquent, qu'il y a des erreurs analytiques ou que l'essai a été arrêté trop tôt. Un pourcentage recouvré plus petit que 75 % indique qu'il y a eu un problème substantiel lors du test. Le test n'est donc pas acceptable dans ce cas. Le test pourra être répété, si on réussit à trouver ce ou ces problèmes.

Le temps de rétention moyen (T_{moyen}) obtenu avec la formule 5-3 devrait être comparé au TRH théorique calculé avec la formule 2-1. Des valeurs non similaires peuvent indiquer qu'il y a des zones mortes et des courants préférentiels, qu'il y a des inexactitudes au niveau du débit mesuré ou du volume du réacteur ou encore qu'il y a

un problème au niveau de la concentration du traceur injecté ou mesuré. Le temps de rétention moyen (T_{moyen}) doit être près du temps de rétention hydraulique théorique (TRH). La valeur du T_{50} doit aussi être près des 2 autres valeurs, mais est habituellement plus faible que le TRH. Si cela n'est pas vrai, l'essai devrait être répété (Teefy, 1996).

5.3 COMPARAISON DES COURBES OBTENUES SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS

La courbe « F » doit être normalisée pour pouvoir la comparer aux courbes des réacteurs idéaux et aux courbes obtenues sous différentes conditions telles que deux essais à débits différents. Il suffit de normaliser le temps. Le temps normalisé, T_N , est obtenu en divisant le temps mesuré (colonne 1 du tableau A 07-5.1) par le temps de rétention moyen (T_{moyen}). La concentration normalisée (C_N) est obtenue par la formule suivante (Teefy, 1996) :

$$C_N = C_e \times V_R / M_T \quad (5-6)$$

où C_e = concentration moyenne mesurée à l'effluent (col. 5 du tableau A 07-5.1)

V_R = volume du réacteur

M_T = masse de traceur ajoutée

La courbe normalisée est la courbe de C_N en fonction de T_N .

6.0 REFERENCES

TEEFY, S. (1996). Tracer Studies in Water Treatment Facilities: A Protocol and Case Studies. AWWARF (American Water Works Association Research Foundation): Denver, CO.

HACH COMPANY. (1998). Pocket Colorimeter Analysis System Instruction Manual Fluoride. HACH, Ames, Iowa.

MERCK & CO., INC. (1976). The Merck Index - an Encyclopedia of Chemicals and Drugs. 9th Edition. Merck & Co., Rahway, NJ.

ANNEXE B : PROTOCOLES D'OPÉRATION

SECTION 1 : PROTOCOLE IS OP 01 - CHOIX DES DÉBITS D'EAU ET DE MÉTHANOL POUR OPÉRATION NORMALE ET REMISE EN SERVICE DE LA FILIÈRE DE DÉNITRIFICATION

PROTOCOLE D'OPÉRATION	
Auteur : Isabel Sauvé	Date : 2000-02-16
Vérifié par :	Protocole No IS OP 01
Titre : Choix des débits d'eau et de méthanol pour opération normale et remise en service de la filière de dénitrification après la vidange d'un réacteur	
Mots clés : débit, charge, méthanol, biomasse, nitrates, vidange	

1.0 DEBITS D'EAU ET DE METHANOL EN OPERATION NORMALE

1.1 CHOIX DU DEBIT D'EAU

Le choix du débit est effectué à partir de la charge en nitrates, laquelle est estimée en fonction du taux de dénitrification réalisé. La formule suivante est utilisée pour calculer le débit en fonction de la charge estimée :

$$Q = \frac{Ch_{NO_3-N} \times 10^6 \text{ mg/kg}}{C_{NO_3-N} \times 1440 \text{ min/d}} \quad (1-1)$$

où : Q = débit de nouvelle eau à l'affluent (L/min)
 Ch_{NO_3-N} = charge en nitrates à l'affluent (kg N/d)
 C_{NO_3-N} = concentration en nitrates à l'affluent (mg N/L)

Le débit calculé est ensuite arrondi à la valeur la plus proche qu'il est possible de respecter.

1.2 FORMULE POUR LE CALCUL DU DEBIT DE METHANOL

Le méthanol est dosé à partir de la formule suivante :

$$Q_{MeOH (50\%)} = 0.00624 \times C_{NO_3-N} \times Q + 0.00235 \times C_{O_2} \times Q \quad (1-2)$$

où : $Q_{MeOH (50\%)}$ = débit de méthanol (dilué à 50%) total à ajouter (ml/min)
 C_{NO_3-N} = concentration en nitrates à l'affluent ou enlevée* (mg N/L)
 Q = débit de nouvelle eau qui entre dans la filière (L/min)
 C_{O_2} = concentration en oxygène de l'eau (mg O₂/L)

* Si la charge en nitrate qui entre dans le réacteur est plus élevée que la capacité de la biomasse à dénitrifier, la valeur « C_{NO_3-N} » devrait être estimée en fonction de la

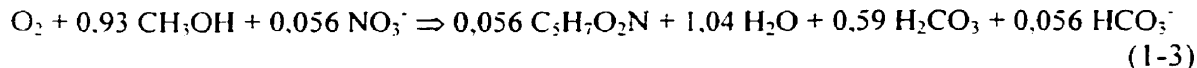
concentration en nitrates que la biomasse est capable d'enlever (concentration en nitrates à l'affluent - concentration à l'effluent). Ceci permettra d'éviter de surestimer la quantité de méthanol à ajouter.

Cette formule prend en compte, la dilution du méthanol (50% volumique), les besoins en méthanol pour la croissance de la biomasse, ainsi que le méthanol nécessaire à la désoxygénation et à la dénitrification. La démonstration du calcul des constantes de conversion (0,00624 ml MeOH 50% / mg NO₃⁻-N et 0,00235 ml MeOH 50% / mg O₂) est effectuée à la section 1.3. Un exemple de calcul du débit de méthanol requis est effectué à la section 1.4.

Le débit calculé est divisé dans les deux réacteurs, soit 40% du débit de méthanol sera injecté dans le réacteur 1 (désoxygénateur) et 60% dans le réacteur 2 (dénitrificateur).

1.3 DEMONSTRATION DU CALCUL DES CONSTANTES DE CONVERSION DU METHANOL

Selon l'équation générale de la désoxygénation suivante,



où CH₃OH = formule chimique du méthanol

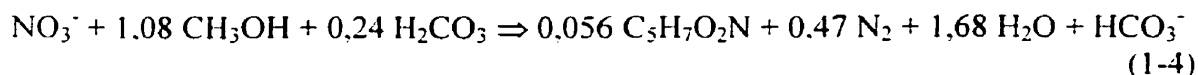
la croissance de la biomasse C₅H₇O₂N est prise en compte

on calcule le volume de méthanol à ajouter pour désoxygéner 1 mg d'oxygène :

$$V_{\text{MeOH}} = \frac{0,93 \text{ mol MeOH}}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{32 \text{ g MeOH}}{1 \text{ mol MeOH}} \times \frac{1 \text{ ml de MeOH}}{0,7914 \text{ g MeOH}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{32000 \text{ mg O}_2} \times 2$$

$$V_{\text{MeOH}} = 0,00235 \text{ ml MeOH dilué à 50\% / mg O}_2$$

Selon l'équation générale de la dénitrification suivante,



on calcule le volume de méthanol à ajouter pour dénitrifier 1 mg de nitrate :

$$V_{\text{MeOH}} = \frac{1,08 \text{ mol MeOH}}{1 \text{ mol NO}_3^-} \times \frac{32 \text{ g MeOH}}{1 \text{ mol MeOH}} \times \frac{1 \text{ ml de MeOH}}{0,7914 \text{ g MeOH}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14000 \text{ mg N}} \times 2$$

$$V_{\text{MeOH}} = 0,00624 \text{ ml MeOH dilué à 50\% / mg NO}_3^-\text{-N}$$

1.4 EXEMPLE DE CALCUL DES DEBITS D'EAU ET DE METHANOL

Si à l'effluent de la filière la somme des concentrations en nitrate et en nitrite est plus petite que 10 mg N/L, le débit peut être augmenté. Voici un exemple de calcul du nouveau débit d'eau à l'affluent et du débit de méthanol à ajouter.

Exemple :

1. Choix du débit d'eau :

La charge en nitrates choisie pour calculer le nouveau débit, doit être légèrement plus élevée que le taux de dénitrification.

Ex. Si le taux de dénitrification est de 0.5 kg N/d, on peut choisir d'augmenter la charge à 0.75 kg N/d et si la concentration du SLM est de 130 mg NO₃-N/L, le débit, selon la formule 1-1, sera de :

$$Q = \frac{Ch_{NO_3-N} \times 10^6 \text{ mg/kg}}{C_{NO_3-N} \times 1440 \text{ min/d}} = \frac{0.75 \text{ kg N/d} \times 10^6 \text{ mg/kg}}{130 \text{ mg N/L} \times 1440 \text{ min/d}} = 4 \text{ L/min}$$

2. Calcul des débits de méthanol :

Le débit de méthanol est calculé à partir de la formule 1-2, comme suit :

$$\begin{aligned} Q_{MeOH (50\%)} &= (0.00624 \times C_{NO_3-N} + 0.00235 \times C_{O_2}) \times Q \\ &= (0.00624 \times 130 + 0.00235 \times 10) \times 4 \\ &= 3.3 \text{ ml de méthanol 50\%/min} \end{aligned}$$

Le débit de méthanol calculé est divisé entre les deux réacteurs. 60% du méthanol dans le réacteur 2 et 40% dans le réacteur 1. Dans cet exemple, le réacteur 2 (dénitrificateur) recevrait 2 ml de méthanol 50% par minute et le réacteur 1 recevrait 1.5 ml de méthanol par minute. Le débit de méthanol doit être arrondi au 0.5ml près.

2.0 REMISE EN SERVICE APRES LA VIDANGE D'UN REACTEUR

Lorsqu'un des deux réacteurs de la filière de dénitrification est vidé de son eau, il importe d'ajouter du méthanol au démarrage de façon à ce que la dénitrification reprenne rapidement. Le méthanol sera ajouté proportionnellement à la quantité de nouvelle eau qui sera ajoutée dans la filière (ou la quantité d'eau qui a été vidangée).

2.1 ÉTAPES DE REMISE EN SERVICE

1. Évaluer la quantité de nouvelle eau qui sera ajoutée en fonction du volume du ou des réacteurs purgés. Le réacteur 1 a un volume immergé de 1514 L et le réacteur 2 a un volume de 1434 L.
2. Ajouter doucement la quantité de méthanol nécessaire dans le réacteur 1 (désoxygénateur) en même temps que la filière est remplie. Le calcul de la quantité de méthanol requis est décrit à la section 2.2.
3. Faire fonctionner le système en circuit fermé à grand débit pendant 15 minutes.
4. Ouvrir en circuit ouvert selon les conditions d'opération précédant la vidange.

2.2 CALCUL DE LA QUANTITE DE METHANOL A AJOUTER

La quantité de méthanol à ajouter est calculée par la formule suivante :

$$V_{\text{MEOH}} = (0,00624 \times C_{\text{NO}_3\text{-N}} + 0,00235 \times 10 \text{ mg O}_2/\text{L}) \times V_{\text{eau}} \quad (2-1)$$

où

V_{MEOH} = volume de méthanol 50% à ajouter dans le réacteur de désoxygénation (ml)

V_{eau} = volume d'eau neuve qui sera ajoutée (L)

$C_{\text{NO}_3\text{-N}}$ = concentration en nitrate de l'eau à l'affluent (mg N/L)

2.3 EXEMPLE DE CALCUL

Combien de méthanol faut-il ajouter si le réacteur de dénitrification (réacteur 2) a été vidé pour le nettoyage des grilles?

Données: - Seulement le réacteur de dénitrification a été vidé ; $V_{\text{eau}} = 1434 \text{ L}$

- La concentration en nitrates du SLM est de 130mg N/L ($C_{\text{NO}_3\text{-N}}$)

Le volume de méthanol à ajouter dans ce cas serait donc de :

$$\begin{aligned} V_{\text{MEOH}} &= (0,00624 \times 130 + 0,00235 \times 10) \times 1434 \\ &= 1200 \text{ ml de méthanol dilué 50\% volumique, donc } 1.2 \text{ L} \end{aligned}$$

Les 1.2 L seront ajoutés dans le réacteur 1, car l'eau du réacteur 1 servira à remplir le réacteur 2 et la nouvelle eau sera ajoutée dans le réacteur 1. Il serait préférable que le méthanol soit ajouté graduellement pendant le remplissage et non d'un seul coup.

ANNEXE B : PROTOCOLES D'OPÉRATION (suite)**SECTION 2 : PROTOCOLE IS OP 02 - VÉRIFICATION MANUELLE DU DÉBIT**

PROTOCOLE D'OPÉRATION	
Auteur : Isabel Sauvé	Date : 2000-02-11
Vérifié par :	Protocole No IS OP 02
Titre : Vérification manuelle du débit	

Le débit doit être vérifié manuellement au minimum une fois par 12 heures, au point C.

Matériel requis :

- Récipient gradué
- Chronomètre

Étapes de vérification du débit :

- 1- On ouvre le robinet d'échantillonnage C, puis on ferme la vanne située sur la conduite pour que le débit total d'eau s'écoule dans le récipient. On met le récipient gradué sous le jet d'eau et on chronomètre 30 secondes. Le volume d'eau recueilli dans ces 30 secondes doit être équivalent au débit requis (L/min) divisé par 2 (0.5 min), soit un volume de 0.5 x le débit.
- 2- Si le débit est adéquat, on peut rouvrir la vanne de la conduite et refermer le robinet d'échantillonnage.
- 3- Si le débit n'est pas adéquat, on doit le réajuster et recommencer l'étape 1.

Note :

Dans le cas, où les débitmètres n'indiquent pas le même débit que celui mesuré manuellement, il sera nécessaire de nettoyer les débitmètres.

