

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ENLÈVEMENT DES NUTRIMENTS D'UN EFFLUENT AGRO-ALIMENTAIRE
PAR PROCÉDÉ COMBINÉ BIOLOGIQUE-CHIMIQUE**

**CLAUDINE BOISSON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 2000**

© Claudine Boisson, 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.

0-612-57394-X

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ENLÈVEMENT DES NUTRIMENTS D'UN EFFLUENT AGRO-ALIMENTAIRE
PAR PROCÉDÉ COMBINÉ BIOLOGIQUE-CHIMIQUE

présenté par : BOISSON Claudine

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

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

M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., président

M. PERRIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

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

M. GERNAEY Krist, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, Michel Perrier, ainsi que mon codirecteur, Yves Comeau, pour les commentaires et les conseils avisés qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma maîtrise.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance envers la Fondation de l'École Polytechnique (Paris) et mes directeurs pour le soutien financier accordé à ce projet.

Je remercie Mario Jolicoeur pour m'avoir prêté le bioréacteur et l'unité de contrôle que j'ai utilisés lors des essais et qui ont constitué l'essentiel du montage expérimental. Je remercie également Claude Hade et Pierre Fillion, de la compagnie Agropur, pour le prélèvement et la livraison des eaux usées.

Je sais gré à Robert Delisle, Marcel Dugal et tout spécialement Denis Bouchard pour leur assistance technique lors de la phase expérimentale de cette étude.

Je remercie Krist Gernaey pour ses avis éclairés et son indéfectible serviabilité.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude à R. Caroline Ky, Mireille Albert et Raphaël Fugère pour leurs encouragements et leur stimulante camaraderie.

RÉSUMÉ

Le phosphore constitue le principal élément à contrôler pour prévenir l'eutrophisation des cours d'eau. C'est pourquoi il importe d'en limiter les rejets dans l'environnement. Diverses méthodes de déphosphatation existent à cet effet, notamment des techniques chimiques qui requièrent l'ajout de sels de fer, d'aluminium, de calcium ou de magnésium, et des techniques biologiques de boues activées qui reposent sur l'assimilation du phosphate par des bactéries déphosphatantes soumises à une alternance de conditions aérobies et anaérobies. L'épuration biologique exige une source de carbone organique, qui doit être ajoutée si l'eau à traiter n'en contient pas suffisamment. Dans ce cas, Smolders et al. (1996) soulignent l'intérêt d'une configuration de type «sidestream», dans laquelle les mécanismes biologiques et chimiques de déphosphatation sont combinés : un substrat organique et un précipitant sont ajoutés dans un bassin anaérobie ne contenant que les boues décantées, recyclées par la suite dans la zone aérobie alimentée par l'affluent. Les besoins en substrat et en biomasse déphosphatante seraient ainsi considérablement réduits.

La fromagerie d'Agropur à Notre-Dame-du-Bon-Conseil (NBDC), Québec, rejette un effluent très chargé en matières organiques, en azote et en phosphore. La station de traitement existante (bassin tampon, digesteurs anaérobies, réacteurs biologiques séquentiels (RBS), étangs aérés) s'avère performante pour l'enlèvement du carbone, des matières en suspension et de l'azote ammoniacal, mais ne permet pas d'atteindre la norme de rejet de 1 mg P/L. La déphosphatation est assurée dans les RBS par un procédé biologique de boues activées, dont l'inefficacité est principalement due au manque de substrat, consommé par les digesteurs anaérobies en amont.

L'objectif principal de ce projet est de démontrer la faisabilité de l'enlèvement du phosphore de l'effluent d'Agropur en deçà de 1 mg P/L par un RBS opéré selon un procédé combiné biologique-chimique de type «sidestream», avec ajout minimal de substrat et de calcium. Un objectif secondaire est l'enlèvement complet de l'azote, condition préalable à la déphosphatation biologique. Un autre objectif secondaire est la

validation du modèle A3DX qui intègre les mécanismes biologiques d'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore, et la précipitation chimique du phosphore avec le fer et le calcium.

Le modèle A3DX, dérivé essentiellement des modèles ASM3 et TUD et des travaux de Maurer et Boller (1999) sur la précipitation du phosphore avec le calcium, a été utilisé pour le design initial du procédé (cyclologie, dosage d'acétate et de chaux, pH d'opération) à partir des caractéristiques moyennes de l'affluent des RBS de NDBC. Les conditions d'opération ainsi définies ont ensuite été testées expérimentalement au laboratoire dans un RBS de 19 L alimenté avec des prélèvements de l'effluent des digesteurs anaérobies de NDBC (concentration moyenne de 50 mg P/L).

La première phase expérimentale (jours 1 à 44 : cyclologie A, rapport NTK/DCO de 0,22, ajout de 42 mg Ca/L aff.) a révélé l'inefficacité du procédé pour l'enlèvement de l'azote, et par conséquent pour la déphosphatation biologique (inhibée par les conditions anoxies et jamais anaérobies). Des mécanismes essentiellement chimiques ont permis l'enlèvement du phosphore jusqu'à 4 mg P/L pour un pH variant de 7,9 à 8,6 mais seulement jusqu'à 12 mg P/L pour un pH maintenu en deçà de 8.

La deuxième phase expérimentale (jours 45 à 93 : cyclologies B1 et B2, rapport NTK/DCO de 0,17, ajout de 44 mg Ca/L aff., pH maximal 8) a été axée sur l'amélioration de la dénitrification. L'addition de substrat échelonnée sur toute la période non aérée (cyclologie B2) plutôt que ponctuelle (cyclologie B1) a permis une réduction de moitié du rapport $\text{NO}_3^-_{\text{eff}}/\text{TKN}_{\text{aff}}$ et l'établissement d'une période anaérobie dans le cycle. Le phosphore dans l'effluent s'est maintenu à 15 mg P/L environ sans que l'activité d'une biomasse déphosphatante ne soit détectée. Suite à une défloculation de la liqueur mixte du RBS (phase B3), le réacteur a été redémarré avec une nouvelle biomasse lors de la phase suivante.

La troisième phase expérimentale (jours 95 à 156 : cyclologie C, rapport NTK/DCO de 0,16 - 0,12 - 0,15, ajout de 50 mg Ca/L aff., pH moyens 7,9 - 8,2 - 8,4) s'est caractérisée par une dénitrification d'abord quasi totale (rapport TKN/DCO de

0,16) puis totale (rapport TKN/DCO de 0,12 et 0,15). On a ainsi pu évaluer les besoins en substrat organique de la dénitrification à 6,25 mg DCO/mg N.

Le pH maximal autorisé dans le réacteur a été augmenté afin de favoriser l'enlèvement chimique du phosphore. La concentration minimale atteinte est de 5 mg P/L pour un pH moyen de 8,4. L'activité d'organismes déphosphatants a pour la première fois été décelée le dernier jour des essais (2% du phosphore enlevé).

Un bilan sur le phosphore et le calcium suggère que le composé dominant dans le précipité de phosphate de calcium formé lors de cette phase n'est pas l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ comme prévu par Maurer et Boller (1999), mais CaHPO_4 . Ce phénomène pourrait être dû aux effets conjugués du magnésium (rapport molaire Mg/Ca > 0,45) et du pH.

Des simulations ont à nouveau été conduites afin d'évaluer la pertinence du modèle A3DX en comparant les prédictions aux données expérimentales. La concordance est correcte en ce qui concerne la demande en substrat de la déphosphatation biologique (les simulations initiales étaient faussées par la surestimation de la DCO de l'affluent). Les résultats sont également satisfaisants pour l'enlèvement de l'azote si on considère que le modèle n'a pas été calibré. En revanche le modèle de précipitation du phosphore avec le calcium s'avère inadéquat, et des ajustements sont proposés pour intégrer l'influence du pH et du rapport Mg/Ca.

L'intérêt du concept «sidestream» a été reconsidéré car les besoins réels en substrat organique de la déphosphatation biologique incluent ceux de la dénitrification, de sorte que la quantité de substrat à ajouter peut rester élevée en dépit de la contribution chimique à l'enlèvement du phosphore. Il a été estimé par modélisation qu'un rapport TKN/DCO de 0,12 permettrait le respect de l'exigence de rejet de 1 mg P/L en sortie des RBS de NDBC. Le coût du procédé combiné a été évalué selon cette hypothèse et comparé à ceux de la précipitation avec le fer, le calcium et le magnésium (formation de struvite). Il apparaît que les coûts du procédé combiné et de la coprecipitation avec le chlorure ferrique sont du même ordre, ce qui incite à poursuivre dans cette première voie, car ce traitement présente l'avantage d'une épuration plus

complète (enlèvement de l'azote). La précipitation de struvite semble également une alternative à explorer, car elle présente 3 avantages significatifs : coût faible du réactif, contribution à l'enlèvement de l'azote et valorisation du phosphore enlevé.

ABSTRACT

Phosphorus is the key element to control to avoid eutrophication of water-bodies and must therefore be removed from wastewater. A wide range of technologies exist, including chemical precipitation by addition of metal salts (iron, aluminium, calcium and occasionally magnesium) and biological phosphorus removal, a technique based on the ability of activated sludge to take up phosphorus (in excess of that required for normal growth) when submitted to alternating aerobic and anaerobic conditions. Biological phosphorus removal requires organic substrate, which must be supplemented if the wastewater lacks sufficient amounts. In this case, Smolders et al. (1996) state that a sidestream configuration (in which substrate and precipitant are added in a stripper tank on the sludge line which also serves as the sole anaerobic zone of the process) as being the most COD-efficient method for phosphorus removal : the required concentration of poly-P-biomass is 10 times lower than in a mainstream configuration and the substrate requirement is much lower.

The Agropur cheese factory effluent (Notre-Dame-du-Bon-Conseil, NDBC, Quebec) is highly loaded in organic matter, nitrogen and phosphorus. Carbon and ammonium removal is well performed by the existing treatment plant (equalization tank, anaerobic digester, sequencing batch reactor (SBR), aerated lagoons) but the final phosphorus concentration exceeds the 1 mg P/L standard, biological removal of phosphorus by the SBR activated sludge being hindered by the lack of organic substrate in the SBR influent due to upstream anaerobic digesters that convert organic compounds into biogas.

The main objective of this work was to demonstrate the feasibility of phosphorus removal below 1 mg P/L from Agropur effluent by an SBR sidestream process (named "combined process") with minimal substrate and calcium addition. A consequent secondary objective was complete nitrogen removal, which is a prerequisite for efficient biological phosphorus removal. A further objective was to validate the A3DX model, a

comprehensive mathematical model for carbon, nitrogen and phosphorus removal, including phosphorus precipitation with iron and calcium.

The A3DX model, which is primarily based on the ASM3 and TUD models and the work of Maurer and Boller on the precipitation of phosphorus with calcium, was used in the first part of this study as a tool for process design (SBR cycology, acetate and calcium requirements, pH). The process was then tested in a lab-scale SBR with a 19 L liquid volume, fed with samples from NDBC anaerobic digester effluent (with an average phosphorus concentration of 50 mg P/L).

In the first experimental phase (days 1 to 44 : operation cycle A, TKN/COD ratio of 0.22, addition of 42 mg Ca/L influent), the process was proven unable to remove nitrogen, or consequently to promote biological phosphorus removal either (inhibition by anoxic instead of anaerobic conditions). Chemical precipitation with calcium reduced the effluent phosphorus concentrations to 4 mg P/L with pH fluctuations between 7.9 and 8.6 but only to 12 mg P/L when the pH was maintained below 8.

The second experimental phase (days 45 to 93 : operation cycles B1 and B2, TKN/COD ratio of 0.17, addition of 44 mg Ca/L influent, maximal pH 8) was focused on denitrification enhancement. Acetate addition was first scheduled at the beginning of the sidestream phase (cycle B1) and then spread out over the whole unaerated phase (cycle B2), which resulted in an increasing denitrification rate, a reduced $\text{NO}_3^-/\text{TKN}_{\text{inf}}$ ratio, and the development of anaerobic conditions in the cycle. The phosphorus concentration in the effluent was stable (15 mg P/L) and no activity of polyphosphate accumulating organisms was detected. Deterioration of the SBR mixed liquor (pinpoint flocculation) was noted at the end of this phase (B3) and the reactor had to be started up with a fresh biomass for the next phase.

In the third experimental phase (days 95 to 156 : operation cycle C, TKN/COD ratio between 0.12 and 0.16, addition of 50 mg Ca/L influent, average pH between 7.9 and 8.4), denitrification was first nearly complete (TKN/COD 0.16) and then complete (TKN/COD 0.12 and 0.15), which enabled the assessment of substrate requirement for nitrogen removal at 6.25 mg COD/mg N.

Maximal pH in the reactor was also increased to enhance chemical phosphorus removal. The effluent phosphorus concentration reached a minimum of 5 mg P/L for an average pH of 8.4. The activity of polyphosphate accumulating organisms was detected for the first time on the last day of the experiment but represented at most 2% of the phosphorus removal.

Phosphorus and calcium mass balances suggested that the dominant species of calcium phosphate precipitated in the SBR was not hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{OH}$ as predicted by Maurer and Boller (1999), but monetite CaHPO_4 . This might be due to the combined effects of high magnesium/calcium ratio ($\text{Mg}/\text{Ca} > 0.45 \text{ mol/mol}$) and pH.

Experimental conditions were again simulated to evaluate the accuracy of the A3DX model. The simulation results agree with experimental data concerning the substrate requirement for biological phosphorus removal (initial simulations were erroneous because the influent COD was overestimated). The simulation of nitrogen removal is also reasonably satisfying insofar as the model had not been calibrated. However, the calcium phosphate precipitation model was shown inadequate to simulate chemical phosphorus removal from Agropur influent treated by the combined process. Adjustments to the model are proposed to take into account the influences of magnesium and pH on calcium phosphate precipitation.

The interest of a sidestream configuration in case of COD shortage was reconsidered : the actual substrate requirement for biological phosphorus removal also includes COD needed for denitrification, hence the required amount of acetate for a high TKN/COD ratio in the wastewater may be considerable, in spite of the chemical contribution to phosphorus removal.

The cost of the combined process was estimated according to the simulation results (which predicts that a TKN/COD ratio of 0.12 should allow the 1 mg P/L standard to be reached in the SBR effluent) and was compared to the cost of phosphorus removal by iron, calcium and magnesium precipitation. The costs appeared to be similar for the combined process and iron co-precipitation. Since the treatment performed by the combined process is more complete (nitrogen as well as phosphorus removal), this

concept might still be interesting for Agropur and further work is recommended. A further alternative is struvite precipitation. This approach offers significant advantages (low cost of chemicals, partial ammonium removal and phosphate recovery for recycling) and thus appears to be also worth investigating.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES FIGURES	xviii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
LISTE DES ANNEXES	xxiv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1. Problématique	1
1.1.1 Problèmes occasionnés par le phosphore : l'eutrophisation des cours d'eau	1
1.1.2 Procédés de déphosphatation	1
1.2. Mise en contexte : Traitement de l'effluent de la fromagerie Agropur (Notre- Dame-du-Bon-Conseil, Québec)	2
1.3. Objectifs	4
1.4. Organisation du mémoire	5
CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1. Mécanismes biologiques	7
2.1.1. Nitrification	7
2.1.2. Dénitrification	8
2.1.3. Déphosphatation	10
Réactions de la phase anaérobie	10
Réactions de la phase aérobie	12

Phase anoxie.....	14
Bactéries déphosphatantes	14
2.2. Paramètres affectant la déphosphatation biologique	15
2.2.1. Charge organique de l'affluent	15
2.2.2. pH.....	16
2.2.3. Température.....	17
2.2.4. Âge des boues	19
2.3. Déphosphatation chimique.....	20
2.3.1. Principe.....	20
2.3.2. Co-précipitation du phosphore avec le calcium dans un traitement biologique	22
2.4. Procédés	23
2.4.1. Généralités	23
2.4.2. Procédé «sidestream»	24
2.5. Modélisation.....	26
CHAPITRE 3 : MATÉRIEL ET MÉTHODES	29
3.1. Simulation	29
3.2. Principe du procédé combiné : cyclologie du RBS	30
3.3. Montage expérimental	33
3.4. Opération du RBS.....	35
3.5. Nature et fréquence des analyses.....	37
3.5.1. Suivi régulier.....	37
3.5.2. Suivi intensif.....	38
3.5.3. Suivi irrégulier	38
3.6. Méthodes analytiques.....	39
3.7. Bilans de masse sur le phosphore, l'azote et la DCO	39
3.7.1. Bilan sur le phosphore	40
3.7.2. Bilan sur l'azote	40
3.7.3. Bilan sur la DCO	40