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS

SECTION 1 : TEST DE TRAÇAGE DU RÉACTEUR DE DÉNITRIFICATION (RÉACTEUR 2)

RÉSULTATS D'ESSAIS

Auteur : Isabel Sauvé

Date de l'essai: 20 décembre 1999

Titre de l'essai : Test de traçage du réacteur de dénitrification (réacteur 2)

Essai effectué en conformité avec le protocole expérimental :

IS MScA 07 - Traçage aux fluorures des réacteurs de désoxygénation et dénitrification du Biodôme de Montréal

Disponibilité du protocole : Annexe A - Section 7

PRÉPARATION :

L'essai se voulait être au débit maximum d'eau pouvant passer par la filière. Le jour de l'essai, les pompes ne permirent pas un débit constant plus élevé que 22 L/min. Le tableau C1-1 établit le protocole d'échantillonnage qui a été suivi pendant cet essai. En tout, 49 g F⁻ ont été ajoutés.

Tableau C1-1: Protocole d'échantillonnage lors du traçage du réacteur 2

Essai à un débit de 22 L/min, TRH = 65 min				
	Début (min)	Fin (min = heure)	Nombre d'échantillons	Fréquence d'échantillonnage
Segment 1	0	45	31	1 min 30
Segment 2	45	95 = 1h35	20	2 min 30
Segment 3	95	125 = 2h05	10	3 min
Segment 4	125	190 = 3h10	10	6 min 30
Segment 5	190	242 = 4h02	4	13 min
Segment 6	242	322 = 5h22	4	20 min

DONNÉES :

Les tableaux C1-2 et C1-3, présentent respectivement les données brutes lors de l'essai, à l'affluent et à l'effluent du réacteur.

Tableau C1-2 : Concentration du milieu

Description :	Concentration mesurée (mg F/L)	Point d'échantillonnage
Avant l'essai	3,3	A
Avant l'essai	3,4	B
Pendant l'essai (0h15)	3,4	A
Pendant l'essai (1h29)	3,4	B
Pendant l'essai (2h22)	3,2	B
Pendant l'essai (3h20)	3,4	B
Pendant l'essai (4h10)	3,4	B
C_{milieu} moyen :	3,4	

Tableau C1-3 : Données brutes à l'effluent du réacteur 2

	No échant.	Temps h:min:sec	C _{mesurée} mg F/L		Dilution	C _{réelle mesurée} mg F/L	C _{corrigée} mg F/L
Segment I	0	0:00:00	0,34	0,34	10	3,4	0,0
	1	0:01:30	1,22		20	24,4	21,0
	2	0:03:00	1,48	1,50	20	29,8	26,4
	3	0:04:30	1,62	1,62	20	32,4	29,0
	4	0:06:00	1,63	1,62	20	32,5	29,1
	5	0:07:30	0,84	0,84	40	33,6	30,2
	6	0:09:00	0,80	0,83	40	32,6	29,2
	7	0:10:30	1,63	1,63	20	32,6	29,2
	8	0:12:00	1,51	1,48	20	29,9	26,5
	9	0:13:30					
	10	0:15:00	1,50	1,47	20	29,7	26,3
	11	0:16:30					
	12	0:18:00	1,45	1,43	20	28,8	25,4
	13	0:19:30	1,40		20	28,0	24,6
	14	0:21:00					
	15	0:22:30	1,36	1,36	20	27,2	23,8
	16	0:24:00					
	17	0:25:30	1,30		20	26,0	22,6
	18	0:27:00	1,27	1,28	20	25,5	22,1
	19	0:28:30					
	20	0:30:00	1,24	1,23	20	24,7	21,3
	21	0:31:30					
	22	0:33:00	1,17	1,17	20	23,4	20,0
	23	0:34:30					
	24	0:36:00					
	25	0:37:30	1,12	1,11	20	22,3	18,9
	26	0:39:00					
	27	0:40:30	1,07		20	21,4	18,0
	28	0:42:00	1,05	1,01	20	20,6	17,2
	29	0:43:30					
	30	0:45:00	1,01	1,02	20	20,3	16,9

Tableau C1-3 : Données brutes à l'effluent du réacteur 2 (suite)

	No échant.	Temps h:min:sec	C _{mesurée} mg F/L		Dilution	C _{réelle mesurée} mg F/L	C _{corrigée} mg F/L
Segment 2	31	0:47:30					
	32	0:50:00	0.92	0.94	20	18.6	15.2
	33	0:52:30	0.90	0.92	20	18.2	14.8
	34	0:55:00	0.90	0.88	20	17.8	14.4
	35	0:57:30					
	36	1:00:00	0.81		20	16.2	12.8
	37	1:02:30					
	38	1:05:00	0.79		20	15.8	12.4
	39	1:07:30	0.79	0.79	20	15.8	12.4
	40	1:10:00					
	41	1:12:30	0.70	0.72	20	14.2	10.8
	42	1:15:00					
	43	1:17:30	0.68		20	13.6	10.2
	44	1:20:00					
	45	1:22:30	0.64	0.66	20	13.0	9.6
	46	1:25:00					
	47	1:27:30	0.57	0.61	20	11.8	8.4
	48	1:30:00	1.07	1.07	10	10.7	7.3
	49	1:32:30					
	50	1:35:00	0.53	0.52	20	10.5	7.1
Segment 3	51	1:38:00					
	52	1:41:00	0.49	0.51	20	10.0	6.6
	53	1:44:00					
	54	1:47:00	0.86	0.87	10	8.7	5.3
	55	1:50:00					
	56	1:53:00	0.79	0.82	10	8.1	4.7
	57	1:57:00					
	58	1:59:00	0.78	0.79	10	7.9	4.5
	59	2:02:00					
	60	2:05:00	0.72	0.74	10	7.3	3.9
Segment 4	61	2:11:30					
	62	2:18:00	0.69	0.69	10	6.9	3.5
	63	2:24:30					
	64	2:31:00	0.60	0.62	10	6.1	2.7
	65	2:37:30					
	66	2:44:00	0.55	0.56	10	5.6	2.2
	67	2:51:00					
	68	2:57:00	0.55	0.57	10	5.6	2.2
	69	3:03:30					
	70	3:10:00	0.51	0.51	10	5.1	1.7
Segment 5	71	3:23:00					
	72	3:36:00	0.48	0.45	10	4.7	1.3
	73	3:49:00					
	74	4:02:00	0.42	0.40	10	4.1	0.7
Segment 6	75	4:20:00	0.41	0.41	10	4.1	0.7
	76	4:40:00	0.38	0.37	10	3.8	0.4
	77	5:00:00	0.37		10	3.7	0.3
	78	5:20:00	0.37		10	3.7	0.3

CALCULS :

Le tableau C1-4 permet le calcul de la masse recouverte et le traçage de la figure 4.2 incluse à la section 4.1.2 de ce mémoire. Le tableau C1-5 est une préparation aux calculs du temps de rétention moyen et de la variance. Les paramètres de l'essai sont calculés ci-dessous :

Temps de rétention hydraulique théorique :

$$TRH = 1430L / 22 L/min = 65 \text{ min}$$

Temps de rétention moyen :

$$T_{\text{moyen}} = \Sigma \text{ Colonne 1} / \Sigma \text{ Colonne 2 du tableau C1-5}$$

$$T_{\text{moyen}} = 62 \text{ min}$$

Variance :

$$\sigma^2 = (\Sigma \text{ Colonne 3} / \Sigma \text{ Colonne 2}) - (T_{\text{moyen}})^2 \text{ du tableau C1-5}$$

$$\sigma^2 = 3472$$

Nombre de réacteurs complètement mélangés en cascade :

$$N_{RCM} = T_{\text{moyen}}^2 / \sigma^2$$

$$N_{RCM} = 1,11$$

Temps de rétention modal :

La valeur T_M est lue sur le tableau C1-3 ou sur la figure 4.1, incluse à la section 4.1.2 de ce mémoire.

$$T_M = 7,5 \text{ min}$$

Temps de rétention T_x :

Les valeurs T_x sont lues sur le tableau C1-4 ou sur la figure 4.2, incluse à la section 4.1.2 de ce mémoire.

$$T_{10} = 9 \text{ min}$$

$$T_{50} = 50 \text{ min}$$

$$T_{90} = 242 \text{ min}$$

Indice de dispersion :

$$I_M = T_{90} / T_{10} = 27$$

Efficacité volumétrique :

$$E_V = 100 / I_M = 3,7$$

Efficacité de déplacement :

$$E_D = T_{\text{moyen}} / TRH = 0,95$$

Facteur d'efficacité :

$$n = T_{\text{moyen}} / (T_{\text{moyen}} - T_M) = 1,14$$

Tableau C1-4: Calcul de la masse recouvrée

Temps (min)	Δt (min)	C corrigée (mg F/L)	C moyenne (mg F/L)	M recouvrée (mg F)	M recouvrée cumulative (g)	M recouvrée normalisée
0.0	-	0.0	-	-	-	-
1.5	1.5	21.0	10.5	347	0.35	0.01
3.0	1.5	26.4	23.7	782	1.13	0.02
4.5	1.5	29.0	27.7	914	2.04	0.04
6.0	1.5	29.1	29.1	959	3.00	0.06
7.5	1.5	30.2	29.7	978	3.98	0.08
9.0	1.5	29.2	29.7	980	4.96	0.10
10.5	1.5	29.2	29.2	964	5.92	0.12
12.0	1.5	26.5	27.9	919	6.84	0.14
15.0	3.0	26.3	26.4	1742	8.58	0.18
18.0	3.0	25.4	25.9	1706	10.29	0.21
19.5	1.5	24.6	25.0	825	11.12	0.23
22.5	3.0	23.8	24.2	1597	12.71	0.26
25.5	3.0	22.6	23.2	1531	14.24	0.29
27.0	1.5	22.1	22.4	738	14.98	0.31
30.0	3.0	21.3	21.7	1432	16.41	0.33
33.0	3.0	20.0	20.7	1363	17.78	0.36
37.5	4.5	18.9	18.9	1871	19.65	0.40
40.5	3.0	18.0	18.5	1218	20.87	0.43
42.0	1.5	17.2	17.6	581	21.45	0.44
45.0	3.0	16.9	17.1	1125	22.57	0.46
50.0	5.0	15.2	16.1	1766	24.34	0.50
52.5	2.5	14.8	15.0	825	25.16	0.51
55.0	2.5	14.4	14.6	803	25.97	0.53
60.0	5.0	12.8	13.6	1496	27.46	0.56
65.0	5.0	12.4	12.6	1386	28.85	0.59
67.5	2.5	12.4	12.4	682	29.53	0.60
72.5	5.0	10.8	11.6	1276	30.81	0.63
77.5	5.0	10.2	10.5	1155	31.96	0.65
82.5	5.0	9.6	9.9	1089	33.05	0.67
87.5	5.0	8.4	9.0	990	34.04	0.69
90.0	2.5	7.3	7.9	432	34.47	0.70
95.0	5.0	7.1	7.2	792	35.26	0.72
101	6.0	6.6	6.9	986	36.25	0.74
107	6.0	5.3	5.9	889	37.14	0.76
113	6.0	4.7	5.0	743	37.88	0.77
119	6.0	4.5	4.6	601	38.48	0.79
125	6.0	3.9	4.2	551	39.03	0.80
138	13.0	3.5	3.7	1058	40.09	0.82
151	13.0	2.7	3.1	887	40.98	0.84
164	13.0	2.2	2.4	694	41.67	0.85
177	13.0	2.2	2.2	622	42.29	0.86
190	13.0	1.7	2.0	558	42.85	0.87
216	26.0	1.3	1.5	844	43.69	0.89
242	26.0	0.7	1.0	558	44.25	0.90
260	18.0	0.7	0.7	277	44.53	0.91
280	20.0	0.4	0.5	231	44.76	0.91
300	20.0	0.3	0.3	143	44.90	0.92
320	20.0	0.3	0.3	132	45.04	0.92

Tableau C1-5: Calculs pour le temps de rétention moyen et la variance

t min	Δt min	C _{correcte} mg F/L	Colonne 1 $t \times C \times \Delta t$	Colonne 2 $C \times \Delta t$	Colonne 3 $t^2 \times C \times \Delta t$
0,0	-	0,0	0,0	0,0	0
1,5	1,5	21,0	47,3	31,5	71
3,0	1,5	26,4	119	39,6	356
4,5	1,5	29,0	196	43,5	881
6,0	1,5	29,1	262	43,7	1571
7,5	1,5	30,2	340	45,3	2548
9,0	1,5	29,2	394	43,8	3548
10,5	1,5	29,2	460	43,8	4829
12,0	1,5	26,5	477	39,8	5724
15,0	3,0	26,3	1184	78,9	17753
18,0	3,0	25,4	1372	76,2	24689
19,5	1,5	24,6	720	36,9	14031
22,5	3,0	23,8	1607	71,4	36146
25,5	3,0	22,6	1729	67,8	44087
27,0	1,5	22,1	895	33,2	24166
30,0	3,0	21,3	1917	63,9	57510
33,0	3,0	20,0	1980	60,0	65340
36,0	3,0	18,4	1987	55,2	71539
37,5	1,5	18,9	1063	28,4	39867
40,5	3,0	18,0	2187	54,0	88574
42,0	1,5	17,2	1084	25,8	45511
45,0	3,0	16,9	2282	50,7	102668
50,0	5,0	15,2	3800	76,0	190000
52,5	2,5	14,8	1943	37,0	101981
55,0	2,5	14,4	1980	36,0	108900
60,0	5,0	12,8	3840	64,0	230400
65,0	5,0	12,4	4030	62,0	261950
67,5	2,5	12,4	2093	31,0	141244
72,5	5,0	10,8	3915	54,0	283838
77,5	5,0	10,2	3953	51,0	306319
82,5	5,0	9,6	3960	48,0	326700
87,5	5,0	8,4	3675	42,0	321563
90,0	2,5	7,3	1643	18,3	147825
95,0	5,0	7,1	3373	35,5	320388
101	6,0	6,6	4000	39,6	403960
107	6,0	5,3	3371	31,5	360644
113	6,0	4,7	3153	27,9	356255
119	6,0	4,5	3177	26,7	378099
125	6,0	3,9	2925	23,4	365625
138	13,0	3,5	6279	45,5	866502
151	13,0	2,7	5300	35,1	800315
164	13,0	2,2	4584	28,0	751743
177	13,0	2,2	5062	28,6	896009
190	13,0	1,7	4199	22,1	797810
216	26,0	1,3	7020	32,5	1516320
242	26,0	0,7	4404	18,2	1065865
260	18,0	0,7	3276	12,6	851760
280	20,0	0,4	1960	7,0	548800
300	20,0	0,3	1800	6,0	540000
320	20,0	0,3	1920	6,0	614400
		Σ	122931	1979	14506622

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS (suite)**SECTION 2 : ESSAIS DE CARACTÉRISATION CHIMIQUE - SUIVI RÉGULIER DES
NITRATES ET DES NITRITES**

RÉSULTATS D'ESSAIS	
Auteur : Isabel Sauvé	Date des essais: Sept. 1998 à aujourd'hui
Titre des essais : Essais de caractérisation chimique - suivi régulier des nitrates et des nitrites	
Essais effectués en conformité avec le protocole expérimental : IS MScA 01 - Détermination des formes d'azote et du carbone organique total contenus dans l'eau de mer	
Disponibilité du protocole : Annexe A - Section 1	

Le tableau C2-1 présente les résultats de la première phase d'opération, soit l'opération en circuit fermé (CF). Lors de ces lots de démarrage, la température était maintenue autour de 25°C par l'arrêt périodique des pompes. Le méthanol était ajouté d'un seul coup, dans le réacteur 1 et dans le bassin de transfert, en début de lot.

Le tableau C2-2 présente les résultats de la deuxième phase d'opération, soit l'opération en circuit ouvert avec recirculation (COR). Le débit recirculé en amont du réacteur 1 équivaut au débit de circulation ($Q_{\text{circul.}}$) entre les unités de traitement moins le débit de nouvelle eau (Q_{affluent}) qui entre dans la filière. Le débit de nouvelle eau (Q_{affluent}) est égal au débit de l'effluent. La concentration à l'affluent du réacteur 1 (A') doit être calculée, car la nouvelle eau (Baie) et l'eau recirculée ne sont pas mélangées avant d'entrer dans le réacteur. Deux conduites différentes entrent dans le réacteur.

Le tableau C2-3 présente les résultats de la troisième phase d'opération, soit l'opération en circuit ouvert (CO). Du 2 au 5 octobre le réacteur de dénitrification a été arrêté pour réparer une pièce brisée sur la pompe de recirculation interne (réacteur sans mouvement à l'intérieur, seulement changement d'eau). Le 7 octobre, le réacteur de désoxygénation a été arrêté et vidé pour le nettoyage manuel des biobilles. Il ne fut remis en marche que le 21 octobre, car on a profité de cet arrêt pour y installer 2 grilles et des buses pour permettre le lavage à contre-courant à l'eau et à l'air.

La détermination des nitrates a été effectuée selon la méthode 1 d'analyse des nitrates (voir protocole IS MScA 01) de septembre 1998 à mars 1999. Ensuite la méthode 2 a été utilisée.

Tableau C2-1: Résultats du suivi des nitrates et des nitrites lors des lots de démarrage

Phases	Jour	Date	NOx- mesurés	NO2- mesurés	NO3- calculés	Rendement
			mg N/L	mg N/L	mg N/L	g N/d
			C	C	C	Filière
CF 1	Démarrage de la filière le 2 septembre 1998 vers 15 heures Eau provenant du nettoyage des filtres à sable Ajout de 4.2 L de méthanol 50%					
	1	98-09-03	170	0.05	170	
	2	98-09-04	169	0.91	168	4
	3	98-09-05	167	21	147	7
	4	98-09-06	153	81	72	51
	5	98-09-07	150	150	0	11
	6	98-09-08	145	151	0	18
	7	98-09-09	126	142	0	69
	8	98-09-10	120	137	0	22
	9	98-09-11	113	130	0	26
	10	98-09-12	110	128	0	11
	11	98-09-13	103	123	0	26
	12	98-09-14	102	121	0	4
	13	98-09-15	102	116	0	0
	14	98-09-16	101	109	0	4
	15	98-09-17	101	107	0	0
	16	98-09-18	101	107	0	0
	Moyenne des jours 4 à 11:					
CF 2	Changement de lot vers 16h00 le 18 septembre 1998 La moitié du volume d'eau du lot CF1 a été conservé. Ajout de 2.5L de méthanol 50%					
	0	98-09-18	154	45	109	
	1	98-09-19	153	51	102	4
	2	98-09-20	144	56	88	33
	3	98-09-21	132	59	73	44
	4	98-09-22	130	69	61	7
	5	98-09-23	115	69	46	55
	6	98-09-24	100	83	17	55
	7	98-09-25	79	80	0	77
	8	98-09-26	67	74	0	44
	9	98-09-27	55	69	0	44
	10	98-09-28	47	54	0	29
	11	98-09-29	40	46	0	26
	12	98-09-30	37	40	0	11
	13	98-10-01	34	33	0	11
Moyenne des jours 2 à 10:						41

Tableau C2-1(suite): Résultats du suivi des nitrates et des nitrites lors des lots de démarrage

Phases	Jour	Date	NOx- mesurés mg N/L	NO2- mesurés mg N/L	NO3- calculés mg N/L	Rendement g N/d
			C	C	C	Filière
CF 3	Changement de lot vers 8h00 A.M. le 1er octobre 1998 1/3 d'eau nouvelle a été ajouté et 1,6L de méthanol 50%					
	1	98-10-02	72	41	31	
	2	98-10-03	60	57	3	45
	3	98-10-04	49	50	0	38
	4	98-10-05	41	43	0	29
	5	98-10-06	36	37	0	18
	6	98-10-07	29	29	0	28
	7	98-10-08	22	21	0	25
	8	98-10-09	17,5	19	0	17
	Moyenne:					28
CF 4	Changement de lot vers 13h le 9 octobre 1998 1/3 d'eau nouvelle a été ajouté et 1,5L de méthanol 50%					
	0	98-10-09	79	12	67	
	1	98-10-10	71	13	58	28
	2	98-10-11	63	15	49	27
	3	98-10-12	57	25	31	25
	4	98-10-13	49	43	6	27
	5	98-10-14	43	40	3	22
	6	98-10-15	37	35	2	23
	Moyenne:					25
CF 5	Changement de lot vers 13h le 15 octobre 1998 1/4 d'eau nouvelle a été ajouté et 1L de méthanol 50%					
	0	98-10-15	73	26	48	
	1	98-10-16	60	41	20	48
	2	98-10-17	50	52	0	38
	3	98-10-18	40	45	0	37
	4	98-10-19	34	36	0	20
	5	98-10-20	25	24	0	33
	Moyenne:					35
COR manqué	Ouverture en circuit ouvert avec recirculation le 21 octobre Difficultés de calibration du débit d'eau affluent et des débits de méthanol L'eau du réacteur a été trop diluée. Le lot CF 6 a été effectué pour rétablir le rapport eau neuve/méthanol.					
CF 6	Début 23 octobre vers 18h. ajout de 4,2L de méthanol 50%					
	1	98-10-24	170	12	158	
	2	98-10-25	150	37	113	71
	3	98-10-26	121	66	55	108
	4	98-10-27	97	85	12	84
	Moyenne:					88

Tableau C2-2 (suite): Résultats du suivi des nitrates et des nitrites en circuit ouvert avec recirculation

Phase	Date	Temp °C	Q affluent L/min	Q circul. L/min	Méthanol 50‰			NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ mesurés mg N/L			NO _x calculés mg N/L	NO _x ⁻ mesurés mg N/L			Rendement kg N/d							
					ml /min			mg N/L				Baie	B	C	E	Baie	B	C	E	R1	R2	Filière
					R1	R2		Baie	B	C												
COR 4	99-01-15	23	3,8	26,5	2	3	165	111	115	-	122	-	34	41	-	0,43	-0,15	0,27				
	99-01-18	25	3,8	26,5	2	3	165	84	45	-	62	-	11	27	-	-0,83	1,49	0,66				
	99-01-20	24	3,8	26,5	2	3	165	63	56	-	72	-	17	23	-	0,33	0,27	0,60				
	99-01-22	25	3,8	26,5	2	3	165	33	28	-	48	-	13	17	-	0,56	0,19	0,75				
	99-01-25	25	3,8	26,5	2	3	165	56	31	-	50	-	6,5	18	-	-0,22	0,95	0,73				
	99-01-27	25	3,8	26,5	2	3	165	32	20	-	41	-	3,1	11	-	0,34	0,46	0,79				
	99-01-29	26	3,8	26,5	2	3	165	27	19	-	40	-	6,9	11	-	0,49	0,31	0,80				
	99-02-01	27	3,8	26,5	2	3	166	24	15	-	37	-	-	4,2	-	0,48	0,34	0,83				
	99-02-03	28	3,8	26,5	2	3	167	13	5,7	-	29	-	1,9	4,5	-	0,60	0,28	0,88				
	99-02-05	29	3,8	26,5	2	3	168	13	5,1	-	28	-	1,7	4,5	-	0,59	0,30	0,89				
99-02-08	29	3,8	26,5	2	3	169	2,9	2,6	-	26	-	1,8	2,3	-	0,90	0,01	0,91					
										Moyenne:												
Bris	99-02-13	Bris du réacteur 2 - changement de méthode par la suite pour l'analyse des nitrates																				
COR 5	99-04-06	22,6	3,8	22,7			142	96	92	92	100	0,00	27,5	28,5	26,1	0,14	0,13	0,27				
	99-04-09	22,1	3,8	22,7	1	1,7	146	95	91	91	100	0,01	17,6	22,1	21,2	0,18	0,12	0,30				
										Moyenne:												
COR 6	99-04-12	24,0	1,9	22,7	1	1,7	142	46	42	41	50	0,01	9,4	14	13	0,14	0,11	0,28				
	99-04-15	27,2	1,9	22,7	1	1,7	137	35	35	35	44	0,01	6,1	9,8	10	0,30	-0,01	0,28				
	99-04-19	28,0	1,9	22,7	1	1,7	142	33	31	31	40	0,01	6,1	9,9	11	0,24	0,08	0,30				
	99-04-21	26,0	1,9	22,7	1	1,7	142	57	48	50	58	0,01	13	18	18	0,04	0,28	0,25				
	99-04-26	33,0	1,9	22,7	2	3	150	11	10	10	22	0,00	0,6	0,7	0,7	0,36	0,02	0,38				
										Moyenne:												
COR 7	99-04-29	30,0	3,8	22,7	2	3	142	6,0	0,0	0,1	24	0,01	0,62	0,14	0,06	0,58	0,20	0,78				
	99-05-06	27,0	3,8	22,7	2,5	4,5	144	3,3	0,8	1,5	25	0,00	0,64	0,08	0,21	0,72	0,08	0,78				
										Moyenne:												
										Moyenne:												

Tableau C2-2 (suite): Résultats du suivi des nitrates et des nitrites en circuit ouvert avec recirculation

Phase	Date	Temp °C	Q affluent L/min	Q circul. L/min	Méthanol 50%				NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ mesurés mg N/L				NO _x calculés mg N/L		NO ₂ ⁻ mesurés mg N/L				Rendement kg N/d			
					ml /min		R2	Baie	B	C	E	A'	Baie	B	C	E	R1	R2	Filière			
					R1	R2																
COR 8	99-05-10	22,0	5,7	22,7	2,5	4,5	141	85	88	85	99	0,00	24	34	30	0,47	-0,10	0,46				
	99-05-12	24,0	5,7	22,7	2,5	4,5	138	50	50	48	71	0,01	18	16	24	0,68	0,00	0,74				
	99-05-17	22,6	5,7	22,7	2,5	4,5	142	46	41	43	68	0,01	13	19	18	0,73	0,16	0,81				
	99-05-19	23,5	5,7	22,7	2,5	4,5	141	47	39	41	66	0,00	14	20	19	0,62	0,26	0,82				
	99-05-25	21,7	5,7	22,7	2,5	4,5	152	71	71	70	91	0,00	27	36	35	0,66	0,01	0,67				
	99-05-27	23,1	5,7	22,7	2,5	4,5	155	47	45	44	72	0,01	21	25	25	0,83	0,05	0,91				
	99-05-31	21,4	5,7	22,7	2,5	4,5	136	82	82	78	93	0,01	30	32	43	0,36	-0,01	0,47				
	99-06-03	21,5	5,7	22,7	2	4	161	77	70	72	94	0,01	24	37	32	0,58	0,22	0,73				
	99-06-07	21,9	5,7	22,7	2	4	147	75	57	59	81	0,01	25	36	37	0,21	0,58	0,72				
	99-06-10	23,2	5,7	22,7	2	4	142	44	39	40	66	0,01	21	22	22	0,71	0,15	0,84				
	99-06-14	22,1	5,7	22,7	3	4	133	57	50	49	70	0,00	19	29	28	0,42	0,25	0,69				
	99-06-17	24,7	5,7	22,7	3	4	130	33	30	27	53	0,01	10	14	13	0,64	0,12	0,84				
	99-06-21	23,2	5,7	22,7	3	4	135	42	44	41	65	0,00	15	18	19	0,75	-0,06	0,77				
	99-06-25	22,6	5,7	22,7	3	4	136	25	30	32	58	0,01	18	14	21	1,08	-0,18	0,86				
	99-06-28	20,0	5,7	22,7	3	4	120	81	74	81	91	0,01	27	38	39	0,33	0,23	0,32				
	99-07-02	20,6	5,7	22,7	3	4	130	69	64	63	80	0,00	23	30	30	0,34	0,18	0,55				
	99-07-05	22,0	5,7	22,7	3	4	125	56	47	48	68	0,00	18	24	24	0,37	0,30	0,63				
99-07-08	23,2	5,7	22,7	3	4	122	30	27	29	52	0,00	11	13	13	0,71	0,10	0,77					
99-07-19	22,5	5,7	22,7	3	4	125	44	38	30	54	0,00	15	22	21	0,33	0,19	0,78					
99-07-22	25,6	5,7	22,7	3	4	125	9,8	14	16	44	0,00	3,2	7,5	6,2	1,10	-0,13	0,89					
Moyenne:																	0,60	0,12	0,71			

Tableau C2-2 (suite): Résultats du suivi des nitrates et des nitrites en circuit ouvert avec recirculation