4.5.3.	Ré-évaluation du concept «sidestream»	103
4.5.4.	Enlèvement du phosphore à NDBC : traitements suggérés.....	105
CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		113
5.1.	Rappel des objectifs.....	113
5.2.	Conclusions	113
5.2.1.	Conclusion générale	113
5.2.2.	Aspects biologiques.....	114
5.2.3.	Mécanismes chimiques.....	115
5.3.	Recommandations.....	116
RÉFÉRENCES		120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 :	Paramètres d'opération du RBS	35
Tableau 3-2 :	Fréquence des analyses effectuées (suivi régulier).....	38
Tableau 3-3 :	Méthodes analytiques.....	39
Tableau 4-1 :	Caractéristiques de l'affluent simulé α	47
Tableau 4-2 :	Cyclologie A.....	48
Tableau 4-3 :	Conditions d'opération du RBS	48
Tableau 4-4 :	Conditions d'opération du RBS (phase A).....	54
Tableau 4-5 :	Caractéristiques de l'affluent réel β	54
Tableau 4-6 :	Cyclologie B	61
Tableau 4-7 :	Conditions d'opération du RBS (phase B).....	61
Tableau 4-8 :	Caractéristiques moyennes de l'affluent réel γ	62
Tableau 4-9 :	Cyclologie C	72
Tableau 4-10 :	Conditions d'opération du RBS pendant la phase C.....	73
Tableau 4-11 :	Caractéristiques des affluents réels δ et ε	73
Tableau 4-12 :	Conditions de formation de quelques phosphates de calcium en fonction du pH et du rapport molaire Mg/Ca.....	83
Tableau 4-13 :	Calcul du rapport Ca/P dans le précipité (phase C).....	84
Tableau 4-14 :	Comparaison des résultats expérimentaux et simulés (phase C).....	89
Tableau 4-15 :	Précipitation chimique : résultats simulés et expérimentaux	93
Tableau 4-16 :	Influence de la quantité de substrat sur la dénitrification et la déphosphatation lors des diverses phases d'opération du procédé.....	97
Tableau 4-17 :	Estimation du coût des réactifs pour le procédé combiné.....	107
Tableau 4-18 :	Estimation du coût de la co-précipitation avec Fe^{3+}	108
Tableau 4-19 :	Estimation du coût de la précipitation avec Ca^{2+}	109
Tableau 4-20 :	Estimation du coût de la précipitation de $MgNH_4PO_4$ (coût du réactif).....	110
Tableau 4-21 :	Coût des réactifs selon les différents procédés de traitement.....	111-

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Schéma de la station de traitement d'Agropur à Notre-Dame-du-Bon-Conseil.....	3
Figure 2-1 :	Métabolisme de la phase anaérobie	11
Figure 2-2 :	Métabolisme de la phase aérobie	13
Figure 2-3 :	Stoechiométrie générale de la déphosphatation biologique à pH 7 (Smolders et al., 1994c)	13
Figure 2-4 :	Rapport P relargué / acétate consommé en fonction du pH (Smolders et al., 1994b).....	18
Figure 2-5 :	Rapport Al(III) ajouté sur phosphore enlevé en fonction de la concentration résiduelle en orthophosphate. Expériences de laboratoire en cuvée (+ et ♦) et en alimentation continue (■) (WEF, 1997).	21
Figure 2-6 :	Schéma des configuration «mainstream» et «sidestream» (Smolders et al., 1996).....	25
Figure 3-1 :	Cyclologie du RBS (exemple).....	32
Figure 3-2 :	Schéma du montage	34
Figure 3-3 :	Montage expérimental.....	35
Figure 4-1 :	Évolution des concentrations en o-PO ₄ dans l'effluent et en poly-P dans la liqueur mixte du RBS	44
Figure 4-2 :	Évolution de la concentration en nitrates dans l'effluent	44
Figure 4-3 :	Évolution de la concentration en MVES dans le réacteur.....	45
Figure 4-4 :	Schéma des cyclologies appliquées lors de la phase expérimentale.....	46
Figure 4-5 :	Concentration résiduelle en o-PO ₄ dans l'effluent en fonction du pH et de la quantité de calcium ajoutée (pas d'injection d'AGV)	50
Figure 4-6 :	Concentration en o-PO ₄ dans l'affluent en fonction de la quantité de substrat et de calcium ajoutée (pH 8).....	50

Figure 4-7 :	Concentrations en o-PO ₄ et poly-P dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (simulation, cyclologie A).....	51
Figure 4-8 :	Concentrations en NH ₄ ⁺ et NO ₃ ⁻ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (simulation, cyclologie A).....	52
Figure 4-9 :	Concentrations en phosphore total (effluent), orthophosphate (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase A	53
Figure 4-10 :	Concentration en NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ dans l'effluent pendant la phase A.....	53
Figure 4-11 :	Profil de nitrate dans la liqueur mixte lors des phases AE1 à AX2 (phase A, jours 16, 22 et 41).....	56
Figure 4-12 :	Profil d'o-PO ₄ dans la liqueur mixte lors des phases AE1 à AX2 (phase A, jours 17, 22 et 41).....	58
Figure 4-13 :	Profils de pH dans le RBS pendant 1 cycle, avec et sans contrôle de pH (phase A, jours 22 et 41)	58
Figure 4-14 :	Concentrations en phosphore total (effluent), orthophosphate (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase B	60
Figure 4-15 :	Concentration en NO ₃ ⁻ et NH ₄ ⁺ dans l'effluent pendant la phase B.....	60
Figure 4-16 :	Profils des concentrations en nitrate + nitrite dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle pour les phases B1 (jour 58) et B2 (jour 65).....	63
Figure 4-17 :	Profils de NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻ dans le RBS pendant 1 cycle (phase B1, jour 58)64	
Figure 4-18 :	Profils de NO ₃ ⁻ et NO ₂ ⁻ dans le RBS pendant 1 cycle (phase B2, jour 65)64	
Figure 4-19 :	Profil d'o-PO ₄ dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase B2, jour 65); a : injection de chaux ; b : alimentation ; c : augmentation du pH.	66
Figure 4-20 :	Profil du pH dans le RBS pendant 1 cycle (phase B2)	66
Figure 4-21 :	Concentrations en MES et MVES dans l'effluent du RBS (phase B)...	68
Figure 4-22 :	Concentration en MVES dans la liqueur mixte du RBS (phase B).....	68
Figure 4-23 :	Masse totale de MVES dans le réacteur (phase B).....	69
Figure 4-24 :	Concentrations en NO ₃ ⁻ (effluent) et NH ₄ ⁺ (effluent et affluent) pendant la phase C (a : panne d'électricité ; b : réduction du substrat rapidement biodégradable dans l'affluent).....	71

Figure 4-25 :	Concentrations en AGV et DCO totale et soluble dans l'affluent pendant la phase C (b : réduction du substrat rapidement biodégradable).....	71
Figure 4-26 :	Concentration en o-PO ₄ (effluent), P total (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase C	72
Figure 4-27 :	Schéma des différents modes d'opération du RBS lors de la phase C ..	73
Figure 4-28 :	Profils de nitrates dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase C).....	75
Figure 4-29 :	Profils de nitrites dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase C).....	75
Figure 4-30 :	Profil d'orthophosphate dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C), avec 0 (jour 149) et 0,7 (jour 155) mg P/L de poly-P.....	78
Figure 4-31 :	Profils de pH pendant 1 cycle (phase C, jours 149 et 155).....	78
Figure 4-32 :	Profils d'o-PO ₄ dans la liqueur mixte du réacteur pendant 1 cycle (phase C, jours 101, 118, 133 et 141).....	81
Figure 4-33 :	Profils du pH dans le réacteur pendant 1 cycle (phase C, jours 101 et 118) ; a et b : augmentation du pH avec l'aération.....	81
Figure 4-34 :	Fractionnement des matières en suspension dans la liqueur mixte du RBS (phase C, affluent e, pH maximal 8,6).....	87
Figure 4-35 :	Profils réel et simulé de NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C1, affluent d).....	91
Figure 4-36 :	Profils réel et simulé de NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent d).....	91
Figure 4-37 :	Profils réel et simulé de NH ₄ ⁺ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent e).....	92
Figure 4-38 :	Profils réel et simulé de NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent e).....	92
Figure 4-39 :	Profils réel et simulé de la concentration en o-PO ₄ dans le RBS pendant 1 cycle (phase C1, affluent d).....	93
Figure 4-40 :	Profils réel et simulé (sans bio-P) de la concentration en o-PO ₄ dans le RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent e).....	94

- Figure 4-41 : Représentation des fonctions I_{pH} (A), $M_{Mg/Ca}$ (B), $I_{Mg/Ca}$ (B), M_{Ca} (C) et M_{HPO_4} (D) pour $k_{Mg/Ca-HAP} = 0,1$; $k_{Ca-CAP} = 100$ mg Ca/L ; $k_{HPO_4-CAP} = 20$ mg P/L ; $k_{Mg/Ca-CAP} = 0,1$; $K_{pH-CAP} = 1$; $a_{pH-CAP} = 5$ et $pH_{limCAP} = 7,8102$
- Figure 4-42 : Schéma de la configuration «sidestream»..... 103

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Ac	Acétate ($C_2H_3OO^-$)
ADP	Adénosine diphosphate
AE	Phase aérobie
AGV	Acides gras volatils
AN	Phase anaérobie
ASM	Activated sludge model
ATP	Adénosine triphosphate
AX	Phase anoxie
Bio-P	Biological phosphorus removal
COD	Chemical oxygen demand
DCO	Demande chimique en oxygène
HAc	Acide acétique (C_2H_3OOH)
HAP	Hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$)
HDP	Hydroxydicalcium phosphate ($Ca_2(PO_4)_3(OH)_2$)
IAWPRC	International Association on Water Pollution Research and Control
IWA	International Water Association
MES	Matières en suspension
muHET	Taux spécifique de croissance des organismes hétérotrophes (A3DX)
muNIT	Taux spécifique de croissance des organismes nitrifiants (A3DX)
MVES	Matières volatiles en suspension
NaAc	Acétate de sodium, $NaC_2H_3O_2$
NADH/NAD ⁻	Nicotinamide adénine dinucléotide
NDBC	Notre-Dame-du-Bon-Conseil
NTK	Azote total Kjeldahl
O.D.	Oxygène dissous
o-PO ₄	Orthophosphate

ORP	Oxidation reduction potential
PAO	Polyphosphate accumulating organism
PHA	Poly- β -hydroxyalcanoates
PHB	Poly- β -hydroxybutyrate
PHV	Poly- β -hydroxyvalérate
P_i	Phosphate inorganique H_3PO_4
pmf	Force protomotrice
poly-P	Polyphosphates
P_{org}	Phosphore organique (contenu dans la biomasse)
$P_{préc.}$	Phosphore précipité
RBS	Réacteur biologique séquentiel
SBR	Sequencing batch reactor
S/D/I	Settle, draw, idle
S_s	Substrat rapidement biodégradable
TKN	Total Kjeldahl nitrogen
TRB	Temps de rétention des boues
TRH	Temps de rétention hydraulique
TUD	Technical University of Delft
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
V_{aff}	Volume de l'affluent
V_{eff}	Volume de l'effluent
V_{purge}	Volume de la purge

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : DESCRIPTION DU MODÈLE A3DX INTÉGRÉ DANS LE «MODEL DEVELOPER».....	127
A.1.1 Equations du modèle A3DX.....	128
A.1.1.1 Matrice Peterson du modèle A3DX	128
A.1.1.2 Expression des taux de réaction	130
A.1.1.3 Fonctions de saturation et d'inhibition	131
A.1.2. Définition des variables et des paramètres du modèle A3DX.....	133
A.1.2.1. Variables du modèle A3DX.....	133
A.1.2.2. Paramètres stœchiométriques et cinétiques	135
A.1.2.3. Calcul des variables composites.....	139
A.1.3. Nomenclature.....	140
A.1.4. Remarque.....	141
ANNEXE 2 : CARACTÉRISATION DES AFFLUENTS	142
A.2.1 Affluent α	142
A.2.2 Affluent δ	144
A.2.3 Affluent ε	146
ANNEXE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	148
A.3.1 Phase A : suivi régulier	148
A.3.2 Phase B : suivi régulier	152
A.3.3 Phase C : suivi régulier	156
A.3.4 Analyses de calcium, magnésium et potassium.....	160

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1. Problématique

1.1.1 Problèmes occasionnés par le phosphore : l'eutrophisation des cours d'eau

Le déversement du phosphore dans les cours d'eau est souvent l'élément déclencheur de la dégradation de la qualité de l'eau due au phénomène d'eutrophisation.

L'eutrophisation est un déséquilibre des écosystèmes aquatiques causé par un excès de matières nutritives organiques et inorganiques (carbone, azote, phosphore), qui se traduit par l'augmentation de la biomasse, la prolifération des algues et plantes aquatiques, la diminution de la concentration d'oxygène dissous, l'augmentation de la concentration en ammoniacale et nitrite, et finalement la disparition de certaines espèces de poissons.

Bien que la présence de carbone et d'azote soit également requise, le phosphore est le facteur limitant de la croissance microbienne le plus fréquent dans les biotopes aquatiques. La prévention de l'eutrophisation nécessite par conséquent la régulation stricte des flux de phosphore.

Les normes en vigueur au Québec préconisent, pour les industries, une concentration maximale de phosphore à l'effluent de 1 mg P/L ou un enlèvement de 98 %.

1.1.2 Procédés de déphosphatation

Les techniques de déphosphatation sont de nature chimique, physique ou biologique.

Les méthodes chimiques reposent sur l'ajout de sels d'aluminium, de fer, de calcium ou de magnésium, qui forment avec le phosphore des précipités insolubles.

Les procédés physiques sont de deux types, selon qu'ils assurent l'enlèvement du phosphore sous forme particulaire (filtration sur sable ou sur milieu granulaire, micro-

tamis, ultra- et nano-filtration) ou sous forme soluble (osmose inverse et résines échangeuses d'ions).

La déphosphatation biologique exploite la capacité qu'ont certaines bactéries à stocker le phosphate au-delà des besoins métaboliques de croissance. Dans un procédé de boues activées classique, la teneur en polyphosphates est d'environ 0,02 mg P/mg MVES, alors que la fraction active de biomasse déphosphatante peut contenir jusqu'à 0,38 mg P/mg MVES (Wentzel et Ekama, 1997).

Un procédé de déphosphatation comprend typiquement une zone anaérobie en amont d'une zone aérobie avec recyclage des boues. En présence d'oxygène (ou à défaut, de nitrates), les micro-organismes déphosphatants assimilent le phosphate présent dans le milieu et l'accumulent sous forme de polyphosphate. Une fraction de ce polyphosphate est libérée en conditions anaérobies (inhibition du processus de respiration) pour fournir de l'énergie. La déphosphatation repose sur une alternance de phases anaérobie et aérobie, à l'issue de laquelle la biomasse enrichie en phosphore est purgée du système.

Les nitrates pouvant jouer le rôle d'accepteur final d'électrons dans le processus de respiration en l'absence d'oxygène, leur présence en conditions non aérées inhibe le métabolisme anaérobie et nuit fortement à la déphosphatation. Il est donc crucial que les nitrates soient totalement éliminés dans un procédé de déphosphatation biologique.

1.2. Mise en contexte : Traitement de l'effluent de la fromagerie Agropur (Notre-Dame-du-Bon-Conseil, Québec)

L'effluent de la fromagerie Agropur, située à Notre-Dame-du-Bon-Conseil, Québec, représente un défi quant à son épuration étant donné ses concentrations élevées en matière organique, en azote et en phosphore (50-60 mg P/L pour ce dernier composé, en raison de l'utilisation d'acide phosphorique pour le nettoyage et l'entretien des unités de production). Les techniques d'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore sont bien maîtrisées en ce qui concerne les effluents municipaux peu chargés (concentrations 5 à 10 fois plus faibles que celles rencontrées chez Agropur), mais le traitement des effluents

industriels est nettement plus critique, surtout en ce qui concerne le composé le plus difficile à retirer des eaux, le phosphore.

L'effluent est traité sur le site de la fromagerie avant d'être rejeté dans la rivière Nicolet fusionnant avec le fleuve St-Laurent. La station de traitement comprend actuellement un bassin d'égalisation dans lequel a lieu une fermentation acidogène, deux digesteurs anaérobies de type «UASB» («Upflow anaerobic sludge blanket») en parallèle pour l'enlèvement du carbone par production de biogaz, deux réacteurs biologiques séquentiels (RBS) en parallèle pour l'enlèvement de l'azote, du phosphore et de la matière organique résiduelle, et des bassins d'aération pour le polissage de l'effluent. Un schéma des installations est présenté sur la figure 1.

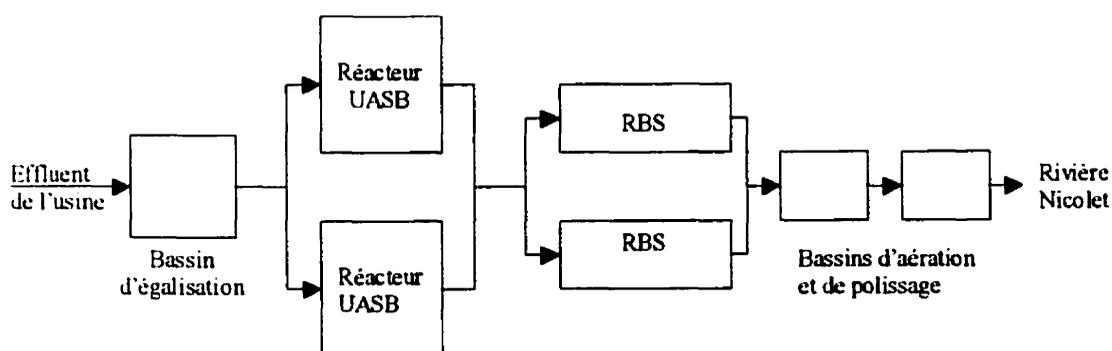


Figure 1-1 : Schéma de la station de traitement d'Agropur à Notre-Dame-du-Bon-Conseil

L'épuration biologique en réacteur biologique séquentiel s'avère efficace en ce qui concerne la matière organique, les solides en suspension et l'enlèvement de l'azote ammoniacal, mais la concentration résiduelle en phosphore (entre 10 et 25 mg P/L) excède largement la norme de 1 mg P/L.

Le manque de substrat constitue la principale cause du manque d'efficacité des RBS pour l'enlèvement du phosphore. En effet, bien que des acides gras volatils (substrat privilégié des organismes déphosphatants) soient produits par acidogénèse dans le bassin d'égalisation en quantité suffisante pour assurer la déphosphatation biologique, ceux-ci ne

sont pas disponibles au niveau des RBS car ils sont préalablement consommés dans les digesteurs anaérobies. Cette étape du traitement (conversion de la matière organique en biogaz dans les réacteurs UASB) permet de réaliser une économie non négligeable en matière de coût énergétique, c'est pourquoi lors de l'installation des RBS il a paru préférable de ne pas diminuer la charge organique de l'affluent des digesteurs anaérobies et d'effectuer la déphosphatation en aval.