Phase	Date	Temp °C	Q affluent L/min	Q circuit. L/min	Méthanol 50%		NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ mesurés				NO _x calculés mg N/L	NO ₂ ⁻ mesurés				Rendement kg N/d		
					ml /min		mg N/L					mg N/L				kg N/d		
					R1	R2	Baie	B	C	E		A'	Baie	B	C	E	R1	R2
COR 9	99-07-26	18,7	11,4	26,5	4	5,5	115	70	63	62	85	0,00	20	27	27	0,56	0,26	0,87
	99-07-29	19,1	11,4	26,5	4	5,5	107	61	59	59	80	0,01	21	28	28	0,74	0,06	0,79
	99-08-02	18,2	11,4	26,5	4	5,5	114	77	72	69	88	0,01	21	28	29	0,43	0,18	0,73
	99-08-05	18,2	11,4	26,5	4	5,5	104	79	77	78	89	0,01	25	34	33	0,39	0,06	0,44
	99-08-09	17,9	11,4	26,5	4	5,5	107	75	72	73	88	0,01	27	35	36	0,49	0,11	0,56
Moyenne: 0,52 0,13 0,68																		
COR 10	99-08-12	19,9	7,6	30,3	1,5	6	105	56	52	53	66	0,01	32	36	36	0,44	0,15	0,57
	99-08-16	19,1	7,6	30,3	1,5	6	106	63	59	65	76	0,01	31	35	35	0,57	0,17	0,45
	99-08-19	19,9	7,6	30,3	1,5	6	98	50	44	46	59	0,00	31	37	37	0,40	0,25	0,57
	99-08-23	19,9	7,6	30,3	1,5	6	108	65	61	61	73	0,00	30	43	43	0,32	0,18	0,52
	99-08-26	19,8	7,6	30,3	1,5	6	106	68	55	55	68	0,00	26	43	43	-0,01	0,55	0,56
	99-08-30	21,1	7,6	30,3	1,5	6	105	40	44	43	58	0,01	36	39	39	0,78	-0,16	0,68
	99-09-02	19,2	7,6	30,3	1,5	6	108	61	59	60	72	0,01	38	44	45	0,48	0,09	0,53
	99-09-07	18,2	7,6	30,3	1,5	6	105	70	68	68	77	0,01	34	39	37	0,29	0,08	0,40
	99-09-09	19,8	7,6	30,3	1,5	6	103	70	68	69	77	0,01	35	46	48	0,31	0,11	0,37
	99-09-13	19,5	7,6	30,3	1,5	6	105	72	62	63	74	0,01	47	50	48	0,06	0,44	0,46
	99-09-15	19,7	7,6	30,3	1,5	6	105	73	74	74	81	0,01	40	48	48	0,36	-0,04	0,34
	99-09-20	19,7	7,6	30,3	1,5	6	112	71	68	69	79	0,01	34	39	40	0,37	0,14	0,47
	99-09-22	22,2	5,7	30,3	1	5	105	51	40	41	53	0,00	29	33	33	0,09	0,46	0,52
	Moyenne: 0,34 0,19 0,50																	

Légende:

Q affluent: Débit d'eau du SLM qui entre dans le réacteur 1
 Q circuit.: Débit d'eau qui circule entre les unités de la filière
 Baie: Concentration du SLM
 B: Point d'échantillonnage à l'effluent du réacteur 1
 C: Point d'échantillonnage à l'effluent du réacteur 2

E: Effluent de la filière
 A': Concentration calculée à l'affluent du réacteur 1
 R1: Réacteur 1 (désoxygénéateur)
 R2: Réacteur 2 (dénitrificateur)

Tableau C2-3 (suite): Résultats du suivi des nitrates et des nitrites en circuit ouvert

Phases	Date	Temp. °C	Débit L/min	Methanol 50% ml/min		NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ mesurés mg N/L				NO ₂ ⁻ mesurés mg N/L				Rendement kg N/d		
				R1	R2	Baie	B	C	E	Baie	B	C	E	R1	R2	Filière
CO 4	99-12-23	20,0	6	1	5	133	115	102	104	0,01	5,77	62,7	66,7	0,16	0,11	0,25
	00-01-05	19,5	6	1	5	125	125	115	109	0,02	5,09	52,9	56,3	0,00	0,09	0,14
	00-01-10	21,0	6	1	5	115	115	105	-	0,01	6,11	58,3	-	0,00	0,09	0,09
	00-01-14	20,5	6	2,5	3,5	135	131	108	113	0,01	8,1	85,2	58,8	0,03	0,20	0,19
	00-01-18	19,5	6	2,5	3,5	110	109	104	105	0,02	8,23	53,8	56,3	0,00	0,04	0,04
	00-01-21	19,5	6	2,5	3,5	125	125	107	109	0,04	5,95	40,9	43,7	0,00	0,15	0,14
	00-01-24	20,5	6	2,5	3,5	132	124	103	103	0,03	7,78	54,9	59,6	0,07	0,18	0,25
Moyenne:																0,16
CO 5	00-01-26	20,5	6	0,5	1,5	130	130	112	112	0,01	3,70	163	172	0,00	0,16	0,16
	00-01-31	19,5	6	0,5	1,5	126	117	112	112	0,01	5,06	47,4	52,3	0,08	0,04	0,12
	00-02-03	19,0	6	0,5	1,5	110	109	106	106	0,01	4,84	47,3	49,9	0,01	0,02	0,03
	00-02-07	20,0	6	0,5	1,5	120	120	107	109	0,01	6,96	44,8	46,0	0,00	0,11	0,10
	00-02-10	22,5	6	0,5	1,5	116	116	93	93	0,01	7,96	57,7	67,1	0,00	0,20	0,20
	00-02-14	22,5	6	0,5	1,5	102	103	73	73	0,02	11,6	54,8	58,3	-0,01	0,26	0,25
CO 5	00-02-17	22,5	6	0,5	1,5	120	122	110	110	0,00	5,95	60,9	52,7	-0,02	0,10	0,09
	00-02-21	22,5	6	0,5	1,5	110	110	86	85	0,01	5,82	47,4	48,6	0,00	0,21	0,22
Moyenne:																0,14

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS (suite)

SECTION 3 : TEST COMPARATIF DE DÉNITRIFICATION AVEC OU SANS AZOTE AMMONIACAL

RÉSULTATS D'ESSAIS	
Auteur : Isabel Sauvé	Date de l'essai: 13 juillet 1999
Titre de l'essai : Test comparatif de dénitrification avec ou sans azote ammoniacal	
Essai effectué en conformité avec le protocole expérimental : IS MScA 02 – Test de dénitrification avec ou sans ajout d'azote ammoniacal	
Disponibilité du protocole : Annexe A - Section 2	

PRÉPARATION:

- 210 cubes de média colonisés ont été ajoutés dans chacun des réacteurs expérimentaux (Erlenmeyers).
- Un volume de 400 ml d'eau de mer a été ajouté dans chacun des réacteurs expérimentaux. La concentration en nitrates de cette eau était de 141 mg NO₃⁻/L.
- Un volume de 0,4 ml de méthanol à 50% dilué a été ajouté dans chacun des réacteurs expérimentaux.
- 0,02 g de NH₄Cl a été ajouté dans 4 des 8 réacteurs expérimentaux, soit dans les réacteurs R5 à R8.

DONNÉES :

Les concentrations mesurées sont détaillées dans le tableau C5-1. Le tableau C5-2 montre les moyennes et les écart-types pour chacune des conditions de l'essai soit avec ou sans azote ammoniacal.

ANALYSE DES DONNÉES :

La figure 4.6 (chapitre 4.3.1 du présent mémoire) montre les courbes moyennes de concentration en nitrates en fonction du temps obtenues. Les droites de tendance linéaire y sont tracées. Les équations de ces droites sont :

- $y = -0,4536 x + 120,7$ pour les échantillons sans NH₄
 - $y = -0,4056 x + 119,4$ pour les échantillons avec NH₄
- où y = concentration et x = temps en minutes.

Les performances moyennes calculées selon les droites de tendance linéaire sont donc de :

- 0,1622 mg N/min pour les échantillons sans NH₄
- 0,1814 mg N/min pour les échantillons avec NH₄

Ce qui donne une **performance moyenne journalière** de :

- **0,2336 g N/d pour les échantillons sans NH₄**
- **0,2613 g N/d pour les échantillons avec NH₄**

Tableau C3-2: Concentrations moyennes et écart-types

No éch.	Temps (min)	Concentration en NOx (mg N/L)							
		sans NH ₄				avec NH ₄			
		Moy.	min.	max.	σ	Moy.	min.	max.	σ
0	0	112	109	115	2,07	115	113	116	1,25
1	15	107	105	110	1,93	109	107	111	1,36
2	30	104	101	107	2,23	105	104	107	1,36
3	45	100	96,7	105	2,80	103	100	107	2,47
4	60	96,2	92,6	99,4	2,49	96,8	94,3	100	1,88
5	80	90,6	87,0	93,2	2,53	90,2	86,9	93,9	2,49
6	100	84,5	80,1	87,5	2,84	82,6	78,7	86,7	2,85
7	120	77,3	73,5	80,5	2,94	73,3	67,8	78,1	3,63
8	140	67,7	61,7	71,9	3,79	59,4	52,2	65,5	4,72
9	160	60,7	57,0	65,0	3,24	46,9	38,2	54,2	5,76
10	180	51,0	47,2	54,1	3,00	32,8	26,1	41,5	6,05
11	200	40,1	32,9	46,5	4,93	24,2	19,7	30,4	3,99
12	220	28,7	22,0	37,3	5,67	15,2	9,05	20,4	4,09
13	240	17,6	16,7	18,7	0,81	7,23	2,35	10,7	3,19
14	255	9,61	7,02	11,6	1,74	2,04	0,73	4,03	1,25
15	270	6,71	3,10	10,8	2,74	0,56	0,13	1,21	0,41
16	285	1,94	0,14	4,06	1,50	0,13	0,10	0,19	0,04

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS (suite)

SECTION 4 : TEST D'ACTIVITÉ ET ESTIMATION DES MVES - RÉACTEUR 1

RÉSULTATS D'ESSAIS	
Auteur : Isabel Sauvé	Date des essais: 8 et 9 octobre 1999
Titre des essais : Test d'activité et estimation des MVES - Réacteur 1 Essais effectués en conformité avec les protocoles expérimentaux : IS MScA 04 - Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal IS MScA 06 - Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de désoxygénation du Biodôme de Montréal Disponibilité des protocoles : Annexe A - Sections 4 et 6	

1.0 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE BIOMASSE

Les tableaux C4-1 à C4-5 donnent les résultats de l'essai effectué en conformité avec le protocole IS MScA 04. Les masses moyennes unitaires de matières en suspension (MES) et de matières volatiles en suspension (MVES) obtenues, sont respectivement de **5,28 g MES / biobille** et **3,26 g MVES / biobille**. Il est possible d'estimer la quantité de MES et de MVES présentes dans le réacteur à partir de ces données.

1.1 ESTIMATION DU NOMBRE DE BIOBILLES PRÉSENTES DANS LE RÉACTEUR 1

Cette estimation a été effectuée avant les modifications effectuées le 9 octobre 1999 sur le réacteur.

- Lors de l'essai, il fut mesuré qu'environ 94 ± 1 biobilles occupent un volume de 25 L.
- Puisque le volume occupé par les biobilles dans le réacteur 1 était de **1515 L** (avant le 9 octobre), il y avait environ **5696 ± 61 biobilles** dans le réacteur.

1.2 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE BIOMASSE DANS LE RÉACTEUR

La quantité de biomasse est obtenue en multipliant la masse unitaire de MVES par le nombre de biobilles présentes dans le réacteur.

Le réacteur contenait le 8 octobre environ **30075 ± 322 g de MES** et **18569 ± 200 g de MVES**.

Tableau C4-1: Détermination de la masse d'une biobille propre

Masse de 10 biobilles propres (g):	16,437	16,337	16,340	16,630	16,577
	16,561	16,538	16,558	16,443	16,396
Masse moyenne (g):					16,482
Note: Équivaut à la valeur B du protocole.					

Tableau C4-2: Détermination du rapport sels/eau

No Échantillon:	1	2	3	4	5
PAR PESÉES:					
Masse du bécher propre et sec (g)	56,585	53,249	50,616	45,923	49,935
Masse du bécher et de l'eau salée (g)	125,990	137,796	128,035	111,264	134,072
Masse après séchage (sels et bécher) (g)	58,529	55,627	52,770	47,739	52,292
PAR CALCULS:					
Masse de l'eau (g)	67,461	82,169	75,265	63,525	81,780
Masse des sels (g)	1,944	2,378	2,154	1,816	2,357
Rapport sels/eau	0,0288	0,0289	0,0286	0,0286	0,0288
Rapport sel/eau moyen :					0,0288

Tableau C4-3: Détermination des MES et MVES qui se sont détachées dans l'eau de trempage des biobilles

Volume total d'eau de trempage (ml)		4220				
PAR PESÉES:						
No filtre:	36	37	28	31	29	30
Masse du filtre sec et capsule (g)	1,1063	1,1068	1,0787	1,0921	1,0804	1,0808
Volume d'eau filtrée (ml)	18	19,5	20	18	20	21
Masse après séchage à 104°C (g)	1,1454	1,1556	1,1302	1,1294	1,1288	1,1317
Masse après séchage à 550°C (g)	1,1211	1,1266	1,0978	1,1061	1,0988	1,1004
Note: Les masses après séchage comprennent le filtre, la capsule et le filtrat.						
PAR CALCULS:						
Masse de MES recueillies sur le filtre (g)	0,0391	0,0488	0,0515	0,0373	0,0484	0,0509
Masse de MVES recueillies sur le filtre (g)	0,0243	0,029	0,0324	0,0233	0,0300	0,0313
Rapport MVES / MES	0,6215	0,5943	0,6291	0,6247	0,6198	0,6149
Moyenne (g MVES / g MES) :					0,617	
Rapport g MES/ml	0,0022	0,0025	0,0026	0,0021	0,0024	0,0024
Moyenne (g MES / ml) :					0,002	
CALCULS À PARTIR DE LA MOYENNE:						
Masse totale de MES présentes dans l'eau de trempage (g)			9,963			

Tableau C4-4: Détermination des MES attachées à chaque biobille

No Biobille	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
No Coupelle:	50	26	1	43	25	19	5	4	7	8	39	14				
PAR PESEES:																
Masse de la coupelle vide et sèche (g):	166,018	154,960	155,825	153,939	154,145	144,551	167,830	152,566	152,610	169,438	152,564	162,329	136,328			
Masse de la coupelle et de la biobille humide (g):	284,006	262,602	252,175	200,644	210,490	189,769	221,880	248,771	239,555	233,532	275,870	316,612	242,018			
Masse de la coupelle et de la biobille sèche (g):	194,420	182,863	178,538	173,928	175,345	164,274	187,256	177,912	177,602	191,518	194,495	208,830	177,266			
PAR CALCULS:																
Masse de l'eau (g): C	89,586	79,739	73,637	26,716	35,145	25,495	34,624	70,859	61,953	42,014	81,375	107,782	64,752			
Masse des sels (g): D = 0.0288x C	2,580	2,296	2,121	0,769	1,012	0,734	0,997	2,041	1,784	1,210	2,344	3,104	1,865			
Masse de la biobille humide (g): A + B + C + D	117,988	107,642	96,350	46,705	56,345	45,218	54,050	96,205	86,945	64,094	123,306	154,283	105,690			
Biomasse attachée (g MES): A	9,340	9,125	4,110	2,738	3,706	2,507	1,947	6,823	6,726	4,388	6,623	10,433	6,109			
Repartition des MES de l'eau de trempage (g)	1,248	1,219	0,549	0,366	0,495	0,335	0,260	0,912	0,899	0,586	0,885	1,394	0,816			
Biomasse totale (g MES/biobille)	10,588	10,344	4,659	3,103	4,201	2,842	2,207	7,735	7,624	4,974	3,754	5,913	3,463			
Biomasse totale (g MVES/biobille)	6,537	6,386	2,877	1,916	2,594	1,754	1,363	4,775	4,707	3,071	2,318	2,318	3,651			

Tableau C4-5: Biomasse moyenne présente sur une biobille

Description	Moyenne	Ecart-type	CV
Matières en suspension par biobille (g MES / biobille)	5,28	2,57	49 %
Matières volatiles en suspension par biobille (g MVES / biobille)	3,26	1,59	49 %

Note: Les échantillons étaient très hétérogènes !