Un autre mode d'enlèvement du phosphore, par précipitation-adsorption sur un milieu absorbant, a été envisagé et a fait l'objet d'une étude récente, mais s'est avéré économiquement peu attrayant (Comeau *et al.*, 1999). Le problème subsiste donc.

Dans une perspective plus générale, la situation d'Agropur n'est pas un cas isolé. La déphosphatation d'effluents industriels fortement chargés en phosphore est souvent problématique. La précipitation chimique exige une forte quantité de coagulant lorsqu'on s'approche de la limite de solubilité et le coût de la déphosphatation purement biologique est particulièrement élevé pour les effluents à faible rapport C/P car une source de carbone doit être fournie à la biomasse. Il serait donc intéressant de développer une alternative de coût plus raisonnable, à la fois en termes d'installations physiques et de substrat ou de coagulant ajouté.

1.3. Objectifs

La norme de 1 mg P/L étant dépassée, un nouveau procédé de déphosphatation doit être mis au point pour traiter convenablement l'effluent de la fromagerie de NDBC.

Cette étude vise le respect de la norme de 1 mg P/L à l'effluent des RBS pour un coût minimal. L'objectif est de démontrer la faisabilité du traitement par un procédé combinant la déphosphatation biologique et la précipitation chimique dans un même réacteur (RBS), afin de minimiser la demande en substrat et d'éviter l'adjonction d'une nouvelle unité à la station de traitement.

Cette recherche est basée sur l'hypothèse avancée par Smolders *et al.* (1996) selon laquelle le procédé « sidestream » nécessite seulement 1/10 de la quantité d'acides gras volatils et de biomasse requise par un procédé biologique classique de type « mainstream ».

Le procédé proposé pour traiter l'effluent de Notre-Dame-du-Bon-Conseil, le procédé « combiné », applique le principe du procédé « sidestream » à un réacteur biologique séquentiel : ajout d'acides gras volatils et de coagulant dans le RBS en phase anaérobie après évacuation du surnageant. Il sera décrit plus en détail à la section 3.2. de ce mémoire.

L'effluent de NDBC étant fortement chargé en azote et les nitrates étant nuisibles à la déphosphatation biologique, le procédé combiné devra en outre assurer la dénitrification complète de l'effluent des digesteurs anaérobies.

Un autre objectif secondaire de ce projet est de contribuer à la validation du modèle A3DX, modèle intégrant les mécanismes biologiques et chimiques de l'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore. Cette validation présente un intérêt particulier car l'effluent traité est de nature industrielle, alors que la plupart des modèles ont été testés sur des effluents synthétiques et municipaux.

1.4. Organisation du mémoire

Ce mémoire de maîtrise décrit le cheminement poursuivi afin de tester l'efficacité de l'enlèvement du phosphore de l'effluent de la fromagerie d'Agropur par le procédé combiné.

Un premier chapitre d'introduction a présenté le contexte de cette étude ainsi que les objectifs de cette recherche.

Une revue de littérature (chapitre 2) exposera succinctement les processus biologiques et chimiques de l'enlèvement de l'azote et du phosphore, divers procédés de mise en oeuvre de ces mécanismes, ainsi que les principaux modèles mathématiques utilisés dans cette étude.

Le chapitre 3 est consacré à la description de la méthodologie : logiciel GPS-X et modèle A3DX pour la modélisation, description du procédé combiné, montage expérimental et méthodes analytiques.

Les résultats obtenus (simulations préliminaires pour le design du procédé, expérimentation en laboratoire, ajustement du procédé, comparaison des profils expérimentaux et simulés) seront présentés et discutés dans le chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 «conclusions et recommandations» dressera une mise au point sur les principales réalisations de ce projet et identifiera les aspects à approfondir.

CHAPITRE 2

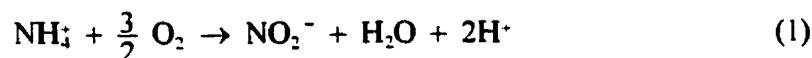
REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre décrit les mécanismes biologiques impliqués dans l'enlèvement de l'azote et du phosphore, l'influence des conditions environnementales, les mécanismes de la précipitation chimique, la configuration «sidestream» et les principaux modèles mathématiques d'enlèvement des nutriments dans les boues activées.

2.1. Mécanismes biologiques

2.1.1. Nitrification

La nitrification est le processus aérobie d'oxydation de l'ion ammonium NH_4^+ en nitrite NO_2^- et d'oxydation du nitrite en nitrate NO_3^- :



La deuxième réaction a lieu en une seule étape, alors que la première fait appel à plusieurs intermédiaires. C'est du reste la réaction limitante dans le processus.

Les bactéries isolées parmi les espèces responsables de l'oxydation de l'ammonium en nitrite dans les systèmes de traitement de l'eau appartiennent typiquement au genre *Nitrosomonas*. Le genre *Nitrobacter* est le plus communément identifié chez les bactéries responsables de l'oxydation des nitrites en nitrates.

La plupart des organismes nitrifiants, comme *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*, sont des autotrophes qui obtiennent le carbone nécessaire à la croissance cellulaire à partir de composés inorganiques (CO_2 ou HCO_3^-). Le carbone doit être réduit pour être intégré à la masse cellulaire, et l'énergie requise est fournie par l'oxydation de NH_4^+ ou NO_2^- . Les

bactéries nitrifiantes sont caractérisées par un taux de croissance lent, dû au faible rendement énergétique de l'oxydation de l'ammonium ou des nitrites. Ces bactéries sont aérobies obligatoires (elles ne peuvent croître qu'en présence d'oxygène) mais ne sont pas affectées par l'absence d'oxygène sur de courtes périodes.

Les principales conditions environnementales qui affectent l'efficacité et le taux de nitrification sont la température, le pH, et la concentration en oxygène dissous.

Le taux spécifique de croissance augmente avec la température de 5°C à 30°C. Il se maintient à un optimum entre 30°C et 35°C, puis il chute brusquement entre 35°C et 40°C.

Le pH a généralement un effet inhibiteur marqué en deçà de 7,5 et au delà de 9,5. L'optimum se situe entre 8 et 9.

La conversion d'1 mg N de NH_4^+ en NO_3^- requiert 4,57 mg d' O_2 . La dépendance en oxygène dissous peut être modélisée par une simple fonction de saturation de Monod :

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2} + K_{s,\text{O}_2}} \quad (3)$$

avec C_{O_2} concentration en oxygène dissous et K_{s,O_2} coefficient de saturation, de l'ordre de 0,5-1,0 mg O_2/L .

La nitrification peut en outre être affectée par la présence d'inhibiteurs, notamment les métaux lourds et de nombreux composés organiques synthétiques (composés soufrés et phénols par exemple) (Henze *et al.*, 1995b ; WEF, 1997).

2.1.2. Dénitrification

La dénitrification est le processus par lesquels certains micro-organismes convertissent le nitrate NO_3^- en azote gazeux N_2 pour produire l'énergie nécessaire à la croissance cellulaire. Il s'agit d'un mécanisme catabolique dans lequel le nitrate est utilisé comme oxydant. La plupart des organismes dénitrifiants sont facultatifs et utilisent donc préférentiellement l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. C'est pourquoi la dénitrification requiert des conditions anaérobies, ou plus exactement

anoxies.

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



Les nitrites sont ensuite réduits en azote gazeux avec pour intermédiaire le monoxyde d'azote et l'oxyde nitreux :



Il existe une grande variété de bactéries dénitrifiantes. Selon les espèces, l'une des étapes de la dénitrification est plus limitante que l'autre. Certaines bactéries ne peuvent d'ailleurs effectuer qu'une des deux étapes.

La réduction des nitrates ou des nitrites dans la chaîne respiratoire ne peut avoir lieu que si elle est couplée à une réaction d'oxydation. La plupart des organismes dénitrifiants étant chimiohétérotrophes, ce sont essentiellement des composés organiques qui servent de donneurs d'électrons et de source de carbone. En terme de DCO, le substrat consommé par la réduction de NO_3^- en N_2 se monte à 2,86 mg DCO/mg N (WEF, 1997).

Les bactéries dénitrifiantes peuvent croître à partir de sources de carbone variées. Le taux de dénitrification est affecté par le type de substrat disponible, en particulier selon qu'il est rapidement ou lentement biodégradable. Ainsi des taux plus élevés sont obtenus avec l'acide acétique ou le méthanol qu'avec la matière organique contenue dans les eaux usées. Le rapport optimal C/N (DCO sur azote total) nécessaire à la dénitrification complète d'une eau usée est de l'ordre de 3 ou 4 mg DCO/mg N. Le rapport C/N observé en pratique est généralement supérieur à ces valeurs, selon le design du procédé et l'efficacité du contrôle (Henze *et al.*, 1995b).

Le taux de dénitrification est également affecté par la température (optimum entre 30°C et 35°C), par le pH (optimum entre 7,5 et 9), par la concentration en oxygène dissous (inhibitrice au delà de 0,3-0,5 mg O_2 /L), et par la présence d'acide nitreux HNO_2 qui inhibe la dénitrification à partir de 0,05 mg N/L (un pH supérieur à 7 écarte tout risque

d'inhibition car HNO_2 est alors dissocié en NO_2^- et H^+) (Glass *et al.*, 1997).

2.1.3. Déphosphatation

La déphosphatation biologique repose sur l'accumulation du phosphate par la biomasse exposée à une alternance de phases anaérobies (relargage de phosphate), aérobies (recaptage du phosphate) et éventuellement anoxies. Cette section décrit le métabolisme bactérien propre à ces différentes phases.

Réactions de la phase anaérobie

Une zone anaérobie se caractérise par l'absence d'oxygène et de nitrates, ce qui empêche l'oxydation de composés organiques. Toutefois, les bactéries qui possèdent une réserve d'énergie sous forme de polyphosphates (poly-P) et de glycogène utilisent cette énergie pour stocker des composés organiques simples, tels l'acétate et le propionate. Une fois transportés dans la cellule, ces substrats sont convertis en poly- β -hydroxyalcanoates (PHA), principalement poly- β -hydroxybutyrate (PHB) et poly- β -hydroxyvalérate (PHV).

D'autre part, en conditions anaérobies, certains micro-organismes hétérotrophes peuvent fermenter la matière organique. Un type de fermentation d'importance particulière pour la déphosphatation est l'acidogénèse qui conduit à la formation des acides gras volatils (acétate, propionate, butyrate), substrat privilégié des bactéries déphosphatantes.

Le métabolisme des bactéries déphosphatantes lors de la phase anaérobie peut être schématisé de la façon suivante (Murnleitner *et al.*, 1997 ; Smolders *et al.*, 1994b) :

- Transport transmembranaire de substrat organique
- Synthèse de PHA
- Dégradation des polyphosphates
- Production de nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) à partir du glycogène
- Relargage de phosphate

Un schéma simplifié du métabolisme de la phase anaérobie est représenté sur la Figure 2-1. La stœchiométrie des différentes réactions est indiquée dans le schéma global de la Figure 2-3.

Le transport d'acétate ou de propionate à l'intérieur de la bactérie ne peut s'effectuer qu'à l'état neutre, ce qui nécessite l'entrée simultanée d'un proton avec chaque anion. Le processus altère le gradient de pH et le potentiel membranaire, lesquels doivent ensuite être rééquilibrés, ce qui consomme de l'énergie.

La proportion α d'ATP consommé par acétate (ou propionate) transporté varie donc selon le pH : $0 < \alpha < 1$ (Smolders *et al.*, 1994b). Le phénomène est détaillé au paragraphe 2.2.2.

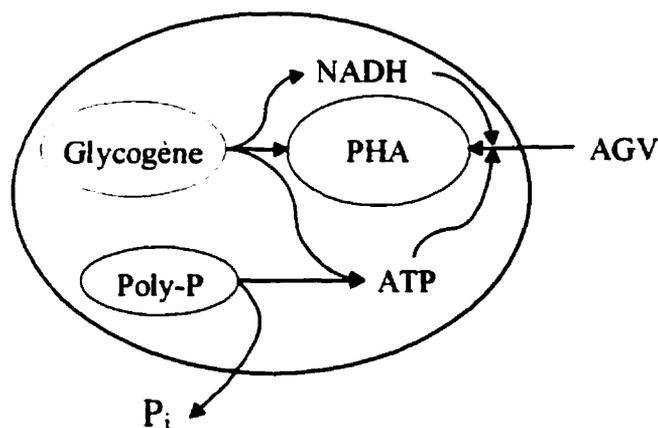


Figure 2-1 : Métabolisme des PAO en phase anaérobie

En fait, une grande gamme de composés organiques - acides carboxyliques, sucres, acides aminés - peuvent être utilisés en conditions anaérobies par les bactéries déphosphatantes. Les voies métaboliques et les phénomènes d'assimilation sont alors différents et parfois contraires aux résultats obtenus avec l'acétate (Carucci *et al.*, 1997 ; Mino *et al.*, 1998 ; Satoh *et al.*, 1996). Cependant, dans la majorité des études, le substrat considéré est l'acétate, car il provoque le relargage le plus important en termes de mol de P libéré/mol de C assimilé (Jun et Shin, 1997).

Réactions de la phase aérobie

En conditions aérobie, les principaux processus mis en jeu dans les boues activées sont l'oxydation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes, la nitrification par les bactéries autotrophes et l'accumulation de phosphate par les bactéries déphosphatantes. Après la phase anaérobie, la biomasse déphosphatante réabsorbe en effet des phosphates pour reconstruire ses réserves de poly-P.

Cette réabsorption est supérieure au relargage anaérobie - d'où accumulation nette de phosphore par la biomasse. Les micro-organismes déphosphatants disposent d'un accès exclusif à une source de matière énergétique carbonée intracellulaire : les PHA, ce qui leur évite d'entrer en compétition avec d'autres bactéries pour les substrats carbonés externes. Le métabolisme aérobie se résume de la façon suivante (Murnleitner *et al.*, 1997 ; Smolders *et al.*, 1994a) :

- Assimilation de phosphate
- Formation de poly-P
- Croissance et maintenance
- Formation de glycogène à partir de PHA
- Formation d'ATP à partir de NADH (respiration)

La Figure 2-2 illustre le métabolisme de la phase aérobie. La Figure 2-3 résume la stœchiométrie complète du métabolisme de la déphosphatation, en conditions aérobie et anaérobie à pH 7 (Smolders *et al.*, 1994c).

L'ATP employé pour la synthèse de poly-P ne représente que 1,6% de l'ATP total produit. Du point de vue bioénergétique, les besoins en énergie pour la formation de poly-P sont bien inférieurs à ceux de la croissance (Wentzel *et al.*, 1990). Cependant, la récupération de poly-P et de glycogène après la phase anaérobie est prioritaire par rapport à la croissance pour les bactéries déphosphatantes (Cloete et Bosch, 1994 ; Mino *et al.*, 1998).

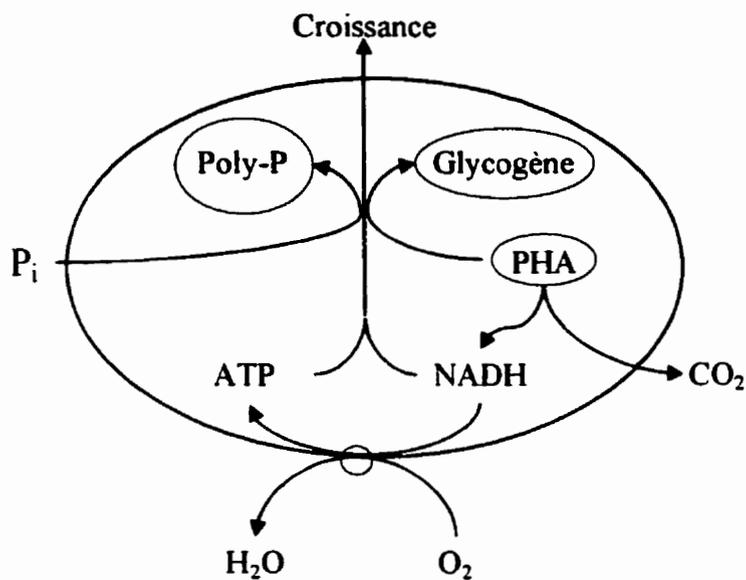


Figure 2-2 Métabolisme des PAO en phase aérobie

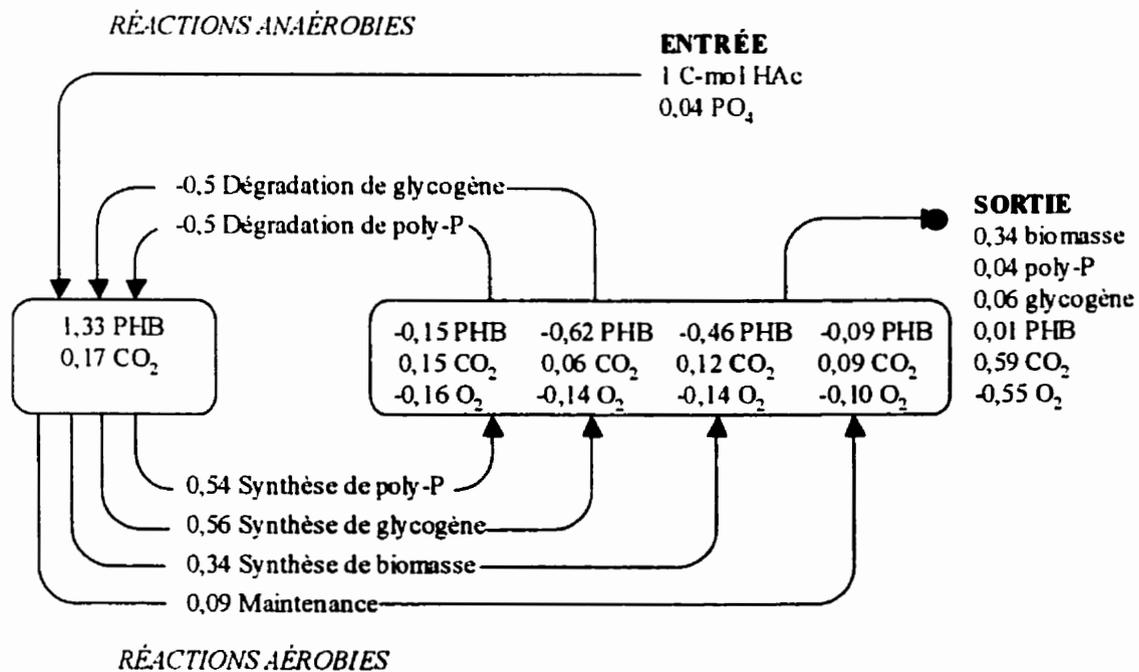


Figure 2-3 : Stoechiométrie générale de la déphosphatation biologique à pH 7
(Smolders *et al.*, 1994c)

Phase anoxie

En conditions anoxies, c'est-à-dire en absence d'oxygène mais en présence de nitrates (qui proviennent de l'oxydation de l'ammoniaque par les bactéries nitrifiantes), les bactéries hétérotrophes dénitrifiantes utilisent les nitrates comme accepteurs d'électrons pour oxyder les substrats organiques et produire de l'énergie, tout en libérant de l'azote gazeux.