2.0 TEST D'ACTIVITÉ DE LA DÉNITRIFICATION

Les tableaux C4-6 à C4-8 et les figures C4-1 à C4-4 donnent les résultats du test d'activité effectué en conformité avec le protocole IS MScA 06. La performance moyenne des 4 réacteurs expérimentaux calculée au tableau C4-8 est de **0,0098 g N / g MVES / d.** à partir de cette donnée, il est possible d'estimer la performance du réacteur de désoxygénation (réacteur 1 du Biodôme).

2.1 ESTIMATION DE LA PERFORMANCE DU RÉACTEUR DE DÉSOXYGÉNATION

Par le calcul suivant :

$$0.0098 \text{ g N / g MVES / d} \times 18569 \text{ g de MVES} = 0,182 \text{ kg N/ d.}$$

Tableau C4-6: Préparation et données générales

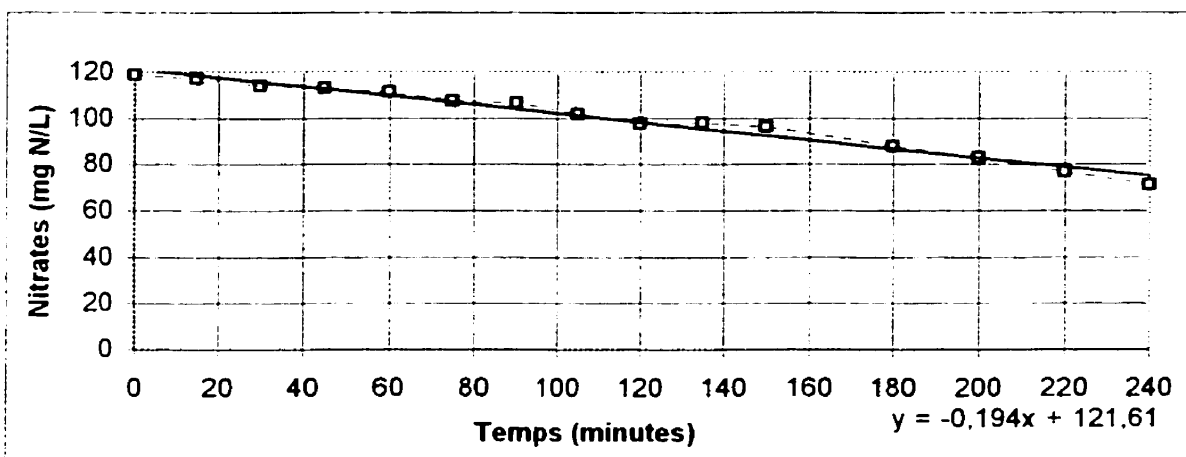
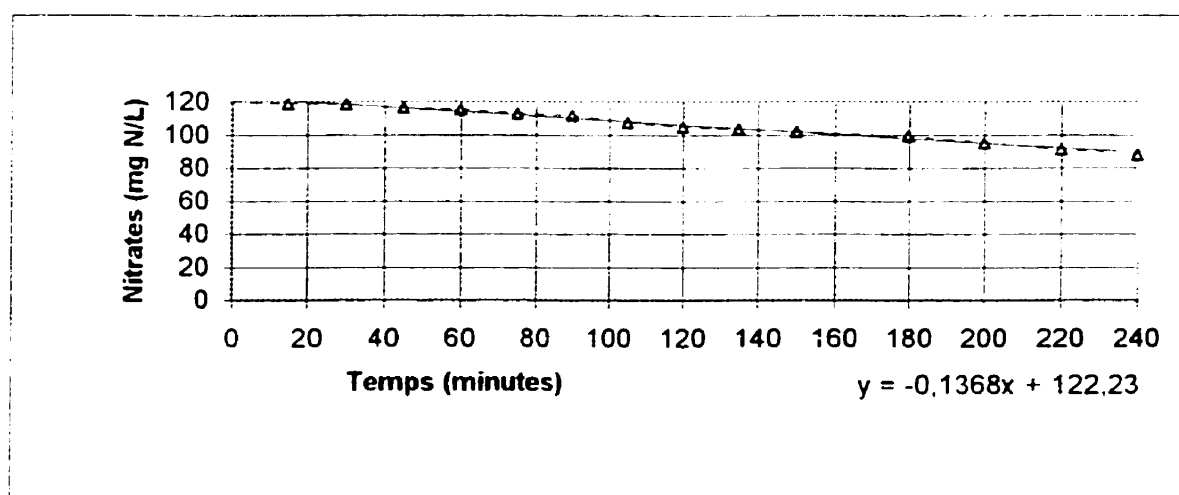
Description:	R1	R2	R3	R4
MESURES AVANT LE TEST D'ACTIVITÉ				
Masse biobille + biomasse humide sans eau (g):	95,840	79,602	98,410	89,290
Volume d'eau ajouté (mL):	450	450	422	450
Volume de méthanol ajouté (ml):	0,45	0,45	0,45	0,45
MESURES APRÈS LE TEST D'ACTIVITÉ				
Masse Erlen + eau + biobille + biomasse (g):	585,380	567,005	529,933	573,379
Masse sèche après passage à 104°C (g): ¹	243,882	239,531	218,789	241,071
Masse de l'Erlenmeyer propre et sec (g):	201,048	200,478	172,112	199,88
CALCULS DE LA BIOMASSE PRÉSENTE À LA FIN DE L'ESSAI				
Masse de l'eau à la fin de l'essai (g):	341,498	327,474	311,144	332,308
Masse des sels à la fin de l'essai (g): ²	9,820	9,417	8,948	9,556
Masse de MES à la fin de l'essai (g MES): ³	16,532	13,154	21,247	15,153
Masse de biomasse à la fin de l'essai (g MVES) ⁴	10,206	8,121	13,118	9,355
Notes:				
¹ La masse sèche comprend la masse de l'Erlenmeyer, de la biobille et de la biomasse				
² Calculé à partir du rapport rapport sels/ eau moyen = 0,0288 (voir tableau C6-2).				
³ La masse moyenne d'une biobille propre (16,482 g) est prise en compte dans ce calcul (voir tableau C6-1).				
⁴ Calculé à partir du rapport MVES / MES moyen = 0,617 (voir tableau C6-3)				

Tableau C4-7: Suivi des concentrations en nitrates

Ech.	Temps min	Concentration en NOx (mg N/L)			
		R1	R2	R3	R4
0	0	119	121	118	120
1	15	117	119	114	118
2	30	114	118	113	117
3	45	113	116	111	116
4	60	111	115	109	113
5	75	108	113	108	112
6	90	107	112	104	111
7	105	102	108	102	106
8	120	97,6	105	101	105
9	135	98,1	104	101	103
10	150	96,3	102	100	102
12	180	87,8	99,3	93,2	96,2
13	200	82,9	95,1	88,7	92,3
14	220	76,9	91,4	87,8	89,8
15	240	71,1	87,7	82,9	83,7

Tableau C4-8: Calcul de la performance de dénitrification

Description	R1	R2	R3	R4
Volume d'eau ajouté (L) ¹	0,450	0,450	0,422	0,450
Performance selon la tendance linéaire (mg N/min)	0,0873	0,0616	0,0577	0,0616
Performance selon la droite de tendance linéaire (g N/d)	0,1257	0,0886	0,0831	0,0886
Biomasse à la fin de l'essai (g MVES) ¹	10,207	8,121	13,118	9,355
Performance en fonction de la biomasse (g N/g MVES/d)	0,0123	0,0109	0,0063	0,0095
Performance moyenne (g N/ g MVES /d):				0,0098
Écart-type (g N/ g MVES / d):				0,0026
Note: ¹ Report du tableau C6-6				

**Figure C4-1: Concentrations et tendance linéaire réacteur expérimental 1****Figure C4-2: Concentrations et tendance linéaire réacteur expérimental 2**

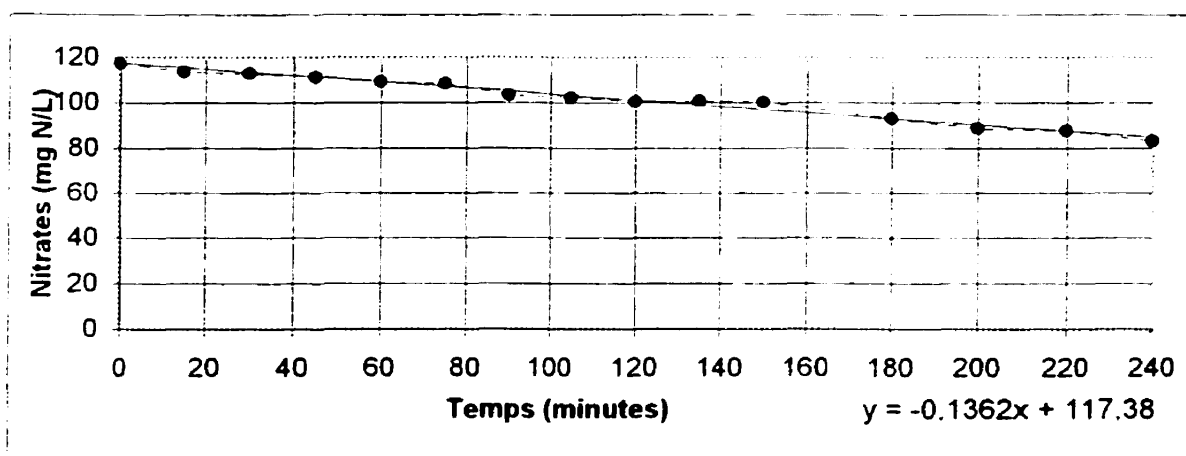


Figure C4-3: Concentrations et tendance linéaire réacteur expérimental 3

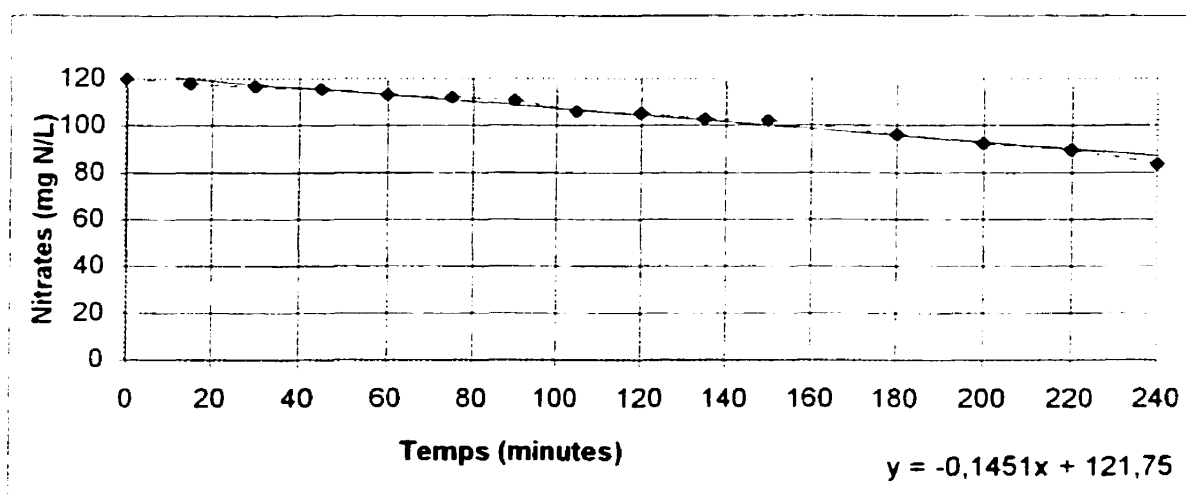


Figure C4-4: Concentrations et tendance linéaire réacteur expérimental 4

ANNEXE C : RÉSULTATS D'ESSAIS (suite)

SECTION 5 : TEST D'ACTIVITÉ ET ESTIMATION DES MVES - RÉACTEUR 2

RÉSULTATS D'ESSAIS	
Auteur : Isabel Sauvé	Date des essais: 2 novembre 1999
Titre des essais : Test d'activité et estimation des MVES - Réacteur 2	
Essais effectués en conformité avec les protocoles expérimentaux :	
IS MScA 03 - Estimation de la quantité de matières volatiles dans le réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal	
IS MScA 05 - Test d'activité de la dénitrification de la biomasse du réacteur de dénitrification du Biodôme de Montréal	
Disponibilité des protocoles : Annexe A - Sections 3 et 5	

1.0 ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE BIOMASSE

Les tableaux C5-1 à C5-4 donnent les résultats de l'essai effectué en conformité avec le protocole IS MScA 03. Les masses moyennes unitaires de matières en suspension (MES) et de matières volatiles en suspension (MVES) obtenues, sont respectivement de **0,020 g MES / cube** et **0,011 g MVES / cube** en date du 2 novembre 1999. Il est possible d'estimer la quantité de MES et de MVES présentes dans le réacteur à partir de ces données.

Estimation du nombre de cubes de médium dans le réacteur 2 et de la biomasse présente le 2 novembre 1999 :

Lorsqu'il n'y a pas d'eau dans le réacteur, les cubes de médium qui reposent sur la grille de inférieure du réacteur occupent un volume d'environ **242 ±1 L**, volume calculé à partir des données suivantes : diamètre du réacteur = 0,928 m, hauteur occupée par les cubes de médium = 0,356 m et volume occupé par les cubes dans le hublot = 1 L.

Les cubes de médium du fond sont très peu ou pas compressés par la faible masse des cubes du dessus. Un essai en laboratoire a permis de déterminer que **200 cubes** de médium occupent un volume de **0,215 ±0,005 L**. Il y a donc approximativement **225 060 cubes** de médium dans le réacteur. Puisqu'il y a 0,011 g de MVES par cube, il y a approximativement **2476 ±64 g de MVES** dans le réacteur (le 2 novembre 1999).

Tableau C5-1: Détermination de la masse moyenne d'un cube propre

Numéro de la coupelle	115	78	102	18	16
Masse de la coupelle (g)	44,208	43,325	48,536	44,483	41,931
Nombre de cubes dans la coupelle	50	50	50	51	50
Masse des cubes déshydratés + coupelle (g)	45,760	44,824	50,059	46,047	43,463
Masse moyenne des cubes (g)	0,031	0,030	0,030	0,031	0,031
Masse moyenne d'un cube (g):					0,031

Tableau C5-2: Détermination du rapport sels/eau

No Echantillon:	1	2	3	4	5
PAR PESÉES:					
Masse du bécher propre et sec (g)	56,585	53,249	50,616	45,923	49,935
Masse du bécher et de l'eau salée (g)	125,990	137,796	128,035	111,264	134,072
Masse après séchage (sels et bécher) (g)	58,529	55,627	52,770	47,739	52,292
PAR CALCULS:					
Masse de l'eau (g)	67,461	82,169	75,265	63,525	81,780
Masse des sels (g)	1,944	2,378	2,154	1,816	2,357
Rapport sels/eau	0,0288	0,0289	0,0286	0,0286	0,0288
Rapport sels/eau moyen:					0,0288

Tableau C5-3: Détermination du rapport MVES/MES

PAR PESÉES:				
No filtre:	1	2	3	4
Masse du filtre sec et capsule (g)	1,1074	1,1080	1,1036	1,1063
Masse après séchage à 104°C (filtre, capsule, filtrat) (g)	1,1199	1,1166	1,1170	1,1152
Masse après séchage à 550°C (filtre, capsule, filtrat) (g)	1,1130	1,1113	1,1102	1,1097
PAR CALCULS:				
Masse de MES recueillies sur le filtre (g)	0,0125	0,0086	0,0134	0,0089
Masse de MVES recueillies sur le filtre (g)	0,0069	0,0053	0,0068	0,0055
Rapport MVES / MES	0,552	0,616	0,507	0,618
Rapport MVES / MES moyen (g/g):				0,573

Tableau C5-4: Détermination de la masse de MVES par cube

No Coupelle:	79	21	39	85	30
PAR PESÉES:					
Masse de la coupelle vide et sèche (g)	41,620	39,218	40,943	42,579	42,809
Nombre de cubes de média	40	40	40	41	40
Masse coupelle + cubes humides (g)	53,201	50,299	52,475	54,427	57,875
Masse coupelle + cubes secs (g)	43,900	41,433	43,231	44,907	45,164
PAR CALCULS:					
Masse de l'eau (g): C	9,301	8,866	9,244	9,520	12,711
Masse des sels (g): D = 0,0288x C	0,268	0,255	0,266	0,274	0,366
Masse des cubes humides (g): A + B + C + D	11,581	11,081	11,532	11,848	15,066
MES moyennes (g MES/cube): A	0,020	0,019	0,020	0,020	0,019
Biomasse (g MVES/cube)	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011
Masse moyenne de MVES présentes sur un cube de médium (g MVES / cube):					0,011
Écart-type:					0,0003
Coefficient de variation (%):					3

2.0 TEST D'ACTIVITÉ DE LA DÉNITRIFICATION

Les tableaux C5-5 à C5-7 et les figures C5-1 et C5-2 donnent les résultats du test d'activité effectué en conformité avec le protocole IS MScA 05. La performance moyenne des 4 réacteurs expérimentaux calculée au tableau C5-7 est de **0,0646 g N / g MVES / d**. À partir de cette donnée, il est possible d'estimer la performance du réacteur de dénitrification (réacteur 2 du Biodôme).

Estimation de la performance du réacteur de dénitrification :

Par le calcul suivant :

$$0,0646 \text{ kg N / kg MVES / d} \times 2476 \text{ g de MVES} = 0,160 \text{ kg N/ d.}$$

Tableau C5-5: Préparation et données générales

Description	R1	R2	R3	R4
Volume de méthanol 50% ajouté (ml):	0,4	0,4	0,4	0,4
Volume d'eau ajouté (ml):	400	400	400	400
Estimation de la biomasse présente dans chaque réacteurs expérimentaux (Erlenmeyers)				
Nombre de cubes de médium ajouté	197	198	207	202
Biomasse présente en début d'essai (g MVES/Erlenmeyer) ¹	2,217	2,228	2,330	2,273
Note: ¹ Calculé à partir de la biomasse moyenne sur un cube de médium = 0,011 g MVES / cube (voir tableau C7-4)				

Tableau C5-6: Suivi des concentrations en nitrates

Ech.	Temps min	Concentration en NOx (mg N/L)			
		R1	R2	R3	R4
0	0	114	116	113	115
1	20		113	111	111
2	40	108	109	108	108
3	60	102	104	103	102
4	80	99	100	100	100
5	100	97,7	98,2	98,2	98,7
6	120	96,1	95,3	94,0	96,5
7	140	92,6	91,8	89,8	91,8
8	160	90,2	89,9	87,4	90,2
9	180	87,5	87,5	84,8	88,6
10	200	79,2	80,9	76,4	80,8
11	220	71,3	74,2	66,8	72,7
12	240	63,0	65,0	60,2	66,5
13	260	53,6	56,4	51,0	58,8
14	280	41,5	45,0	38,7	45,5
15	300	36,9	39,9	33,6	39,8
16	330	27,3	31,7	23,1	

Tableau C5-7: Calcul de la performance de dénitrification

Description	R1	R2	R3	R4
Volume d'eau ajouté (L) ¹	0,400	0,400	0,400	0,400
Performance selon la droite de tendance linéaire (mg N/min)	0,1052	0,0997	0,1085	0,0926
Performance selon la droite de tendance linéaire (g N/d)	0,1514	0,1435	0,1563	0,1333
Masse de biomasse en début d'essai (g MVES) ¹	2,217	2,228	2,330	2,273
Performance en fonction de la biomasse (g N/g MVES/d)	0,0683	0,0644	0,0671	0,0586
Performance moyenne (g N / g MVES /d):				0,0646
Écart-type (g N / g MVES /d):				0,0043
Note: ¹ Report du tableau C7-5				

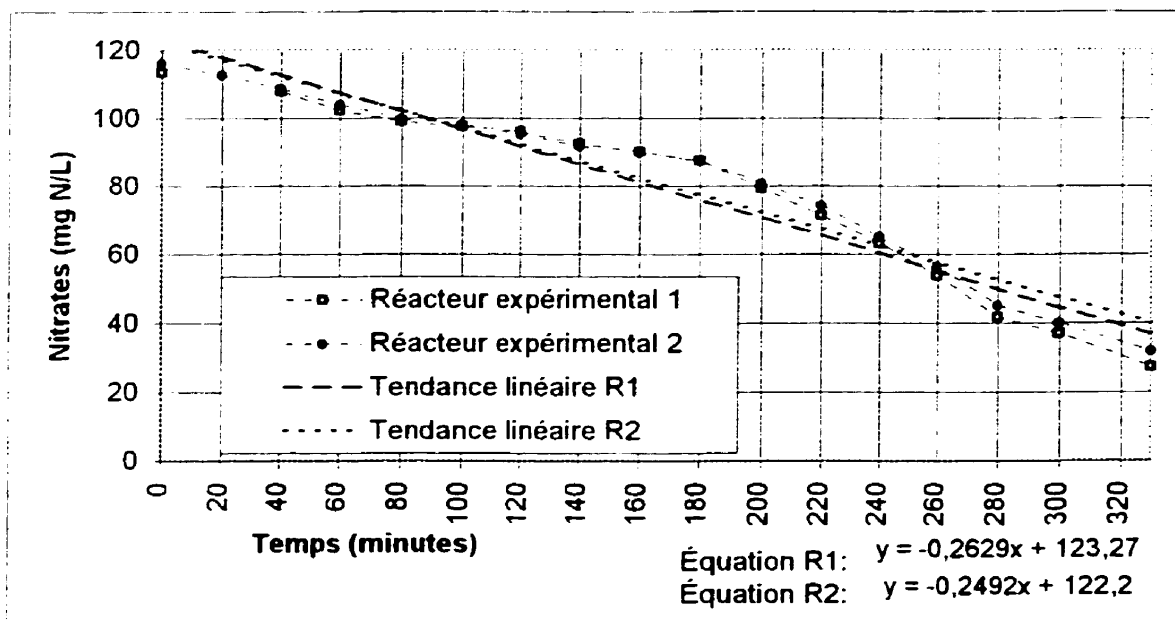


Figure C5-1: Concentrations et tendance linéaire réacteurs expérimentaux 1 et 2

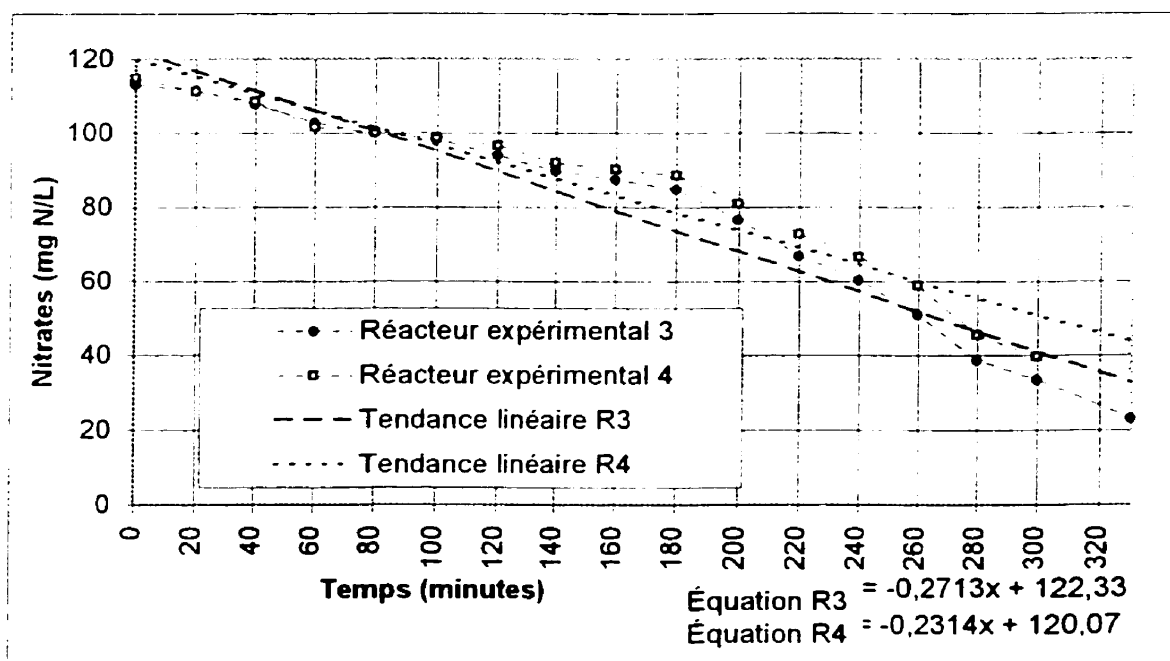


Figure C5-2: Concentrations et tendance linéaire réacteurs expérimentaux 3 et 4

ANNEXE D : CALCULS ET ANALYSE

SECTION 1 : BILANS DE MASSE DU CARBONE ET DE L'AZOTE

CALCULS ET ANALYSE

Auteur : Isabel Sauvé

Titre: Bilans de masse du carbone et de l'azote

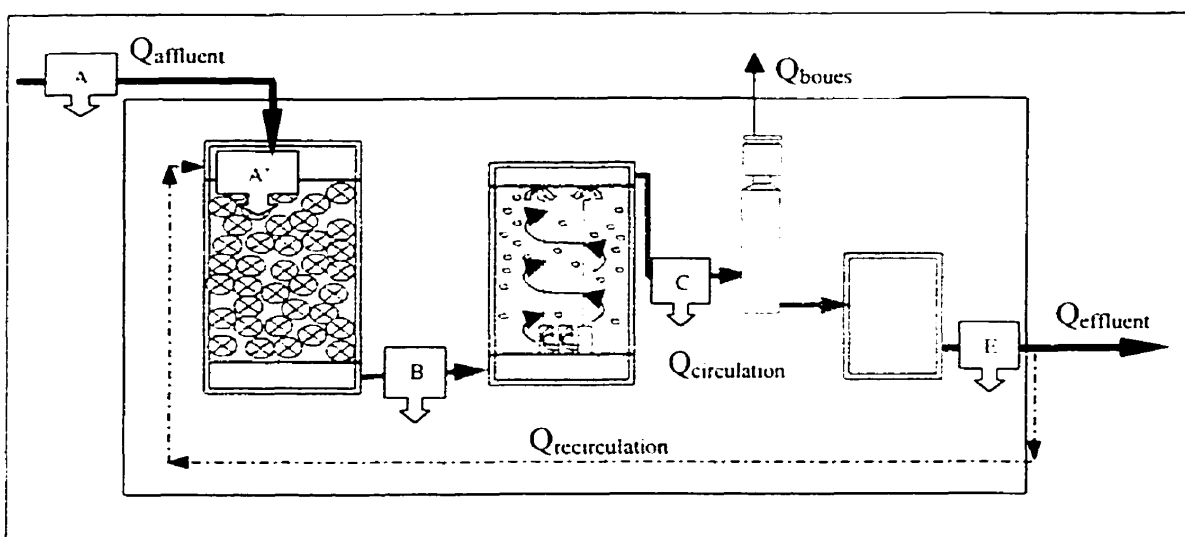
Effectués à partir des résultats des essais de caractérisation chimique :

Annexe C - Section 2

1.0 NOTIONS DE BASE DES BILANS

1.1 LÉGENDE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS UTILISÉS

La figure D1-1 montre l'emplacement des différents points d'échantillonnage et les débits respectifs.