Certaines bactéries déphosphatantes sont dénitrifiantes et leur métabolisme en conditions anoxies est alors semblable à celui de la phase aérobie, la seule différence étant que les nitrates remplacent l'oxygène comme accepteur d'électrons. Les réactions de formation de poly-P, de croissance, de synthèse de glycogène et de dégradation de PHA sont inchangées. Quant aux réactions de production d'ATP et de transport de phosphate, seule leur stœchiométrie est affectée (Murnleitner *et al.*, 1997).

La phase anoxie peut donc être substituée à la phase aérobie pour effectuer la réabsorption du phosphore. Il faut alors environ 4-5 mg de nitrates pour éliminer 1 mg de phosphore (van Loosdrecht *et al.*, 1998).

De nombreuses bactéries déphosphatantes cependant ne sont pas capables d'utiliser les nitrates et se comportent en phase anoxie comme en phase anaérobie en assimilant les substrats carbonés et en relarguant des phosphates. La coexistence des deux métabolismes - dénitrifiant et anaérobie - nuit à l'efficacité de la déphosphatation à cause de la compétition entre les deux types d'organismes déphosphatants.

Bactéries déphosphatantes

Dans une boue déphosphatante, plusieurs types de bactéries cohabitent : autotrophes, hétérotrophes déphosphatants et hétérotrophes non déphosphatants. Parmi les organismes déphosphatants, les bactéries identifiées par les premières études microbiologiques appartiennent à l'espèce *Acinetobacter moraxella* (Fuhs et Chen, 1975). Cependant des travaux plus récents utilisant des sondes et des biomarqueurs spécifiques ont démontré qu'*Acinetobacter* n'est pas le principal acteur de la déphosphatation

biologique et représente souvent une fraction inférieure à 10% de la population bactérienne (Mino *et al.*, 1998). Jusqu'à présent, aucune culture pure n'a été en mesure de mener à bien la déphosphatation. Il semblerait que plusieurs souches en cohabitation et en interaction soient impliquées dans l'accumulation de phosphore par la biomasse, et que les voies biochimiques ne soient pas uniques (Mino *et al.*, 1998). Des travaux récents basés sur des études d'ARN ribosomal suggèrent que certains organismes déphosphatants pourraient appartenir à une sous-classe de protéobactéries proches de *Rhodocyclus spp* (McMahon *et al.*, 1999).

2.2. Paramètres affectant la déphosphatation biologique

L'efficacité de la déphosphatation biologique est conditionnée par de très nombreux facteurs. L'influence de quelques uns de ces paramètres est exposée dans cette section.

2.2.1. Charge organique de l'affluent

Pour une déphosphatation efficace, il est impératif que les eaux usées contiennent une charge organique suffisamment importante, principalement en DCO rapidement biodégradable, car cette fraction de la matière organique constitue le substrat de la biomasse déphosphatante, et l'enlèvement du phosphore dépend du développement de cette biomasse.

Les bactéries déphosphatantes sont capables de croître à partir de sources de carbone variées (sucres, acides carboxyliques, acides aminés, acides gras volatils) (Jun et Shin, 1997 ; Satoh *et al.*, 1998). Les acides gras volatils à courte chaîne comme l'acétate et le propionate, produits par fermentation de l'affluent, sont la principale source carbonée des bactéries déphosphatantes dans de nombreux procédés. Il faut environ 20 mg de DCO pour éliminer 1 g de phosphore (Lie, 1996). Le rapport molaire phosphore relargué sur AGV consommé qui vaut 0,5 pour l'acétate selon Jun et Shin

(1997) augmente pour les autres types de substrats carbonés. Pour éviter l'ajout de substrat, de nombreux procédés favorisent la formation d'AGV par une étape préalable de fermentation en bassin anaérobie ou en augmentant le temps de rétention hydraulique de la phase anaérobie.

Par ailleurs, en présence d'azote dans le procédé (NH_4^+ ou NO_3^-), la charge organique de l'affluent influence indirectement la déphosphatation biologique par l'intermédiaire de la dénitrification. En effet, l'existence de conditions anoxiques affecte négativement la déphosphatation et l'enlèvement de l'azote requiert du substrat. C'est pourquoi le calcul du rapport azote total sur DCO est utile pour estimer si la matière organique et l'azote ammoniacal contenus dans une eau usée sont compatibles avec un traitement de déphosphatation biologique (Ekama *et al.*, 1984). Différents types de procédés sont recommandés selon la valeur de ce rapport. La valeur maximale citée par Ekama *et al.* (1984) est de 0,14 mg N/mg DCO (procédé de type UCT modifié).

2.2.2. pH

Le pH est un paramètre important dans un procédé de déphosphatation car il affecte l'énergie nécessaire au transport de l'acétate dans la cellule. Comme cette énergie provient en grande partie de la dégradation des polyphosphates, le rapport phosphate relargué / acétate consommé est sensible au pH et est plus élevé en milieu basique qu'en milieu acide.

L'influence du pH est reliée au concept de force protomotrice (pmf), qui désigne un gradient chimiosmotique de part et d'autre de la membrane des bactéries, dont les deux composantes sont le potentiel électrique membranaire $\Delta\psi$ et le gradient de pH dû à l'acidité relative du milieu extracellulaire par rapport au cytoplasme bactérien. Comme la cellule maintient la force protomotrice et son pH interne constants, une variation du pH externe modifie le potentiel membranaire $\Delta\psi$. Plus le pH extracellulaire est élevé, et plus $\Delta\psi$ devient négatif, de sorte que l'entrée d'un substrat chargé négativement comme l'acétate demande plus d'énergie.

La dépendance en pH du rapport phosphore relargué sur acétate consommé Y_{PO_4} (en mol P/mol C) peut être décrite par l'équation (Smolders *et al.*, 1994b) :

$$Y_{PO_4} = \frac{2,3nRT}{\Delta G_{ATP}^{\circ}} pH_{out} + \frac{2,3nRT pH_{in} + n \cdot \Delta p + \frac{1}{2} \cdot 2,3RT \log \frac{C_{in}}{C_{out}}}{-\Delta G_{ATP}^{\circ} \cdot \eta} + \frac{1}{4} \quad (4)$$

avec n charge transportée par C-mol d'acétate (-0,5), R constante des gaz parfaits (8,3144 J/K.mol), T température (K), pH_{out} et pH_{in} pH extra- et intracellulaire, ΔG_{ATP}° énergie libérée par l'hydrolyse de l'ATP (-50 kJ/mol ATP), Δp force protomotrice (-17,4 kJ/mol), C_{in} et C_{out} concentrations intra- et extracellulaire en acétate (C mol/L), et $\eta = 0,3$ efficacité du couplage entre l'hydrolyse de l'ATP et le transport de l'acétate.

Pour une concentration extracellulaire d'acétate de 6 mmol C/L, Smolders *et al.* (1994b) obtiennent la courbe de la Figure 2-4, qui peut s'écrire :

$$Y_{PO_4} = 0,19 pH_{out} - 0,85 \quad (5)$$

On peut remarquer par ailleurs que le rapport acétate assimilé/glycogène consommé n'est pas affecté par le pH (Brdjanovic *et al.*, 1998 ; Smolders *et al.*, 1994b).

2.2.3. Température

L'impact de la température sur la stœchiométrie et la cinétique de la déphosphatation biologique a été étudié entre 5°C et 30°C par Brdjanovic *et al.* (1997).

La stœchiométrie des processus anaérobies est insensible à l'effet de la température. Une influence mineure est décelée sur certains coefficients stœchiométriques de la phase aérobie (taux de synthèse des PHA et des poly-P, taux d'assimilation de l'ammoniaque en fonction de la quantité d'oxygène consommée).

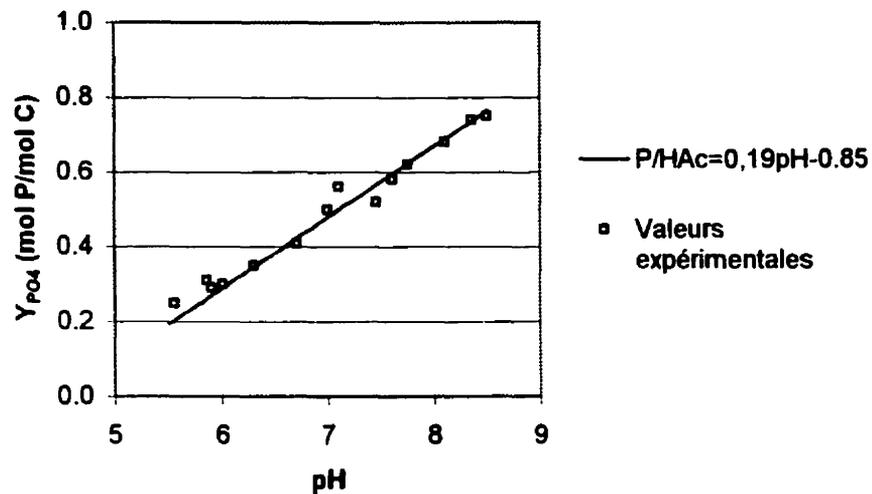


Figure 2-4 : Rapport P relargué / acétate consommé en fonction du pH (Smolders *et al.*, 1994b)

La température affecte pratiquement tous les paramètres cinétiques qui interviennent dans les modèles de simulation de traitement biologique. Les paramètres sont valables dans une gamme de température étroite et il faut les recalculer grâce à l'équation d'Arrhénius simplifiée suivante (Brdjanovic *et al.*, 1997 ; Gujer *et al.*, 1999) :

$$k(T) = k(T_1) \cdot \exp\{\theta_T \cdot (T - T_1)\} \quad (6)$$

avec le paramètre θ_T obtenu par interpolation :

$$\theta_T = \frac{\ln[k(T_1)] - \ln[k(T_2)]}{T_1 - T_2} \quad (7)$$

Pour les réactions de la phase aérobie, les coefficients de température θ_T sont valables de 5°C à 30°C (taux de réaction uniformément croissants avec la température), à la différence des processus anaérobies qui montrent un optimum à 20°C et pour lesquels les coefficients de température ne sont donc pas les mêmes de 5°C à 20°C et de 20°C à 30°C.

L'effet de la température sur la phase aérobie est différent à court et à long terme.

L'impact de la température à long terme (plusieurs semaines) est notamment plus marqué pour la croissance et la consommation de PHA et d'oxygène.

A 30°C la déphosphatation est globalement moins efficace qu'à 20°C car la concentration en biomasse diminue (augmentation de la lyse cellulaire et accroissement des besoins énergétiques de la maintenance).

Cependant la déphosphatation peut être améliorée de manière indirecte par une augmentation de la température qui favorise la fermentation (augmentation de la quantité de substrat rapidement biodégradable), la nitrification et la dénitrification (Christensson *et al.*, 1998 ; Moser-Engeler *et al.*, 1998).

2.2.4. Âge des boues

Lors de la mise en route d'un procédé de déphosphatation biologique, plusieurs mois sont nécessaires pour que la biomasse atteigne un état d'équilibre correspondant à une déphosphatation optimale. Une fois l'état stationnaire atteint, le temps de résidence des boues (TRB), ou âge des boues, est un paramètre déterminant pour le procédé.

Un TRB trop long nuit à une élimination efficace du phosphore car la capacité d'accumulation de phosphore de la biomasse est saturée, et le relargage dû à l'activité endogène augmente (Ekama *et al.*, 1983 ; Matsuo, 1994).

Un TRB trop court est également néfaste pour plusieurs raisons. D'une part, s'il est inférieur à 3 jours, la biomasse hétérotrophe nécessaire à la production de substrat rapidement biodégradable n'atteint pas un niveau de croissance suffisant (Wentzel et Ekama, 1997). D'autre part, la charge en phosphore de la biomasse déphosphatante est faible car les bactéries n'ont pas le temps d'accumuler une grande quantité de phosphate. Enfin les bactéries nitrifiantes n'ont pas le temps de se développer, ce qui nuit à l'élimination de l'azote ammoniacal dans le cas fréquent où l'enlèvement du phosphore et de l'azote est combiné.

Des valeurs courantes pour l'âge des boues sont de l'ordre de 20 jours.

2.3. Déphosphatation chimique

2.3.1. Principe

La précipitation chimique est une méthode courante d'élimination du phosphore qui met à profit les propriétés de solubilité des espèces chimiques sous lesquelles se trouve engagé le phosphore dans les eaux résiduelles.

Il existe une précipitation naturelle du phosphore, sans ajout de réactifs, notamment dans les bassins anaérobies des stations d'épuration. Jusqu'à 50% (Maurer et Boller, 1999), voire 85% (Appeldoorn *et al.*, 1992) du phosphore relargué peut précipiter en présence de Fe^{3+} et Ca^{2+} dans les eaux brutes. Les principaux composés phosphatés précipités de manière «naturelle» sont l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et la struvite MgNH_4PO_4 . Dans la plupart des cas, la précipitation naturelle ne suffit pas à atteindre les objectifs d'élimination du phosphore et il est nécessaire d'ajouter des réactifs de précipitation.

L'ajout de ces réactifs peut se faire dans un décanteur primaire, en amont de l'épuration biologique (pré-précipitation ou précipitation primaire), dans le bassin de boues activées (précipitation simultanée) ou en aval de l'épuration biologique (post-précipitation ou précipitation tertiaire). La dernière méthode permet l'élimination de phosphore à des niveaux inférieurs à 1 ou 0,5 mg P/L mais nécessite généralement un investissement coûteux.

Les principaux réactifs employés sont des sels métalliques d'aluminium et de fer (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, chlorosulfate ferrique, sulfate ferreux), et la chaux. La quantité de réactif chimique à ajouter est fonction de la concentration de l'affluent en espèces phosphorées et du degré de purification souhaité, mais également du pH, de l'alcalinité, de l'intensité du brassage, des solides en suspension et de la présence de substances interférentes (Maurer et Boller, 1999). Le rapport coagulant ajouté / phosphore enlevé augmente de façon exponentielle (surdosage) pour les faibles concentrations résiduelles de phosphate car on se rapproche de la limite de solubilité. Un exemple de

dosage est illustré sur la Figure 2-5 (WEF, 1998).

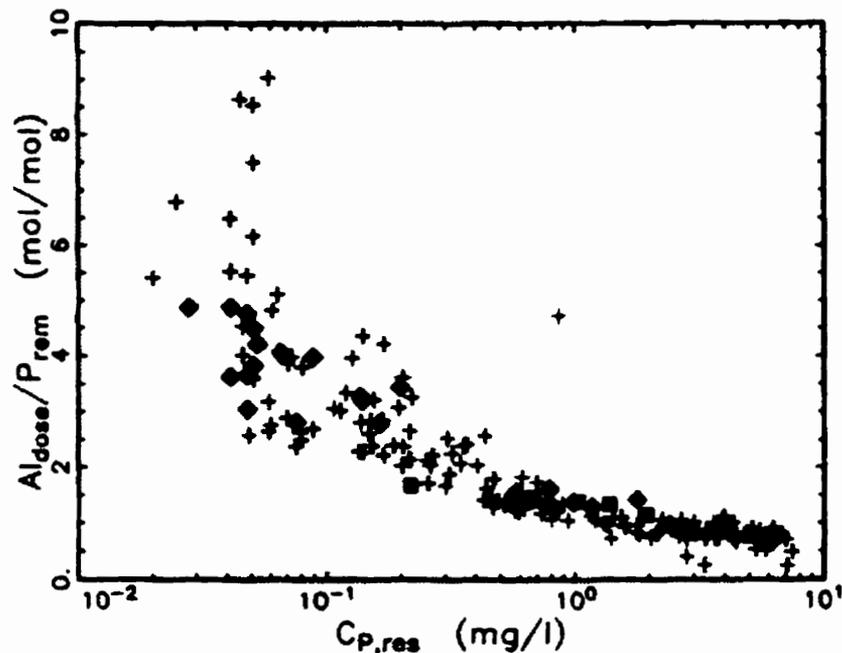


Figure 2-5 : Rapport Al(III) ajouté sur phosphore enlevé en fonction de la concentration résiduelle en orthophosphate. Expériences de laboratoire en cuvée (+ et ◆) et en alimentation continue (■) (WEF, 1997).