Légende:

$$C \text{ point A'} = (C \text{ point A} \cdot Q_{\text{affluent}} + C \text{ point E} \cdot Q_{\text{recirculation}}) \div Q_{\text{circulation}}$$

$$Q_{\text{affluent}} = Q_{\text{effluent}}$$

$$Q_{\text{circulation}} = Q_{\text{recirculation}} - Q_{\text{effluent}} = \text{débit qui passe dans et entre les réacteurs, des points A' à E.}$$

$$\text{Pour les phases sans recirculation: } Q_{\text{affluent}} = Q_{\text{circulation}} = Q_{\text{effluent}}$$

Q_{boues} = débit des boues enlevées par l'écumeur de protéines, ce débit et les charges enlevées à cet endroit ne sont pas connus, car les boues sont très diluées avec de l'eau d'aqueduc.

Figure D1.1: Localisation des divers points d'échantillonnage

Sigles et abréviations utilisées :

C = Concentration (mg/L)

M = Charge massique (g/min)

Q = Débit (L/min)

R = Rapport d'oxydation (g/g ; voir les constantes théoriques calculées au chapitre 2)

A = Rapport d'assimilation (g/g ; voir les constantes théoriques calculées au chapitre 2)

1.2 BILANS DE MASSE DE L'AZOTE

La figure D1-2 donne les équations utilisées pour le calcul du bilan de l'azote autour de la filière au complet. Puisque les gaz n'ont pu être mesurés, il fut pris en considération que les nitrates et les nitrites enlevés (M_{NO_x}) avaient été dénitrifiés ou assimilés.

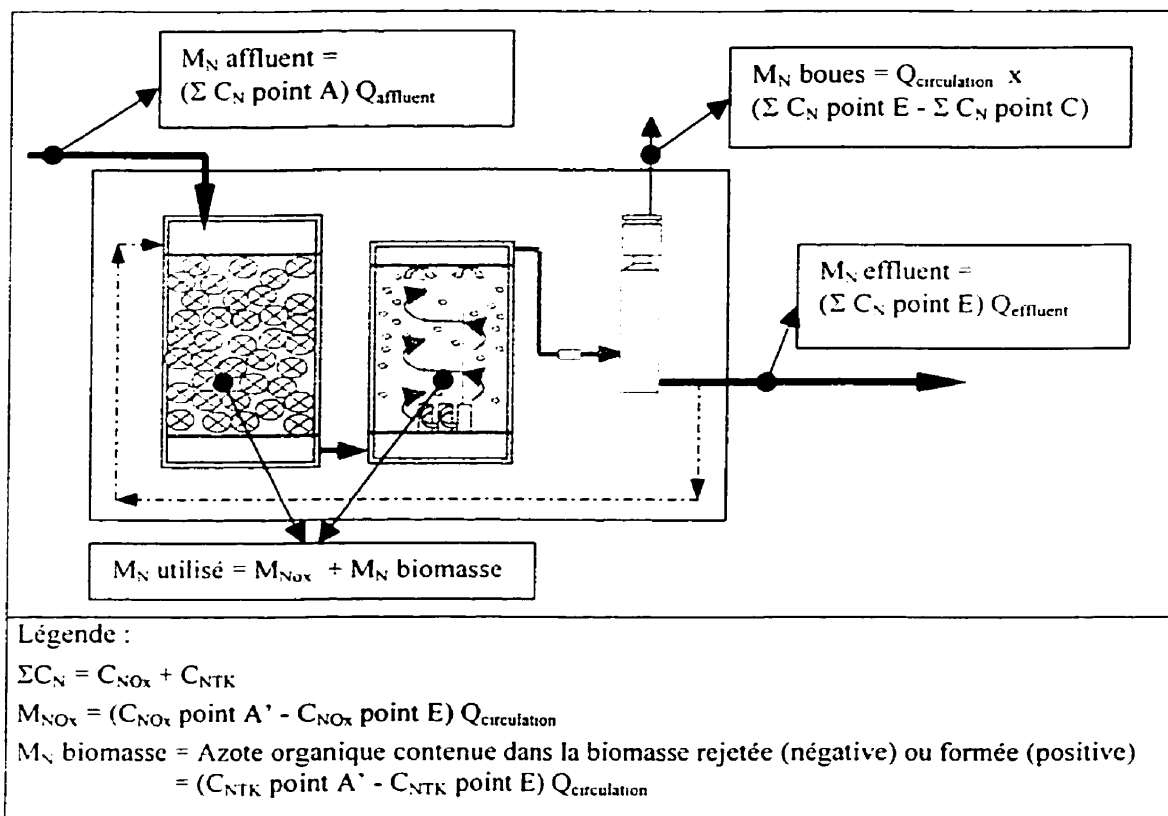


Figure D1- 2 : Bilan de masse de l'azote autour de la filière de dénitrification

1.3 BILAN DU CARBONE

La figure D1-3 donne les équations utilisées pour le calcul du bilan du carbone autour de la filière au complet. La quantité de carbone oxydé correspond à la somme des masses de carbone oxydé lors de la désoxygénation ($M_{\text{COT désox}}$), de la dénitrification de NO_3^- à N_2 ($M_{\text{COT dénit N}_2}$) et de la dénitratisation de NO_3^- à NO_2^- ($M_{\text{COT dénit NO}_2^-}$). L'azote nécessaire pour la croissance bactérienne, selon les équations stœchiométriques de la désoxygénation et de la dénitrification ($M_{\text{N assimilée}}$), est soustrait des nitrates et des nitrites enlevés (M_{NOx}) pour estimer le taux de dénitrification réel ($M_{\text{NOx dénit N}_2}$). Ainsi la quantité de carbone oxydé est calculée seulement en fonction de l'azote réellement dénitrifié.

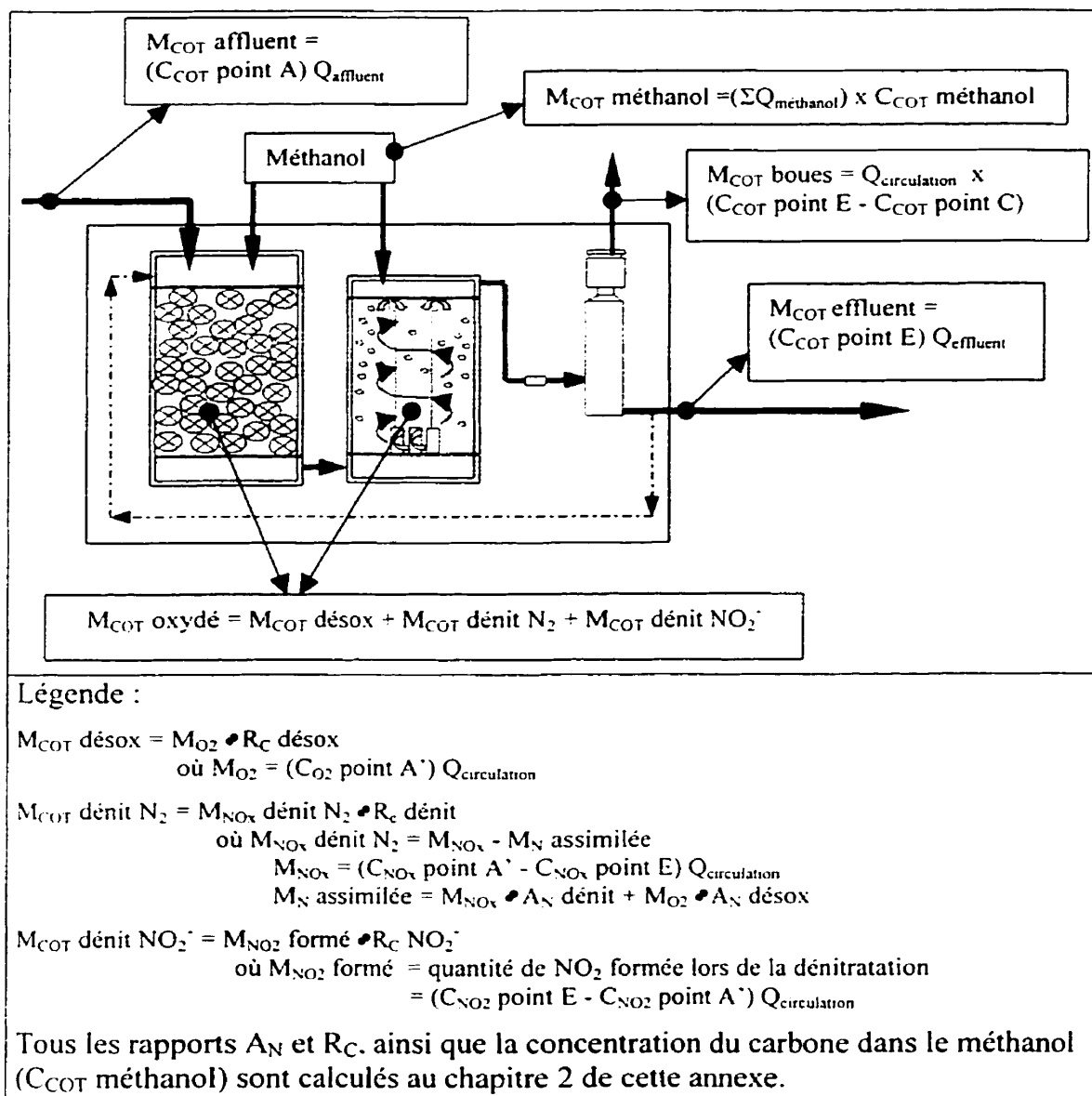


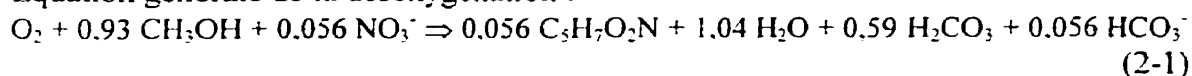
Figure D1- 3 : Bilan de masse du carbone autour de la filière de dénitrification

2.0 CONSTANTES THÉORIQUES

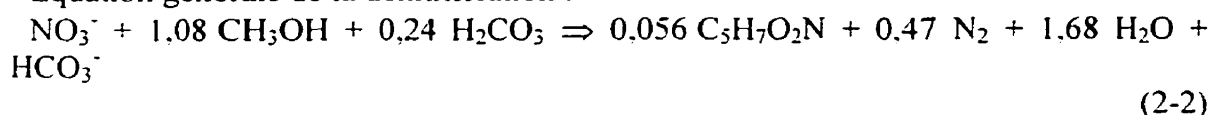
2.1 ÉQUATIONS STOECHIMÉTRIQUES

Les constantes théoriques sont calculées à partir des équations stœchiométriques de la désoxygénation et de la dénitrification suivantes :

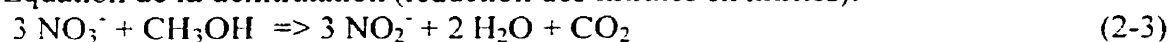
- Équation générale de la désoxygénation :



- Équation générale de la dénitrification :



- Équation de la dénitratation (réduction des nitrates en nitrites):



où CH_3OH = formule chimique du méthanol

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ = formule chimique de la biomasse

2.2 CALCUL DES CONSTANTES THÉORIQUES

- 1- Consommation de carbone lors de la désoxygénation:

$$\begin{aligned} R_C \text{ désox} &= \frac{0,93 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \\ &= 0,349 \text{ g C oxydé /g O}_2 \text{ réduit} \end{aligned}$$

- 2- Assimilation d'azote lors de la désoxygénation:

$$A_N \text{ désox} = \frac{0,056 \text{ mol N}}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{14 \text{ g N}}{\text{mol N}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 0,025 \text{ g N /g O}_2$$

- 3- Consommation de carbone lors de la dénitrification des nitrates en azote gazeux:

$$\begin{aligned} R_C \text{ dénit} &= \frac{1,08 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol NO}_3^-} \times \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol NO}_3^-}{14 \text{ g N}} \\ &= 0,926 \text{ g C oxydé /g NO}_3\text{-N dénitrifié} \end{aligned}$$

- 4- Consommation de carbone lors de la réduction des nitrates en nitrites :

$$\begin{aligned} R_C \text{ NO}_2^- &= \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{3 \text{ mol NO}_3^-} \times \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{1 \text{ mol NO}_3^-}{14 \text{ g N}} \\ &= 0,286 \text{ g C oxydé /g NO}_2\text{-N formé} \end{aligned}$$

5- Assimilation d'azote lors de la dénitrification :

$$A_N \text{ dénitr} = 0,056 \text{ mol N / mol NO}_3^- = 0,056 \text{ g N/ g NO}_3\text{-N dénitrifié}$$

6- Concentration en carbone du méthanol :

Pour méthanol non dilué :

$$\begin{aligned} C_{\text{COT méthanol}} &= \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \times \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol C}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \times \frac{0,7914 \text{ g CH}_3\text{OH}}{\text{ml CH}_3\text{OH}} \\ &= 0,297 \text{ g C / ml de méthanol pur} \end{aligned}$$

Le méthanol utilisé est dilué à 50% volumique, la concentration en carbone est de :

$$C_{\text{COT méthanol 50\%}} = \mathbf{0,148 \text{ g C / ml de méthanol 50\%}}$$

3.0 CALCUL DES BILANS DE MASSE

Les bilans ont été effectués pour les phases COR 3, COR 4, COR 8 et CO 3. Les données et les calculs sont présentés dans les pages qui suivent.