L'enlèvement du phosphore par précipitation entraîne généralement des problèmes de gestion de boues (très abondantes dans le cas de la chaux, chargées en métaux dans le cas du fer et de l'aluminium). De nouveaux procédés sont développés pour s'affranchir de cette difficulté et recycler le phosphore récupéré. Un exemple de valorisation du phosphore enlevé est la cristallisation de la struvite $MgNH_4PO_4$ par ajout de magnésium dans un lit fluidisé de particules sur lesquelles le phosphate cristallise. Outre l'ajout de réactif, ce type de procédé (précipitation nucléée) nécessite généralement le dégazage de l'affluent, le contrôle du pH et la présence d'un minéral de cristallisation. Le procédé Crystalactor (DHV, Eggers *et al.* 1991) permet d'atteindre 1,7 mg P/L en sortant du réacteur à pépites et moins de 0.5 mg P/L après filtration.

2.3.2. Co-précipitation du phosphore avec le calcium dans un traitement biologique

Il existe principalement 5 espèces cristallines susceptibles de se former dans des eaux contenant du calcium et des phosphates. Ce sont, par ordre de solubilité décroissante, l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAP), le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, le phosphate octacalcique $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la monétite CaHPO_4 et la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermodynamiquement l'hydroxyapatite est le composé le plus stable mais des formes amorphes de phosphate de calcium précipitent tout d'abord. La nature de ces précurseurs et leur transformation ultérieure en composés cristallins dépendent du pH, des concentrations en calcium et magnésium, de l'alcalinité, de la force ionique et de la matière organique présente dans la solution (Abbona *et al.*, 1986, 1988 ; Musvoto *et al.*, 2000). Ainsi la cristallisation de l'hydroxyapatite peut être totalement inhibée par certains ions, notamment les pyrophosphates $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, le magnésium et les carbonates. Une inhibition significative est rapportée à partir de 0,45 mol Mg/mol Ca (Arvin, 1983).

Le nombre de paramètres à prendre en considération et le manque de données sur leurs effets conjugués rend difficile la prédiction de l'espèce formée. Pour la co-précipitation dans la liqueur mixte de procédés biologiques, Musvoto *et al.* (2000) ont élaboré un modèle physico-chimique complexe incluant plus de 40 réactions. Un modèle plus simple proposé par Maurer et Boller (1999) ne prend en compte que la précipitation réversible d'un complexe intermédiaire, $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ (HDP), et la précipitation irréversible de l'hydroxyapatite à partir de ce composé.

Cependant ce modèle en concorde pas avec les travaux de Carlsson *et al.* (1997) sur la nature du phosphate précipité dans des procédés de déphosphatation biologique, qui identifient $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ comme composé dominant à pH 7 et CaHPO_4 à pH 8,5.

L'enlèvement du phosphore par co-précipitation est une technique peu utilisée car l'abaissement de la concentration en phosphate en deçà de 1 mg P/L exige des pH compris entre 10,5 et 11, incompatibles avec les procédés biologiques. Le traitement par la chaux se fait donc généralement par post-précipitation. L'inconvénient de l'utilisation du calcium

comme précipitant à ces valeurs élevées de pH est la forte production de boues (2 à 3 fois plus qu'avec le fer ou l'aluminium) en raison de la formation de CaCO_3 . La quantité de calcium à ajouter se calcule d'ailleurs en fonction de l'alcalinité et non pas de la concentration en phosphates (WEF, 1997).

2.4. Procédés

2.4.1. Généralités

Les premières observations d'une élimination significative du phosphore par les procédés à boues activées datent des années 60. L'importance de la séquence anaérobie/aérobie a été mise en évidence dans les années 70 (Fuhs et Chen, 1975), approximativement à la même époque qu'a été reconnu l'effet néfaste de la présence de nitrates en zone anaérobie (Barnard, 1974). Une variété de procédés a été développée pour protéger cette zone anaérobie de la recirculation de nitrate et pour maximiser la dénitrification afin de réduire le rejet en azote total. Parmi ces divers procédés, on peut citer Bardenpho (Barnard, 1974), Phoredox (Barnard, 1975), Phoredox modifié (Ekama *et al.*, 1983), UCT (Siebritz *et al.*, 1983), et JHB (Nicholls et Osborn, 1987).

Dans les années 80, l'importance de l'ajout d'acétate et de propionate en phase anaérobie a été reconnue, ce qui a conduit au développement de différentes approches pour maximiser la fermentation et ajouter le surnageant à la zone anaérobie du réacteur. Des fermenteurs et décanteurs primaires ont commencé à être introduits en amont dans les procédés de traitement, car l'accroissement de la production de substrat rapidement biodégradable qu'ils engendrent augmente l'efficacité de la déphosphatation biologique (Oldham *et al.*, 1995).

De nouveaux procédés ont été proposés, parmi lesquels on peut citer à titre d'exemple :

- les réacteurs biologiques séquentiels (RBS) : ce sont des réacteurs fermés soumis à plusieurs cycles de traitement. Chaque cycle comprend différentes phases : remplissage, aération, décantation, vidange. Ces réacteurs combinent les fonctions

de bassin de remplissage, de zone aérobie, de zone anoxie, de zone anaérobie et de décanteur, dans un seul et même bassin, ce qui est avantageux pour les stations de petite ou moyenne taille. L'alternance des conditions est obtenue dans le temps plutôt que par écoulement d'un bassin à un autre. Des techniques basées sur la respirométrie (Larose *et al.*, 1997), sur la mesure du potentiel rédox (Koch et Oldham, 1985) ou sur celle du pH (Spagni *et al.*, 2000) permettent de déceler la fin des différentes phases et peuvent être utilisées comme indicateurs dans le contrôle du procédé. L'optimisation de la durée des différentes phases du cycle est toutefois assez délicate.

- la biofiltration : un biofiltre utilise un milieu flottant à co-courants ascendants d'air et d'eau, avec un court temps de rétention hydraulique (4h). On opère avec un ensemble de biofiltres, l'air pouvant être coupé dans l'un (conditions anoxies ou anaérobies) et son effluent étant distribué dans les autres. La déphosphatation a lieu de manière effective par lavage à la fin d'une période aérobie (Gonçalves *et al.*, 1994).

2.4.2. Procédé «sidestream»

Le concept «sidestream» tel qu'exposé par Smolders *et al.* (1996) combine une épuration biologique avec une précipitation physico-chimique (simultanée ou en aval du réacteur anaérobie) et requiert l'addition de substrat et de précipitant.

A la différence de la plupart des procédés de déphosphatation biologique qui sont de type «mainstream», le procédé «sidestream» se caractérise par une zone anaérobie reléguée sur la ligne de recirculation des boues, ainsi qu'illustré sur la Figure 2-6.

Seule la phase aérobie au cours de laquelle la biomasse déphosphatante absorbe le phosphate de l'affluent se trouve sur la ligne de traitement des eaux («mainstream»). Les boues chargées en phosphore sont ensuite extraites de l'effluent du réacteur aérobie par décantation. La ligne de traitement des boues («sidestream») comprend une phase

anaérobie, l'ajout de coagulants pour faire précipiter le phosphate, et la ré-injection de la biomasse dans la ligne de traitement des eaux.

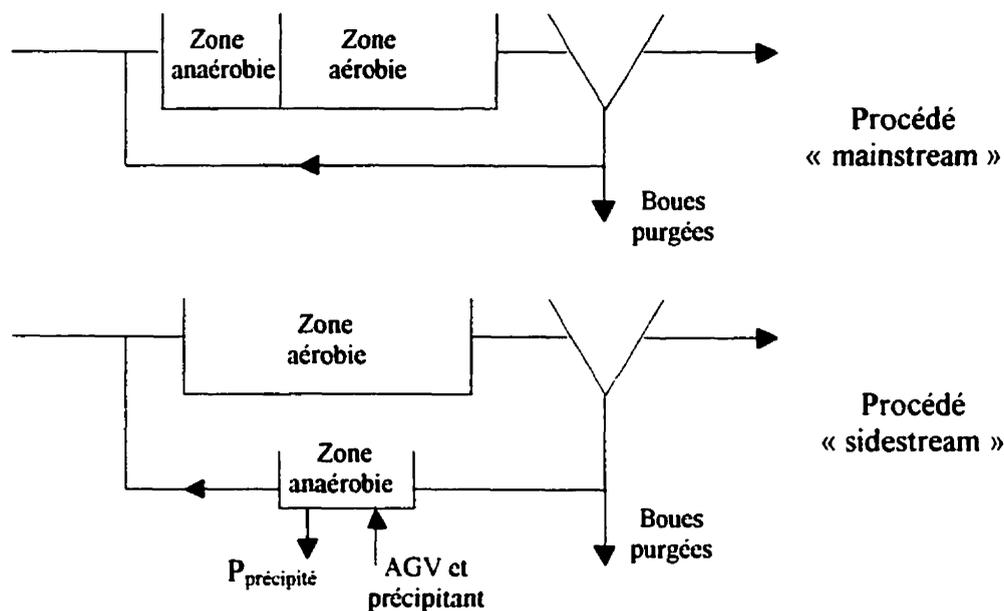


Figure 2-6 : Schéma des configuration «mainstream» et «sidestream» (Smolders *et al.*, 1996)

Une évaluation théorique des deux configurations, basée sur une analyse stœchiométrique en régime permanent, a permis à Smolders *et al.* (1996) de prédire que la concentration d'organismes déphosphatants nécessaires à la déphosphatation totale de l'affluent et la quantité d'AGV nécessaire au développement de cette biomasse sont divisées par 10 dans le procédé «sidestream» par rapport à un procédé «mainstream» (dans lequel l'enlèvement du phosphore est purement biologique).

L'intérêt de combiner une précipitation chimique avec l'épuration biologique est double : d'une part on réduit ainsi les besoins en substrat, et d'autre part le surdosage du précipitant est évité. En effet les processus biologiques concentrent le phosphate dans la biomasse, de sorte que le relargage dans le réacteur anaérobie contenant seulement les boues produit une concentration particulièrement élevée de phosphore. La quantité de réactif à ajouter est donc réduite (dosage quasi stœchiométrique) et du reste il n'est pas

nécessaire que la concentration de phosphate résiduelle atteigne la norme fixée puisque l'effluent du réacteur anaérobie est retourné dans le réacteur aérobie, où le phosphore soluble sera recapté par la biomasse.

Smolders *et al.* (1996) soulignent l'avantage d'un tel procédé pour le traitement d'eaux usées ne contenant pas assez de matière organique pour assurer l'enlèvement biologique du phosphore et nécessitant donc l'addition d'une source de carbone. La quantité de substrat à ajouter est sensiblement plus faible dans une configuration «sidestream» par comparaison avec une configuration «mainstream» (demande divisée par 10). Par ailleurs la taille réduite du bassin anaérobie constitue un autre intérêt du procédé «sidestream».

2.5. Modélisation

La modélisation mathématique des procédés de traitement biologique s'avère très utile à plusieurs niveaux :

- *conception* : elle permet de tester une variété de configurations de procédés de traitement, et d'éliminer celles qui ne sont pas efficaces du point de vue technique ou économique,
- *opération* : elle permet de vérifier la réponse d'un procédé à différentes conditions sans affecter la performance réelle de la station,
- *recherche* : les hypothèses des mécanismes proposés peuvent être mises à l'épreuve,
- *régulation* : on peut déterminer l'impact d'une régulation sur la conception et le coût des systèmes de traitements.

En 1983, l'IAWPRC (à présent IWA) a formé un groupe de travail pour faciliter l'application de modèles à la conception et l'opération de systèmes de traitement biologique de l'eau usée. Les modèles élaborés ont pour dénomination ASM pour «Activated Sludge Model».

Une des caractéristiques principales de ces modèles est qu'ils sont présentés sous une forme matricielle (matrice de Peterson) qui permet une identification rapide des processus mis en jeu. Les éléments de la matrice sont les coefficients stœchiométriques de chaque processus, exprimés en unités de DCO. Les équations cinétiques exprimant le taux de production r_i d'un composant i sont construites en sommant les produits des vitesses ρ_j de chaque processus j avec le coefficient stœchiométrique approprié v_{ij} :

$$r_i = \sum v_{ij} \rho_j \quad (8)$$

La difficulté majeure dans la mise en œuvre de ces modèles réside dans la détermination des paramètres cinétiques pour une température donnée et la calibration des modèles pour une eau usée particulière.

Le modèle ASM1 (Henze *et al.*, 1987) inclut la modélisation de la croissance des bactéries hétérotrophes sous conditions aérobies et anoxies, la croissance aérobie des bactéries autotrophes (nitrification), la décroissance des hétérotrophes et des autotrophes, l'ammonification de l'azote organique soluble et l'hydrolyse de composés organiques et azotés.

Le modèle ASM2 (Gujer *et al.*, 1995 ; Henze *et al.*, 1995a) et le modèle général (Dold, 1990, 1991) dérivent du précédent et y incluent les réactions de la déphosphatation biologique, c'est-à-dire la synthèse et la dégradation de PHA et de poly-P selon que les conditions sont aérobies ou anaérobies, ainsi que la croissance et la lyse des PAO.

Le modèle ASM3 (Gujer *et al.*, 1999) a été développé pour corriger certains défauts du modèle ASM1. Il décrit de manière plus détaillée les processus internes de stockage et de décroissance et réduit l'importance de l'hydrolyse et de la fraction azotée. Cette troisième version ne prend pas en compte la déphosphatation biologique.

Le modèle ASM2d (Henze *et al.*, 1999) est une version améliorée de ASM2 quant à la description des processus associés à la déphosphatation. La principale différence est la division des PAO en organismes déphosphatants dénitrifiants et organismes déphosphatants non dénitrifiants.

Il existe d'autres modélisations de la déphosphatation biologique en dehors des modèles ASM. Une approche différente est celle des modèles métaboliques dans lesquels les réactions observées sont reliées aux processus métaboliques internes des micro-organismes, dont la stœchiométrie est en général bien connue grâce aux études biochimiques. Le nombre de réactions indépendantes est donc réduit, ainsi que le nombre de paramètres stœchiométriques et cinétiques. Un exemple est le modèle métabolique de la déphosphatation biologique développé par Smolders *et al.* (1994c), qui prend en compte l'influence du pH et inclut le métabolisme du glycogène. Une variante permet en outre la modélisation de la dénitrification (Kuba *et al.*, 1996). Les travaux de Filipe et Daigger (1998) ont apporté quelques modifications supplémentaires, notamment en ce qui concerne l'expression du taux d'accumulation de phosphore intracellulaire. Le «modèle de Delft» ou «modèle TUD» (Murnleitner *et al.*, 1997) décrit les processus de déphosphatation en conditions aérobie et anoxie à partir des mêmes équations et paramètres cinétiques (seule la stœchiométrie change selon l'accepteur d'électrons). Ce modèle a été validé pour divers temps de résidence des boues, en régime permanent et transitoire, mais toujours à l'échelle du laboratoire. A pleine échelle, une combinaison d'ASM2d et du modèle de Delft s'est avérée performante pour prédire l'enlèvement de la DCO, du phosphore et de l'azote en station d'épuration (Brdjanovic, 1998).

Le modèle A3DX (Ky *et al.*, 2000) s'inspire des modèles ASM3 (Gujer *et al.*, 1999), TUD (Murnleitner *et al.*, 1997) et du modèle de Smolders révisé par Filipe et Daigger (1998). De plus, il prend en compte l'influence du magnésium sur la déphosphatation biologique (Mg^{2+} est un des contre-ions impliqués dans le transport transmembranaire des orthophosphates) et la précipitation du phosphate avec le calcium (Maurer et Boller, 1999).

Quel que soit le modèle considéré, le fractionnement des eaux usées est une étape capitale dans le processus de modélisation et détermine en grande partie la pertinence et la précision des résultats obtenus. La caractérisation de l'affluent par des mesures appropriées est donc une condition préalable à tout exercice de simulation.

CHAPITRE 3

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre expose la méthodologie appliquée dans cette étude.

La première section indique comment on a procédé aux simulations. La section suivante porte sur l'adaptation de la configuration «sidestream» dans un RBS. Le montage expérimental et les conditions d'opération du réacteur sont décrites dans les sections 3.3 et 3.4. Les analyses effectuées et les techniques de mesure sont résumées dans les sections 3.5 et 3.6. La dernière section est consacrée aux méthodes de calcul des bilans sur le phosphore, l'azote et la DCO.

3.1. Simulation

Le modèle A3DX (Ky *et al.*, 2000) a été utilisé pour les simulations. Il s'agit d'un modèle couvrant les mécanismes biologiques d'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore dans les boues activées, ainsi que la précipitation du phosphore avec le fer et le calcium (voir chapitre 2 pour plus de détails).

Les simulations ont été effectuées sur le logiciel GPS-X (Hydromantis, Hamilton, Ontario) qui offre pour la simulation de procédés d'épuration des eaux un environnement particulièrement performant. Le modèle A3DX a été implémenté dans les libraires de GPS-X grâce à un outil baptisé « Model Developer », permettant la génération automatique du code à partir d'un fichier Excel. Les chiffriers Excel définissant le modèle A3DX (variables, processus, taux de réactions, paramètres stœchiométriques et cinétiques) figurent en annexe A.1.

Comme il n'est pas possible de simuler le régime permanent pour un RBS, les simulations ont été effectuées sur une période de 60 jours (environ 3 fois l'âge des boues). Les résultats obtenus pour les 45 premiers jours ne sont pas pris en compte (établissement de l'équilibre). Les 15 derniers jours sont considérés comme représentatifs du régime

établi. Les valeurs finales retenues pour les concentrations caractéristiques du procédé sont les moyennes des résultats obtenus lors des cycles des jours 45 à 60.

Les valeurs par défaut des paramètres du modèle A3DX ont été utilisées, sauf pour deux paramètres. Le premier est le paramètre stœchiométrique Y_{PO_4} (noté $y_{ppxphaPAO}$ dans A3DX) qui représente le rapport P relargué/ HAC assimilé pour les PAO en phase anaérobie. La valeur de Y_{PO_4} a été ajustée en fonction du pH selon l'équation (9) établie par Smolders *et al.* (1994b):

$$Y_{PO_4} = 0,19 \cdot pH_{solution} - 0,85 \quad (\text{mol P/ mol C}) \quad (9)$$

En appliquant cette équation (obtenue avec une concentration en acétate dans le milieu de 6 mmol C/L), on fait tacitement l'hypothèse que le rapport $[Ac]_{int}/[Ac]_{ext}$ (concentration intra- et extracellulaire en acétate) reste constant (voir section 2.2.2 pour le détail de l'influence du pH).

Le second paramètre est le coefficient de saturation en phosphate pour la synthèse de polyphosphates, noté $k_{spxpPAO}$ selon les conventions d'A3DX. La valeur de ce paramètre dans le modèle A3DX a été fixée à 3,1 mg P/L, d'après (Murnleitner *et al.*, 1997). Il existe toutefois de notables divergences dans la littérature à ce sujet, et on a opté pour la valeur de 0,25 mg P/L (Barker et Dold, 1997), proche également de la référence de 0,2 mg P/L reportée dans le modèle ASM2d (Henze *et al.*, 1999).

Un troisième paramètre a été modifié lors des simulations finales reproduisant les conditions expérimentales : la valeur du rapport DCO particulaire sur matières volatiles en suspension dans le RBS (icv , ou $fcodvss$ dans A3DX) a été fixée à 1,2 d'après les données expérimentales sur la liqueur mixte du RBS (au lieu de la valeur par défaut de 1,48).

3.2. Principe du procédé combiné : cyclologie du RBS

L'idée de base de ce projet est d'appliquer le procédé « sidestream » à la station de traitement de Notre-Dame-du-Bon-Conseil . Le substrat ajouté peut être soit une solution pure (éthanol ou acétate par exemple), soit une dérivation de faible débit de l'effluent du

bassin tampon (qui suffirait à alimenter le RBS en AGV, sans que la production de biogaz soit sensiblement affectée).

Trois adaptations s'imposent par rapport au procédé décrit par (Smolders *et al.*, 1996).

Tout d'abord, la configuration évaluée s'applique à un réacteur continu. Or on souhaite dans le cadre de ce projet exploiter les RBS déjà existants à Notre-Dame-du-Bon-Conseil. Cette divergence ne pose en fait aucune difficulté, car le principe du procédé « sidestream » – phase anaérobie pour les boues décantées seulement avec précipitation physico-chimique partielle du phosphore relargué – est aisément transposable à un réacteur biologique séquentiel : il suffit d'évacuer le surageant avant la phase anaérobie.

Ensuite la présence d'ammoniaque dans l'affluent et l'impératif de dénitrification totale nécessitent une alternance supplémentaire de phases aérobie et anoxie avant les zones aérobies et anaérobies du procédé « sidestream ». L'utilisation d'un RBS offre l'avantage de recourir à un seul réacteur quelque soit le nombre de phases du procédé.

Enfin, le procédé « sidestream » tel qu'exposé par Smolders *et al.* (1996) comprend une étape de post-précipitation, suivie d'une décantation puis de l'élimination du phosphate précipité. Or ces dernières opérations exigent des installations physiques supplémentaires. On s'en tiendra donc à une précipitation simultanée dans le RBS. Dans la mesure où la redissolution du précipité en phase aérobie est négligeable, ce changement n'affecte pas les équations de modélisation, et les résultats de l'analyse de Smolders *et al.* (1996) sont toujours valables.

Cette variante du procédé « sidestream », qui combine dans un même réacteur :

- la précipitation chimique et la déphosphatation biologique,
 - une phase « mainstream » et une phase « sidestream »,
- est désigné sous le terme de « procédé combiné ».

Une cyclogie typique du RBS est indiquée sur la Figure 3-1.

Le RBS est alimenté pendant la moitié du cycle pour compatibilité avec la

configuration de la station de traitement (l'effluent continu des digesteurs anaérobies doit alimenter en permanence l'un des deux RBS).

La première partie du cycle (AE1, AX1, AE2, AX2) a pour but l'enlèvement de l'azote.

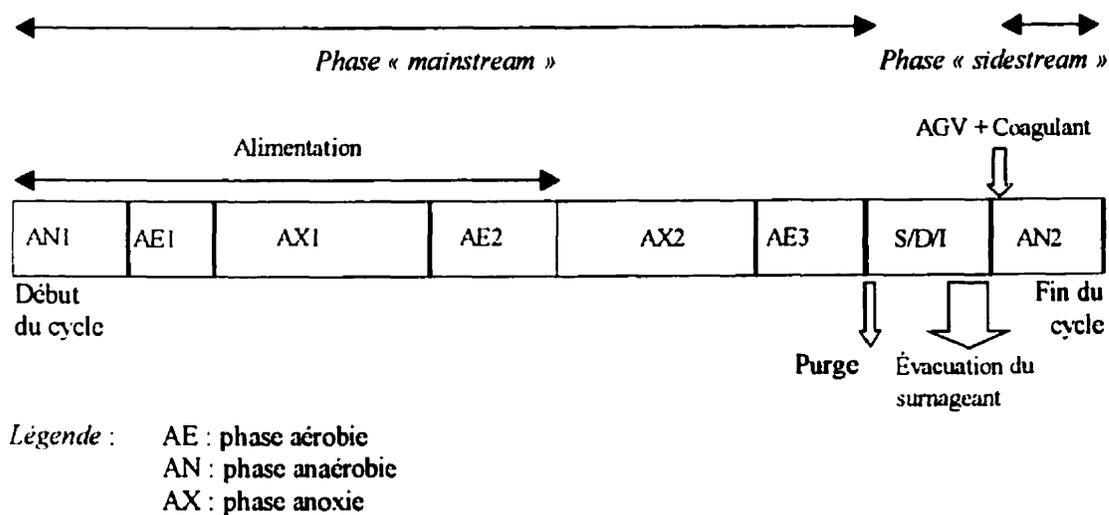


Figure 3-1 : Cyclologie du RBS (exemple)

La fonction des deux premières phases aérobies est de permettre la nitrification de l'azote ammoniacal apporté par l'affluent. Les phases anoxies suivantes (AX1 et AX2) assurent la conversion des nitrates en azote gazeux. Lors de la dernière phase aérobie du cycle (AE3), il ne doit plus rester ni NH_4^+ ni NO_3^- dans le réacteur.

La phase aérobie AE3 a pour but l'assimilation du phosphate par les bactéries déphosphatantes avant la phase de décantation et l'évacuation du surnageant.

Lors de la dernière phase du cycle (AN2) les conditions sont anaérobies (ni oxygène ni nitrate) et le volume du réacteur est réduit aux boues décantées. On ajoute alors du substrat et du coagulant afin que le phosphore soit libéré par la biomasse déphosphatante et qu'il précipite.

A l'échelle du laboratoire, la purge de liqueur mixte est effectuée en fin de phase

AE3, alors que le réacteur est complètement mélangé, afin de contrôler avec précision l'âge des boues, mais à l'échelle réelle il serait recommandé de procéder à la purge à la fin de la période de décantation afin de minimiser le volume de boues.

3.3. Montage expérimental

Le procédé a été testé au laboratoire, dans un fermenteur Bio-Engineering de 19 L, opéré en mode séquentiel (cycle de 12 h), et maintenu à une température de 30°C par circulation d'eau chaude dans une chemise située autour de la cuve. La température de l'eau de chauffage (35°C) est maintenue grâce à un bain thermostaté. Le mélange de la liqueur mixte est assuré par trois turbines Rushton à six pales fixées à un arbre central vertical et par quatre chicanes latérales. La vitesse d'agitation a été successivement fixée à 200, 400 et 300 rpm.

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode combinée Fisher à électrolyte liquide.

L'oxygène dissous a été mesuré au moyen de trois sondes successives, tout d'abord une sonde polarographique Ingold, puis une électrode galvanique de marque Microelectrodes Inc., et une électrode polarographique YSI.

Le potentiel d'oxydo-réduction est mesuré à l'aide d'une électrode combinée à AgCl de marque Corning.

L'injection d'air ou d'azote s'effectue à travers un anneau perforé situé au fond du réacteur et est contrôlée par une vanne pneumatique (air) et une vanne solénoïde (azote).

Six pompes péristaltiques à débit variable assurent les opérations d'alimentation, de purge, d'évacuation, d'ajout de calcium, de substrat et d'acide.

Le montage expérimental est schématisé sur la Figure 3-2.

Une photographie du montage est présentée en Figure 3-3.

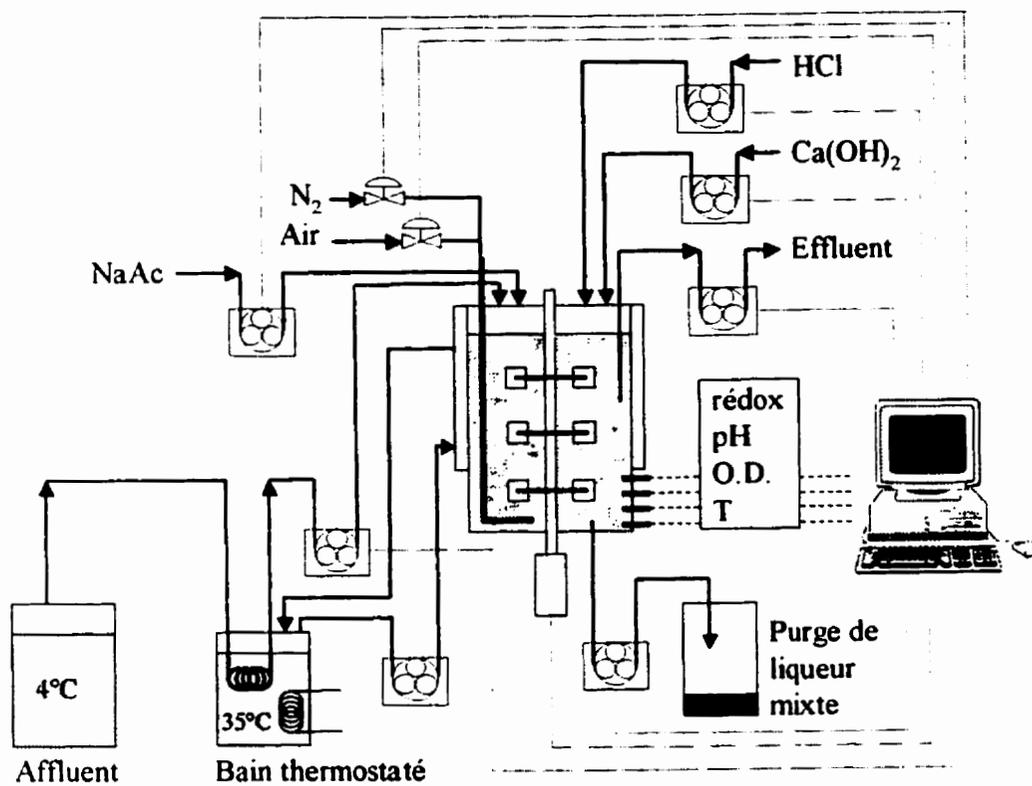


Figure 3-2 : Schéma du montage

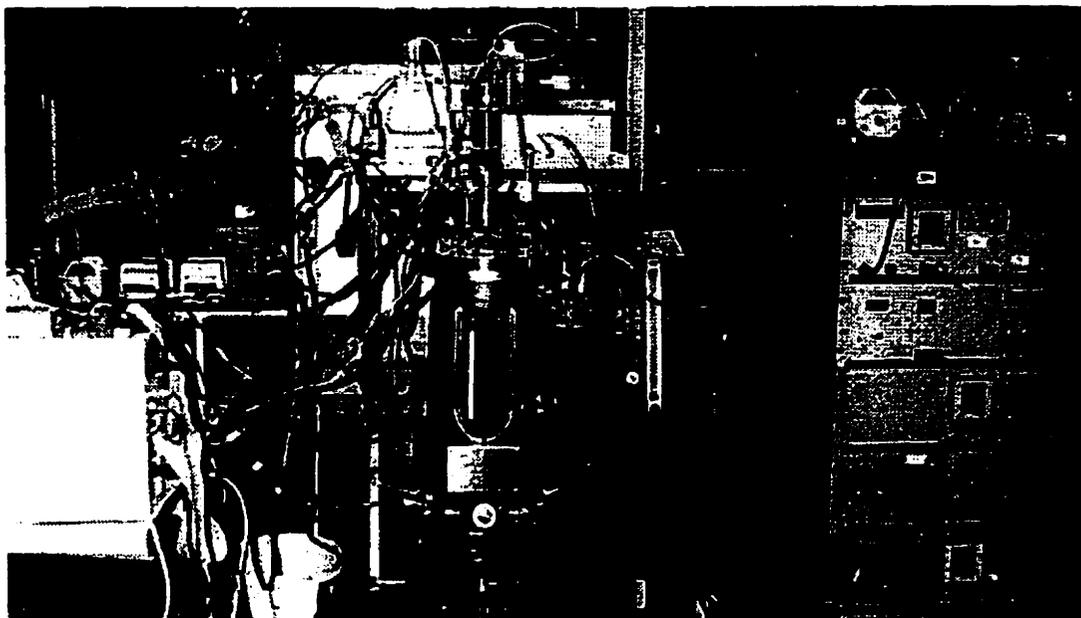


Figure 3-3 : Montage expérimental

3.4. Opération du RBS

Les principales conditions d'opération du réacteur sont résumées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Paramètres d'opération du RBS

Paramètre	Unité	Valeur
Volume maximal	L	17,4 – 18,6
Tranche d'eau alimentée (%du volume total)	%	21-24
Température	°C	30
Durée d'un cycle	h	12
Temps de rétention hydraulique	h	50 – 57
Temps de rétention des boues	d	16,5 -19
pH		8,0 - 8,4

Les conditions d'opération du réacteur ont légèrement varié au cours de la phase expérimentale. Le volume alimenté est passé de 4,5 à 3,8 L et représente de 21 à 24% du volume maximal du réacteur (compris entre 17,4 et 18,6 L). Le temps de rétention hydraulique correspondant varie entre 2,1 et 2,4 jours. Le temps de rétention des boues est

de l'ordre de 18 jours. Les conditions d'opération exactes sont détaillées pour chaque phase expérimentale dans le chapitre IV, section 4.3.

L'affluent utilisé provient de prélèvements effectués en sortie des digesteurs anaérobies à la station de traitement de NDBC et conservés en chambre froide puis dans un bassin réfrigéré à proximité du montage. A partir du jour 45 (phase B), afin d'éviter un ralentissement de la déphosphatation biologique dû à une carence en Mg^{2+} , du chlorure de magnésium a été ajouté à l'affluent (concentration finale en Mg^{2+} dans l'affluent de l'ordre de 40 mg /L). Il a également été vérifié que la concentration de l'affluent en potassium (autre contre-ion nécessaire au stockage du phosphate) est suffisante (250 mg/L) pour ne pas entraver la déphosphatation biologique. La composition de l'affluent étant variable, elle sera détaillée pour chaque phase expérimentale dans le chapitre IV.

La source d'acides gras volatils est une solution d'acétate de sodium à 5720 mg DCO/L.

Le coagulant employé est le calcium (potentiel de valorisation des boues supérieur à celui des boues produites par précipitation du phosphore avec le fer ou l'aluminium). Il est ajouté dans le réacteur sous forme d'une solution d'hydroxyde de calcium à 5400 mg Ca/L.

Il n'y a pas de consigne imposant une valeur fixe pour le pH mais il existe un système de contrôle qui maintient le pH en deçà d'une valeur maximale (seuil fixé successivement à 8,0, 8,3 et 8,6) par injection d'acide (HCl 1 N) dans le réacteur.

Le contrôle automatique des opérations d'agitation, de pompage (affluent, surnageant, purge, HCl, acétate, calcium) et d'aération (diffusion d'air pendant les phases aérobies et diffusion d'azote pendant les 5 premières minutes des phases non aérées) est assuré par ordinateur, de même que l'acquisition de données en continu (température, concentration d'oxygène dissous, pH, potentiel rédox). Le programme a été réalisé avec le logiciel LabView (National Instruments, Austin, TX).

Le volume de surnageant évacué est contrôlé de manière à ce que le niveau dans le

réacteur après l'évacuation du surnageant soit fixe (13 L en phase A et B, 14 L en phase C) en dépit des variations possibles du volume alimenté. Une sonde de niveau est reliée à la pompe d'alimentation afin d'éviter tout débordement.

La biomasse utilisée pour le démarrage des essais provient à parts égales des RBS d'Agropur à NDBC (biomasse adaptée à l'effluent des digesteurs anaérobies) et des stations d'épuration de Granby (démarrage de la phase A) ou de Victoriaville (démarrage de la phase C). Les boues des stations d'épuration ont été choisies en raison de leur capacité de déphosphatation biologique (confirmée par test de relargage anaérobie).

3.5. Nature et fréquence des analyses

Trois types de suivis ont été réalisés : en premier lieu un suivi régulier comportant des analyses quotidiennes de l'affluent, de l'effluent et de la purge de liqueur mixte, ensuite un suivi intensif (3 à 4 fois par mois) lors duquel un échantillon de la liqueur mixte est prélevé toutes les 30 minutes pendant un cycle complet (12 h) et enfin un suivi irrégulier pour certaines analyses effectuées épisodiquement.