3.1 BILANS - PHASE COR 3

3.1.1 Bilan du carbone phase COR 3

Tableau D1-1: Données pour le bilan du carbone de la phase COR 3

Description	COR 3
Q nouvelle eau affluent = Q effluent (L/min):	7,6
Q circulation (L/min):	26,5
Q recirculation (L/min):	18,9
Méthanol 50% ajouté dans le réacteur 1 (ml/min)	3,5
Méthanol 50% ajouté dans le réacteur 2 (ml/min)	6

Tableau D1-2: Concentrations pour le bilan du carbone de la phase COR 3

Description	COR 3				
	A	A'	B	C	E
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg N/L)	169	139	136	127	127
NO_2^- (mg N/L)	0,0	20	17	28	28
COT (mg C/L)	3,9	110	127	153	153
O_2 (mg /L)	8	4	0	0	2

Tableau D1-3: Bilans du carbone - phase COR 3

Description	COR 3 - Filière			COR 3 - Réacteur 1			COR 3 - Réacteur 2		
	Entrées	Sorties	Calculs	Entrées	Sorties	Calculs	Entrées	Sorties	Calculs
Entrées:									
$M_{\text{COT}} \text{ affluent (g C/d)}$	43			4207			4846		
$M_{\text{COT}} \text{ méthanol (g C/d)}$	2025			746			1279		
Sorties:									
$M_{\text{COT}} \text{ effluent (g C/d)}$		1674			4846			5838	
$M_{\text{COT}} \text{ boues (g C d)}$		0							
$M_{\text{COT}} \text{ oxydé} = M_{\text{COT}} \text{ désox} + M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{N}_2 + M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{NO}_2^-$									
$M_{\text{COT}} \text{ désox} = M_{\text{O}_2} \times R_C \text{ désox (g C d)}$		50			50			0	
$M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{N}_2 = M_{\text{NO}_x} \text{ dénit } \text{N}_2 \times R_C \text{ dénit}$									
$M_{\text{NO}_x} \text{ dénit } \text{N}_2 = M_{\text{NO}_x} - M_N \text{ assimilée}$									
$M_{\text{NO}_x} \text{ (g N d)}$			460		116				343
$M_N \text{ assimilée (g N d)}$			29		10				19
$M_{\text{NO}_x} \text{ dénit } \text{N}_2 \text{ (g N d)}$			430		106				324
$M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{N}_2 \text{ (g C d)}$		399			98			300	
$M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{NO}_2^- = M_{\text{NO}_2} \text{ formé} \times R_C \text{ NO}_2^-$									
$M_{\text{NO}_2} \text{ formé (g N d)}$			306		0				306
$M_{\text{COT}} \text{ dénit } \text{NO}_2^- \text{ (g C d)}$		88			0			88	
Bilan									
COT entrée = COT sortie	2067	2210		4953	4994		6125	6226	
	106,9%			100,8%			101,7%		

3.1.2 Bilan de l'azote phase COR 3

Tableau D1-4: Données pour le bilan de l'azote de la phase COR 3

Description	COR 3
Q nouvelle eau affluent = Q effluent (L/min):	7,6
Q circulation (L/min):	26,5
Q recirculation (L/min):	18,9

Tableau D1-5: Concentrations pour le bilan de l'azote de la phase COR 3

Description	COR 3				
	A	A'	B	C	E
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg N/L)	169	139	136	127	127
NO_2^- (mg N/L)	0,0	20	17	28	28
NO_3^- (mg N/L)	169	119	119	99	99
NTK (mg N/L)	6,2	12	10,6	14,6	14,5

Tableau D1-6: Bilans de l'azote - phase COR 3

Description	Filière		Réacteur 1		Réacteur 2	
	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties
Entrées:						
M_{NO_3} affluent (g N/d)	1850		4544		4541	
M_{NO_2} affluent (g N/d)	0		762		649	
M_{Np} affluent (g N/d)	68		462		404	
Sorties:						
M_{NO_3} effluent (g N/d)		1083		4541		3778
M_{NO_2} effluent (g N/d)		306		649		1068
M_{Np} effluent (g N/d)		159		404		557
Calculs sorties:						
$M_{\text{N}} \text{ boues (g N/d)}$		4		0		0
M_{NOx} (g N/d)		460		116		343
$M_{\text{N}} \text{ biomasse (g N/d)}$		-91		58		-153
Bilan						
N entrée = N sortie	1917	1921	5768	5768	5594	5594
(N sortie / N entrée) x 100% =	100	%	100	%	100	%

3.2 BILANS - PHASE COR 4

3.2.1 Bilan du carbone phase COR 4

Tableau D1-7: Données pour le bilan du carbone de la phase COR 4

Description	COR 4
Q nouvelle eau affluent = Q effluent (L/min):	3.8
Q circulation (L/min):	26.5
Q recirculation (L/min):	22.7
Méthanol 50% ajouté dans le réacteur 1 (ml/min):	2
Méthanol 50% ajouté dans le réacteur 2 (ml/min):	3

Tableau D1-8: Concentrations pour le bilan du carbone de la phase COR 4

Description	COR 4 - 99/01/20				
	A	A'	B	C	E
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg N/L)	166	71.8	63.0	56.0	56.0
NO_2^- (mg N/L)	0.0	19.7	17.0	23.0	23.0
COT (mg C/L)	4	60	65	73	70
O_2 (mg/L)	8	3	0	0	2

Tableau D1-9: Bilans du carbone - phase COR 4

Description	Filière 1999-01-20			Réacteur 1			Réacteur 2		
	Entrées	Sorties	Calculs	Entrées	Sorties	Calculs	Entrées	Sorties	Calculs
Entrees:									
M_{COT} affluent (g C/d)	22			2307			2480		
M_{COT} méthanol (g C/d)	1066			426			639		
Sorties:									
M_{COT} effluent (g C/d)		382			2480			2774	
M_{COT} boues (g C/d)		107			0			0	
M_{COT} désox (g C/d)		38			38			0	
M_{COT} dénit $\text{N}_2 = M_{\text{NO}_x}$ dénit $\text{N}_2 \times R_C$ dénit									
M_{NO_x} dénit $\text{N}_2 = M_{\text{NO}_x} - M_N$ assimilée									
M_{NO_x} (g N/d)			602			335			267
M_N assimilé (g N/d)			36			21			15
M_{NO_x} dénit N_2 (g N/d)			565			313			252
M_{COT} dénit N_2 (g C/d)		524			290			234	
M_{COT} dénit $\text{NO}_2^- = M_{\text{NO}_2}$ formé $\times R_C$ NO_2^-									
M_{NO_2} formé (g N/d)			126			0			229
M_{COT} dénit NO_2^- (g C/d)		36			0			65	
Bilan									
COT entrée = COT sortie	1087	1087		2733	2809		3120	3073	
	100,0	%		102,8	%		98,5	%	

3.2.2 Bilan de l'azote phase COR 4

Tableau D1-10: Données pour le bilan de l'azote de la phase COR 4

Description	COR 4
Q nouvelle eau affluent = Q effluent (L/min):	3,8
Qcirculation (L/min):	26,5
Q recirculation (L/min):	22,7

Tableau D1-11: Concentrations pour le bilan de l'azote de la phase COR 4

Description	COR 4 - 99/01/20				
	A	A'	B	C	E
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg N/L)	166	71,8	63,0	56,0	56,0
NO_2^- (mg N/L)	0,0	19,7	17,0	23,0	23,0
NO_3^- (mg N/L)	166	52	46	33	33
NTK (mg N/L)	2,3	4,4	4,4	4,8	4,8

Tableau D1-12: Bilans de l'azote - phase COR 4

Description	Filière 99-01-20		Réacteur 1		Réacteur 2	
	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties
Entrées:						
M_{NO_3} affluent (g N/d)	908		1987		1755	
M_{NO_2} affluent (g N/d)	0		752		649	
M_{Np} affluent (g N/d)	13		170		167	
Sorties:						
M_{NO_3} effluent (g N/d)		181		1755		1259
M_{NO_2} effluent (g N/d)		126		649		878
M_{Np} effluent (g N/d)		26		167		183
Calculs sorties:						
M_N boues (g N/d)		0		0		0
M_{NO_x} (g N/d)		602		335		267
M_N biomasse (g N/d)		-13,6		2,6		-16
Bilan						
N entrée = N sortie	921	921	2908	2908	2571	2571
(N sortie / N entrée) x 100%	100	%	100	%	100	%

3.3 BILAN DE L'AZOTE - PHASE COR 8

Tableau D1-13: Données pour le bilan de l'azote de la phase COR 8

Description	COR 4
Q nouvelle eau affluent = Q effluent (L/min):	5,7
Q circulation (L/min):	22,7
Q recirculation (L/min):	17,0

Tableau D1-14: Concentrations pour le bilan de l'azote de la phase COR 8

Description	COR 8				
	A	A'	B	C	E
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg N/L)	137	72	53	50	50
NO_2^- (mg N/L)	0,0	19	19	24	25
NO_3^- (mg N/L)	137	53	34	26	25
NTK (mg N/L)	valeurs non mesurées				
O_2 (mg /L)	8	4	0	0	2

Tableau D1-15: Bilans de l'azote - phase COR 8

Description	Filière		Réacteur 1		Réacteur 2	
	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties
Entrées:						
M_{NO_3} affluent (g N/d)	1124		1736		1111	
M_{NO_2} affluent (g N/d)	0		612		621	
Sorties:						
M_{NO_3} effluent (g N/d)		205		1111		850
M_{NO_2} effluent (g N/d)		205		621		785
Calculs sorties:						
M_N assimilé désox (g N d)		2,9		2,9		0,0
M_N assimilé dénitr (g N d)		40		34		5,5
M_N dénitr N_2 (g N d)		671		579		93
Bilan						
N entrée = N sortie	1124	1124	2348	2348	1732	1732
(N sortie / N entrée) x 100%	100	%	100	%	100	%

M_N assimilée = Azote assimilée lors de la désoxygénation et la dénitrification

3.4 BILAN DU CARBONE - PHASE CO 3

Tableau D1-16: Données pour le bilan du carbone de la phase (°) 3

Description	CO 3	hypothèses
Débit (L/min)	7,6	7,3
Méthanol 50° ajouté dans le réacteur 1 (ml/min)	1,5	1,7
Méthanol 50° ajouté dans le réacteur 2 (ml/min)	6	6,2

Tableau D1-17: Concentrations pour le bilan du carbone de la phase (°) 3

Description	CO 3 - moyenne			CO 3 - hypothèses		
	A	B	C	E	A	B
$NO_3^- \cdot NO_2^-$ (mg N/L)	116	113	100	100	116	113
NO_2^- (mg N/L)	0,01	2,4	46,9	46,9	0,01	2,4
COT (mg C/L)	4,7	34,3	148	147	4,7	34,3
O_2 (mg /L)	8	0	0	4	6	0

Tableau D1-18: Bilans du carbone autour de la filière au complet - phase CO 3

Description	Filière - moyenne		Réacteur 1 - moyenne		Réacteur 2 - moyenne		Filière - hypothèses		Réacteur 1 - hypothèses		Réacteur 2 - hypothèses	
	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties	Entrées	Sorties
$M_{COT\text{ effluent}}$ (g C/d)	1609	375	1620	1545	361	1556						
$M_{COT\text{ boues}}$ (g C/d)	10,9	0,0	0,0	10,5	0,0	0						
$M_{COT\text{ désox}}$ (g C/d)	30,6	30,6	0,0	22,0	22,0	0						
$M_{COT\text{ démt } N_2} = M_{NO_3\text{ démt } N_2} \times R_{C-N_2\text{ démt}}$												
$M_{NO_3\text{ démt } N_2}$ (g N/d)	164	29,4	134	157	28,2	129						
$M_{COT\text{ démt } N_2}$ (g C/d)	152	27,2	124	146	26	119						
$M_{COT\text{ démt } NO_2^-}$ (g C/d)	147	7,4	139	141	7,1	134						
Bilan	1650 1948 118,1 %	371 441 118,7 %	1654 1883 113,9 %	1733 1864 107,6 %	412 416 101,0 %	1682 1809 107,6 %						

Hypothèses pour expliquer l'erreur:

- 1- Le débit réel peut être légèrement plus faible (ex. 7,3 L/min au lieu de 7,6)
- 2- Les débits de méthanol peuvent être légèrement plus élevés (ex. 0,2 ml/min de plus)
- 3- Les concentrations en NO_3^- peuvent être légèrement plus élevées (méthode Hach, pas précise)
- 4- Biomasse qui s'est détachée du réacteur 2 et qui n'a pas été enlevée par l'écumeur
- 5- Données COT non précises.
- 6- La concentration en oxygène peut être plus faible.

ANNEXE E : TABLEAU SYNTHÈSE**TABLEAU E-1 : CAPACITÉS ET CONDITIONS D'ESSAIS DE DIFFÉRENTS TYPES DE RÉACTEUR**

Tableau E-1: Capacités et conditions d'essais de différents types de bioréacteurs

Types de réacteur	Média			Source de carbone	Eau traitée				Taux d'entré ¹ kg NO ₃ -N m ³ réacteur x d	Ref
	Type	Taille	Porosité		Type	Salinité g/L	Cone. NO ₃ mg N/L	Temp. °C	pH	
Lit fixe	sable	grossier	-	méthanol	usée	± 0,5	± 20	± 23	7,0	a
	sable	fin	élevée	méthanol	usée	± 0,5	± 20	20	6,5 à 7,0	b
Lit fluidisé	charbon activée	-	élevée							
					NaCl ¹	10	± 815	± 25	7,5	c
						15				
						20				
						30				
Lit fixe à écoulement ascendant				méthanol	NaHCO ₃ ¹	10	± 815	± 25	6,5 à 7,5	d
						15				
						20				
						30				
Lit fixe submergé à écoulement ascendant	Brique concassée	4mm	40%	éthanol	mer	± 30	30	20	8	e
Lit fluidisé à vortex	cellulose "Aquatec"	3 mm	95%	méthanol	mer	± 30	280	30	8	f
							560			
							420			
RBS				acétate de sodium	synthétique ²	50	1350	-	7,5	g
						160	5400			
						50	1350		9	
						160	5400			
						180	8200			

*¹ Les solides dissous inscrits pour ces eaux synthétiques ne font référence qu'à la concentration de NaCl ou de NaHCO₃.

*² L'eau contenant 50 g/L de solides dissous contient 36 g/L de NaCl et 16 g/L de NaHCO₃, les eaux à 160 et 180 g/L contiennent 71 g/L de NaCl et 32 g/L de NaHCO₃.

Références:

- (a) US EPA, 1993; (b) Metcalf and Eddy Inc., 1991; (c) Yang et al., 1995; (d) Sauthier et al., 1998;
(e) Catalan-Sakairi et al., 1996; (f) Glass et Silverstein, 1999.