3.5.1. Suivi régulier

Le Tableau 3-2 résume les principales analyses effectuées dans le cadre du suivi régulier ainsi que leur fréquence approximative.

De plus, des bilans hydriques et massiques (volumes de surnageant et de liqueur mixte purgée ; masses d'acétate, de calcium, et d'acide injectées dans le réacteur) ont été réalisés quotidiennement.

Ces mesures ont permis d'effectuer des bilans quasi journaliers sur le phosphore et l'azote.

Tableau 3-2 : Fréquence des analyses effectuées (suivi régulier)

Échantillon	Affluent		Effluent		Boues purgées	
	Total	Filtré	Total	Filtré	Total	Filtré
DCO	2	2	1	1	3,5	3,5
DBO ₅	7		7			
AGV*		3,5				
MES	7		7		1	
MVES	7		7		1	
NTK	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	
NH ₄		3,5		3,5		
NO ₃		1		1		3,5
P total	2	1	2	7	1	
o-PO ₄		1		1		3,5

1 : analyse effectuée chaque jour

2 : analyse effectuée tous les 2 jours

3,5 : analyse effectuée deux fois par semaine

7 : analyse effectuée une fois par semaine

* à partir de la phase C seulement (chromatographe non disponible auparavant)

3.5.2. Suivi intensif

Les échantillons de liqueur mixte (volume compris entre 17 et 25 mL) prélevés toutes les 30 minutes dans le RBS sont aussitôt filtrés pour analyse des orthophosphates, des nitrates et des nitrites (éventuellement de l'ammoniaque).

Le prélèvement régulier commence à la fin de l'évacuation du surnageant, juste avant la dernière phase du cycle et l'injection de calcium et d'acétate. Il se prolonge jusqu'à la phase de décantation suivante, 11 h plus tard. Un échantillon du surnageant est également prélevé à l'issue de la sédimentation. La purge est supprimée pour compenser la perte de biomasse occasionnée par l'échantillonnage.

3.5.3. Suivi irrégulier

Il comporte des bilans de DCO, des tests de relargage anaérobie (mesure des polyphosphates), des analyses de calcium, du magnésium et du potassium, effectués à

plusieurs reprises à intervalles variables pour chaque phase expérimentale.

La caractérisation de l'affluent a été complétée par la mesure de la DBO₂₀, de la dureté calcique, de l'alcalinité, des concentrations en fer et aluminium, et du carbone inorganique.

3.6. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques employées sont principalement celles de APHA *et al.* (1995) comme indiqué dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Méthodes analytiques

Type d'analyse	Méthode d'après APHA <i>et al.</i> (1995)
DCO	5220-D
MES et MVES	2540-D et 2540-E
DBO ₅	5200-D
DBO ₂₀	5210-C
P total	4500-PC *
Orthophosphates	4500-P-F
NTK	4500-N _{org} -B *
NH ₄	4500-NH ₃ -B et C
NO _x	4500-NO ₃ -F
Alcalinité	2320
Ca, K, Mg	3111-B

* digestion préalable à l'acide selon Environmental Protection Agency (1979)

Les analyses d'acides gras volatils sont effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse (Varian) équipé avec un détecteur à ionisation de flamme et une colonne capillaire DB-FFAP (longueur 30 m, diamètre 0,25 mm), chauffée de 100°C à 180°C en 4 min après injection de l'échantillon. Le gaz porteur utilisé est l'hélium.

Les polyphosphates intracellulaires sont mesurés par relargage anaérobie de phosphate en présence d'un excès d'acétate (Comeau *et al.*, 1990).

3.7. Bilans de masse sur le phosphore, l'azote et la DCO

Tous les bilans de masse sont calculés pour un cycle du RBS.

3.7.1. Bilan sur le phosphore

Le bilan sur le phosphore se calcule en établissant le rapport $(P_{\text{sortie}} / P_{\text{entrée}}) \times 100$.

Les termes d'entrée et de sortie sont déterminés à partir de mesures analytiques réalisées lors du suivi régulier sur le RBS.

$$P_{\text{entrée}} = V_{\text{affluent}} \cdot P_{\text{total}}_{\text{affluent}} \quad (10)$$

$$P_{\text{sortie}} = V_{\text{purge}} \cdot P_{\text{total}}_{\text{purge}} + V_{\text{effluent}} \cdot P_{\text{total}}_{\text{effluent}} \quad (11)$$

3.7.2. Bilan sur l'azote

Le bilan sur l'azote sert à calculer la quantité d'azote dénitrifiée, donnée nécessaire au bilan sur la DCO. La quantité totale d'azote dans l'affluent est donnée par la seule mesure de l'azote total Kjeldahl car la concentration en nitrates est nulle.

$$N_{\text{entrée}} = V_{\text{affluent}} \cdot NTK_{\text{affluent}} \quad (12)$$

$$N_{\text{sortie}} = V_{\text{purge}} \cdot (NTK + NO_3^-)_{\text{purge}} + V_{\text{effluent}} \cdot (NTK + NO_3^-)_{\text{effluent}} \quad (13)$$

$$N_{\text{dénitr.}} = N_{\text{entrée}} - N_{\text{sortie}} \quad (14)$$

3.7.3. Bilan sur la DCO

Le bilan de DCO se calcule par le rapport des entrées et des sorties de DCO. La méthode employée s'inspire de l'approche de Barker et Dold (1995) pour le calcul des bilans de masse de DCO et d'azote dans les systèmes de boues activées.

Le terme d'entrée comprend la DCO totale de l'affluent et celle de l'acétate ajouté :

$$DCO_{\text{entrée}} = V_{\text{affluent}} \cdot DCO_{\text{affluent}} + V_{\text{acétate}} \cdot DCO_{\text{acétate}} \quad (15)$$

Le terme de sortie est plus complexe à obtenir. Il comprend bien sûr la DCO totale des boues purgées et du surnageant, mais aussi la DCO consommée pendant le cycle : pour ce dernier calcul on doit prendre en compte d'une part la consommation d'oxygène en phase aérée (en excluant la contribution de la nitrification, qui requiert 4,57 mg d'oxygène par mg N de NH_4^+ converti en NO_3^-), et d'autre part la dénitrification, qui consomme 2,87 mg DCO par mg N de NO_3^- converti en N_2 . On fait l'approximation que la quantité d'azote

nitri  e est égale à la quantité d'azote d  nitrifi  e, et correspond à l'azote manquant dans le bilan sur N.

$$DCO_{\text{sortie}} = V_{\text{purge}} \cdot DCO_{\text{purge}} + V_{\text{eff}} \cdot DCO_{\text{eff}} + q_{O_2} \cdot V_{\text{réacteur}} + N_{\text{d  nitr.}} \cdot (2,86 - 4,57) \quad (16)$$

La quantité d'oxygène consomm  e, q_{O_2} (en mg $O_2/L/cycle$), a été calcul  e de deux façons différentes.

La première méthode fait appel à la mesure du taux d'utilisation d'oxygène, obtenu par la pente du profil d'oxygène dissous après interruption de l'alimentation en air. Cette manœuvre (arrêt et reprise de la diffusion d'air) est r  p  t  e plusieurs fois pendant les phases aérées, afin de tracer la courbe du taux de consommation d'oxygène (en mg $O_2/L/min$) en fonction du temps pendant un cycle (seules les phases aérées sont prises en compte). L'intégration de cette courbe fournit la valeur de la quantité d'oxygène consomm  e en mg $O_2/L/cycle$.

La deuxième méthode est bas  e sur la mesure du coefficient $k_L a$ du réacteur et sur le profil d'oxygène dissous pendant les phases aérées. Le bilan sur l'oxygène dissous s'écrit en effet :

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a \cdot (C^*_{O_2} - C_{O_2}) - q_{O_2} \quad (17)$$

où C_{O_2} est la concentration en oxygène dissous dans le réacteur et $C^*_{O_2}$ la concentration maximale qu'il est possible d'atteindre dans le liquide avec le gaz alimenté. $C^*_{O_2}$ en phase aérée ne peut être d  termin  e expérimentalement car il y a toujours consommation d'oxygène par les cellules dans le milieu. Il est donc estim  e selon les tables en fonction de la température.

En régime stationnaire, le taux de consommation d'oxygène par la biomasse s'obtient donc à partir de la mesure de l'oxygène dissous :

$$q_{O_2} = k_L a \cdot (C^*_{O_2} - C_{O_2\text{stat}}) \quad (18)$$

L'intégration de cette courbe pendant les phases aérées donne directement la quantité d'oxygène consomm  e lors d'un cycle (mg $O_2/L/cycle$), à condition que $k_L a$ soit

connu.

La mesure du coefficient de transfert d'oxygène ($k_L a$) ne pose pas de grandes difficultés. Cette mesure est effectuée à la fin d'une phase aérée, de préférence après la nitrification, afin que le taux de consommation soit stabilisé (respiration endogène). L'alimentation en air est alors remplacée par de l'azote (même débit).

Le bilan d'oxygène dissous s'écrit :

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) - q_{O_2} \quad (19)$$

Or, lors de la phase précédente, $q_{O_2} = k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2} \text{ stat})$, où $C_{O_2} \text{ stat}$ est la concentration stationnaire en oxygène dissous pendant l'aération. En supposant que le taux de consommation d'oxygène reste constant pendant les quelques minutes suivant l'arrêt de la diffusion d'air, on peut réécrire le bilan de la façon suivante :

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2} \text{ stat} + C_{O_2}) \quad (20)$$

Cette équation s'intègre sous la forme :

$$\ln(C_{O_2}^* - C_{O_2} \text{ stat} + C_{O_2}) = -k_L a \cdot t + ctse \quad (21)$$

La valeur du coefficient $k_L a$ est donc déterminée par la pente de cette courbe.

La première méthode a finalement été abandonnée au profit de la deuxième en raison de la lenteur de la mesure du taux de consommation d'oxygène (trop peu de points obtenus pour une phase aérée de 30 minutes).

Remarque : les bilans sur la DCO n'ont pas pu être effectués aussi fréquemment que souhaité en raison de :

- problèmes de colmatage du diffuseur de gaz (en prévention desquels le débit d'air a dû être fixé à une valeur élevée, de sorte que C_{O_2} était trop proche de $C_{O_2}^*$ pour que la mesure fût précise)
- problèmes de bris et fiabilité des sondes à oxygène dissous.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Aperçu général

Cette étude a comporté 3 étapes :

- une phase de simulations préliminaires à l'aide du modèle A3DX afin de définir la cyclologie du procédé ainsi que les quantités d'acétate et de calcium à ajouter,
- puis une phase expérimentale au cours de laquelle le procédé a été ajusté,
- et une dernière phase de simulation (modélisation des affluents réels et du procédé appliqué) pour comparaison des profils expérimentaux avec ceux prédits par le modèle A3DX.

Lors de la phase expérimentale, le RBS a été successivement opéré selon trois cyclologies distinctes, dénommées A, B et C. Les graphiques des Figure 4-1, Figure 4-2 et Figure 4-3 illustrent les profils obtenus lors de chaque période des essais (désignée comme phase A, B ou C selon la cyclologie appliquée) pour les concentrations en orthophosphates et en nitrates à l'effluent, ainsi que les MVES et les polyphosphates dans la liqueur mixte du réacteur.

Lors de la phase A, la cyclologie obtenue par simulation a été testée. Elle s'est révélée inefficace pour l'enlèvement de l'azote, et par là inopérante pour la déphosphatation biologique également. On a pu par ailleurs observer l'effet du pH sur la précipitation du phosphore avec le calcium.

La phase B a été ciblée sur l'amélioration de la dénitrification (modification de la cyclologie et de l'addition d'acétate). Le phosphore résiduel s'est maintenu à un niveau constant. La fin de la phase B est caractérisée par une diminution des floccs et un lavage progressif de la biomasse qu'il n'a pas été possible d'enrayer.

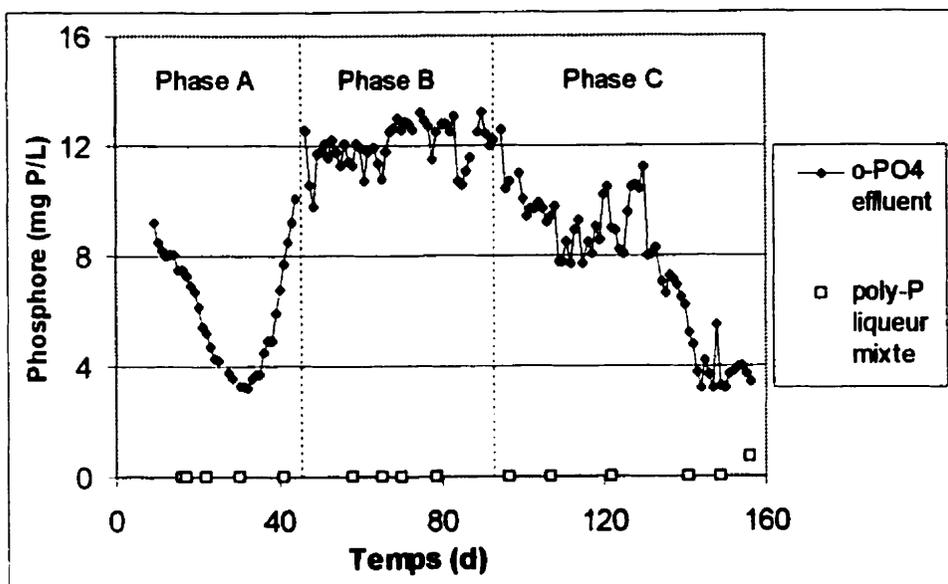


Figure 4-1 : Évolution des concentrations en o-PO₄ dans l'effluent et en poly-P dans la liqueur mixte du RBS

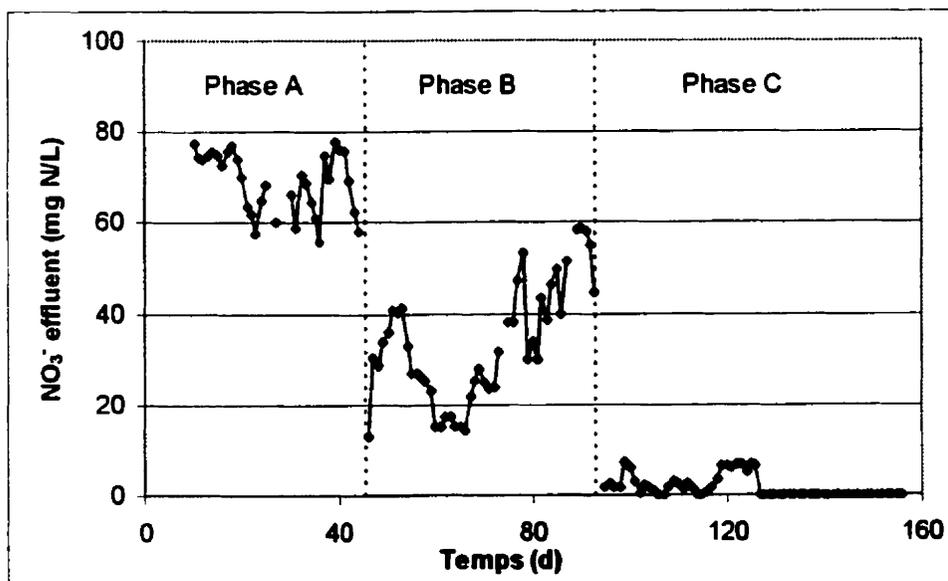


Figure 4-2 : Évolution de la concentration en nitrates dans l'effluent

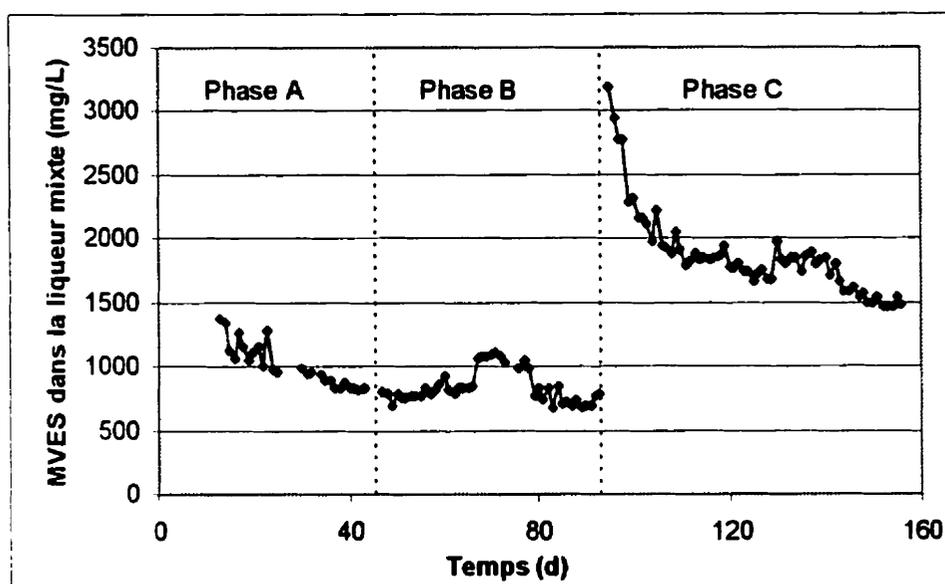


Figure 4-3 : Évolution de la concentration en MVES dans le réacteur

Le RBS a été redémarré avec une nouvelle biomasse au début de la phase C. Une nouvelle cyclologie a été appliquée et l'augmentation de la dose d'acétate a finalement permis l'enlèvement complet de l'azote. Le pH maximal a été rehaussé afin d'accroître la précipitation chimique. Une concentration non nulle en polyphosphates a pour la première fois été décelée à la fin des essais. On remarque également qu'avec ce mode d'opération du RBS, la biomasse s'est maintenue à un niveau nettement plus élevé que dans les autres phases A et B.

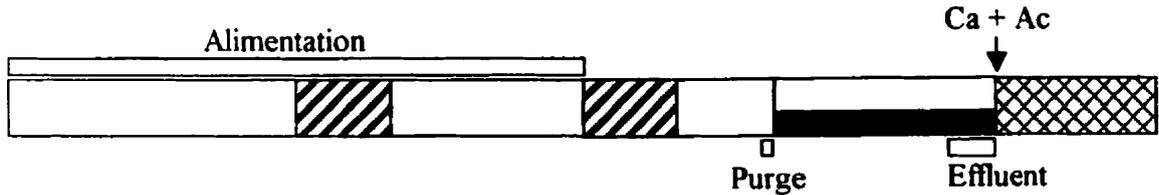
On constate donc que la concentration résiduelle en phosphore, quoiqu'inférieure à celle observée sur le site, excède toujours la norme de 1 mg P/L. Le niveau minimal atteint est d'environ 3,8 mg P/L en ortho-phosphate et 4,4 mg P/L en phosphore total. En revanche, l'objectif secondaire de dénitrification complète a été réalisé.

L'absence de polyphosphates (sauf à la fin de la phase expérimentale) indique que la déphosphatation biologique ne s'est pas produite et que tout l'enlèvement du phosphore a été effectué par croissance microbienne et précipitation chimique.

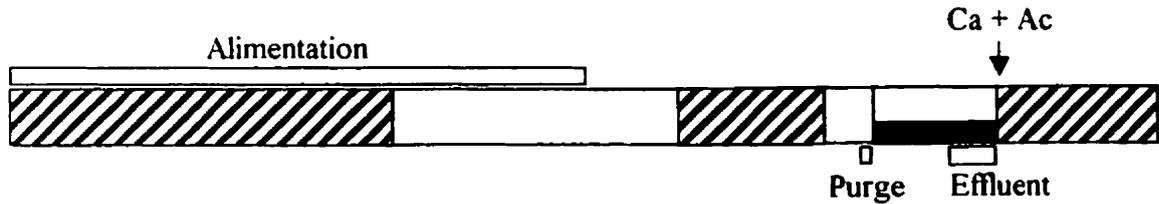
Le schéma de la Figure 4-4 compare les différentes cyclologies appliquées. Le

détail de l'opération du RBS pour chaque phase est présenté dans la section 4.3.

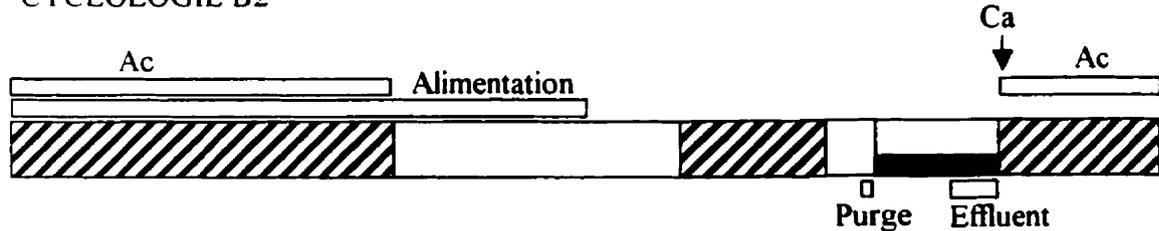
CYCLOGIE A



CYCLOGIE B1



CYCLOGIE B2



CYCLOGIE C

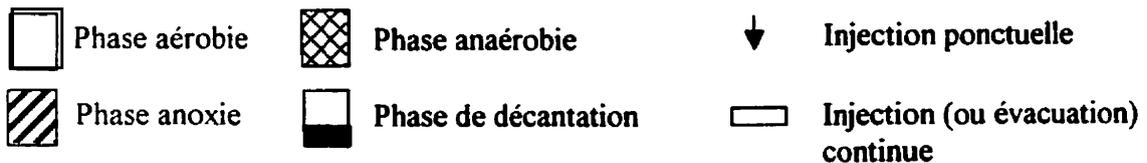
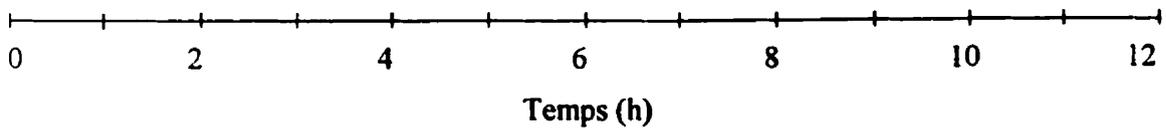
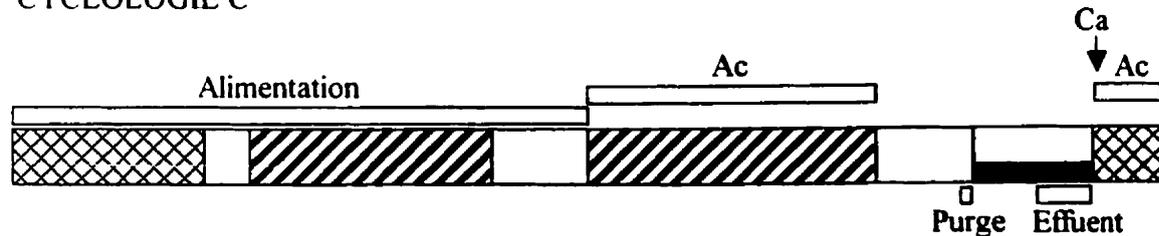


Figure 4-4 : Schéma des cyclologies appliquées lors de la phase expérimentale

4.2. Simulations préliminaires

Les simulations préliminaires ont eu pour but de déterminer la cyclologie d'opération du RBS et les quantités minimales d'acétate et de calcium à ajouter pour atteindre 1 mg P/L à l'effluent.

La caractérisation de l'affluent a été effectuée à partir des données moyennes fournies par Agropur pour les mois d'avril et mai 1999. Dans la suite du texte, cet effluent sera désigné comme affluent α pour le différencier des affluents réels β , γ , δ et ϵ utilisés lors de la phase expérimentale. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4-1. La caractérisation exhaustive figure en annexe A.2.1.

Tableau 4-1 : Caractéristiques de l'affluent simulé α

Paramètre	Unité	Concentration
DCO totale	mg/L	979
DCO soluble	mg/L	399
MES	mg/L	464
MVES	mg/L	392
NTK	mg N/L	100
NH ₄ ⁺	mg N/L	58
NO ₃ ⁻	mg N/L	0
P total	mg P/L	41
o-PO ₄	mg P/L	25
Ca ²⁺	mg Ca/L	86

Deux critères ont été considérés pour le choix de la cyclologie : d'une part une concentration résiduelle d'orthophosphates à l'effluent inférieure à 0,2 mg P/L, et d'autre part l'absence de nitrates lors de la dernière phase du cycle (phase anaérobie « sidestream »). Le critère relatif à la norme de 1 mg P/L porte sur les orthophosphates plutôt que sur le phosphore total afin de s'affranchir de la question de l'efficacité de la décantation (qui relève du design du RBS et non du procédé appliqué). La limite a été fixée à 0,2 mg P/L d'orthophosphate afin que la norme soit respectée avec 10 mg/L de MES à

l'effluent et une fraction de phosphore de 0,08 mg P/mg MES (fraction élevée en raison de la présence de phosphore précipité et de polyphosphates).

La cyclologie choisie (cyclologie A) est détaillée dans le Tableau 4-2. Les conditions d'opération figurent dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-2 : Cyclologie A

Phase	Heure de début	Durée	O ₂	Agitation	Entrée	Sortie
Aérobie 1	0:00	3:00	x	x	Affluent	
Anoxie 1	3:00	1:00		x	Affluent	
Aérobie 2	4:00	2:00	x	x	Affluent	
Anoxie2	6:00	1:00		x		
Aérobie 3	7:00	1:06	x	x		
Purge	8:06	0:03		x		Purge
Décantation	8:09	1:39				
Évacuation	9:48	0:30				Effluent
Ajout de Ac et Ca ²⁺	10:18	0:03		x	NaAc + Ca(OH) ₂	
Anaérobie	10:21	1:39		x		

Tableau 4-3 : Conditions d'opération du RBS

Paramètre	Unité	Valeur
Volume maximal du réacteur	L	17,6
Volume de l'affluent (%volume max)	L(%)	4,05 (23)
Volume de la purge	L	0,6
Durée d'un cycle	h	12
Temps de rétention hydraulique	h	52
Temps de rétention des boues	d	14

La concentration résiduelle en phosphate à l'effluent reflète l'impact de trois principaux facteurs :

- la quantité d'acétate ajoutée : elle intervient, de façon directe ou indirecte, dans la plupart des réactions métaboliques des organismes hétérotrophes. Elle affecte la croissance des bactéries dénitrifiantes et déphosphatantes et les taux de dénitrification,

d'assimilation et de relargage du phosphore, qui conditionnent l'efficacité de la déphosphatation biologique.

- la quantité de calcium ajoutée : elle agit sur l'enlèvement chimique du phosphore en déplaçant l'équilibre des réactions de formation des précipités de phosphate de calcium.
- le pH d'opération : le pH influe surtout sur la précipitation du phosphate avec le calcium en modifiant les constantes d'équilibre des réactions impliquées, mais également, dans une moindre mesure, sur la quantité de phosphate relargué. (En réalité le pH influe sur un grand nombre de processus biologiques, mais seule l'action sur le relargage de phosphate est modélisée.)

En premier lieu a été étudiée l'incidence du dosage de Ca^{2+} et du pH sur l'efficacité de la précipitation chimique. Puisque la déphosphatation biologique n'importait pas dans ce cadre, aucune addition d'acétate n'a été simulée. Les courbes de la Figure 4-5 indiquent les concentrations en orthophosphates atteintes à l'effluent pour des dosages de calcium allant de 20 à 50 mg Ca par litre d'affluent, et pour les pH d'opération de 7,5 8,0 et 8,5 (on s'est placé d'emblée à pH basique car la précipitation du phosphate avec le calcium exige des pH élevés).

Il a finalement été choisi d'opérer le réacteur à pH 8, bien qu'une quantité moindre de Ca^{2+} soit requise à pH 8,5. Le pH extracellulaire affecte en effet de nombreux processus du métabolisme bactérien et il a paru plus raisonnable de s'en tenir à une valeur de pH proche des conditions standards d'opération de procédés d'épuration biologique.

Les effets conjugués des quantités d'acétate et de calcium ajoutées ont ensuite été évalués (pH fixé à 8,0). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-6.

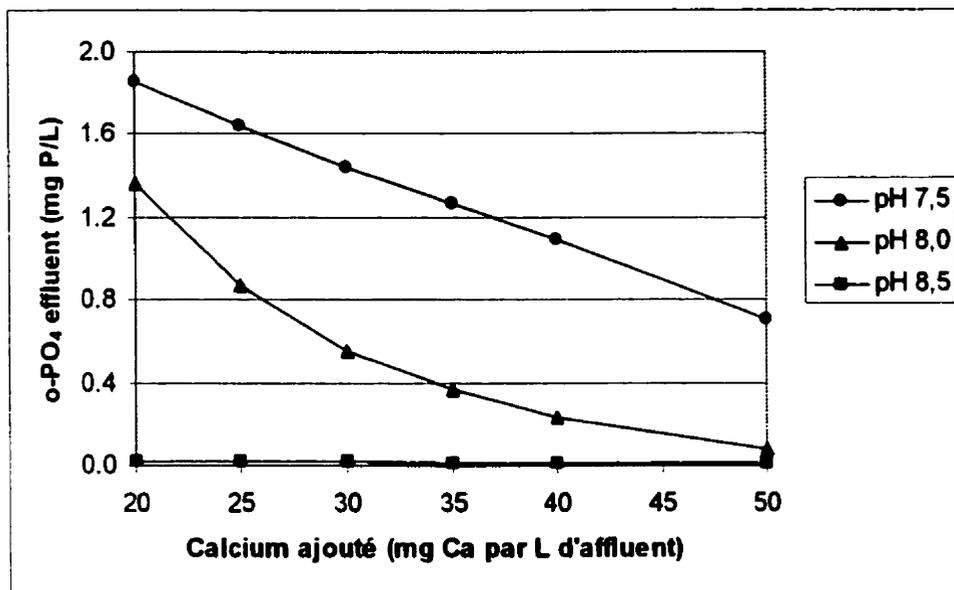


Figure 4-5: Concentration résiduelle en $o\text{-PO}_4$ dans l'effluent en fonction du pH et de la quantité de calcium ajoutée (pas d'injection d'AGV)

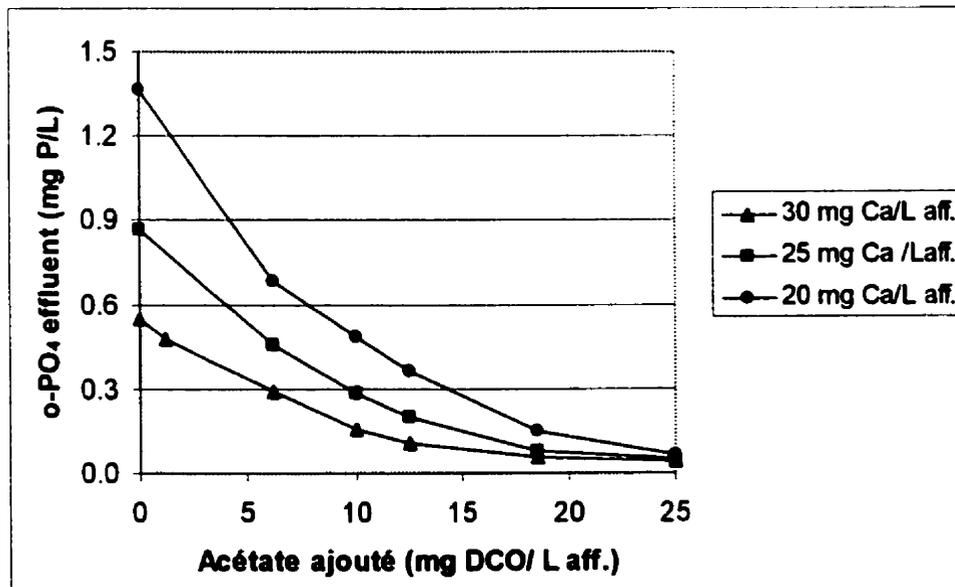


Figure 4-6 : Concentration en $o\text{-PO}_4$ dans l'affluent en fonction de la quantité de substrat et de calcium ajoutée (pH 8)

Au vu de ces résultats, les quantités d'acétate et de calcium à ajouter ont été fixées à 10 mg DCO et 30 mg Ca par litre d'affluent.

Les Figure 4-7 et Figure 4-8 présentent les profils caractéristiques sur un cycle des concentrations en $o\text{-PO}_4$, poly-P, NO_3^- et NH_4^+ dans la liqueur mixte du RBS opéré dans ces conditions (pH 8, addition de 10 mg DCO/L aff. et de 30 mg Ca/L aff.). Pendant les phases non agitées (décantation et évacuation du surnageant, de 8h09 à 10h18), les concentrations représentées sont celles du surnageant (effluent) et non celles des boues décantées.

Il reste certes des nitrates au début de la 3^{ème} phase non aérée (Figure 4-8), mais la concentration est faible (1 mg N/L) et chute rapidement, de sorte qu'on peut considérer que la dernière phase du cycle est effectivement anaérobie. La production de NH_4^+ lors de cette phase est due à la lyse cellulaire.

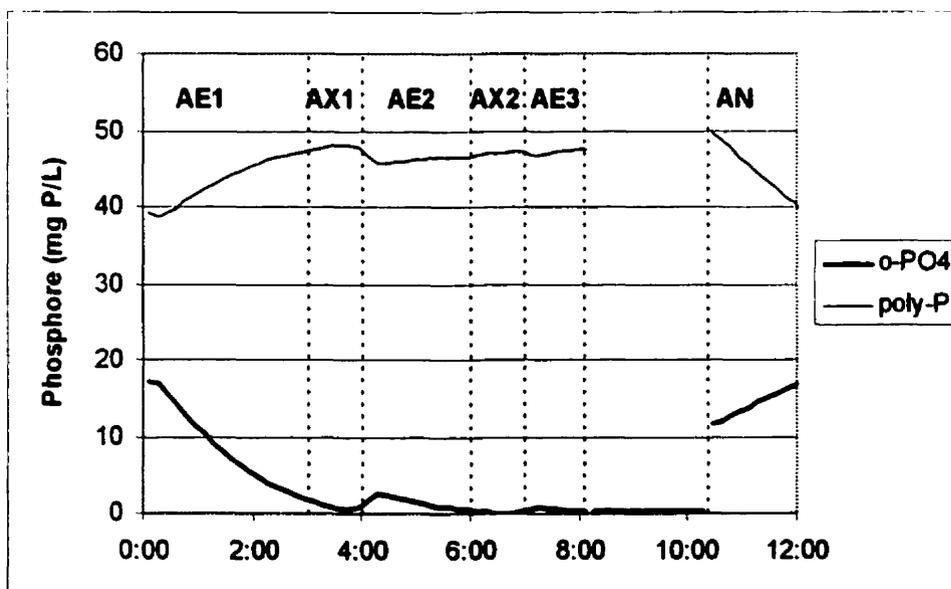


Figure 4-7: Concentrations en $o\text{-PO}_4$ et poly-P dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (simulation, cyclologie A)

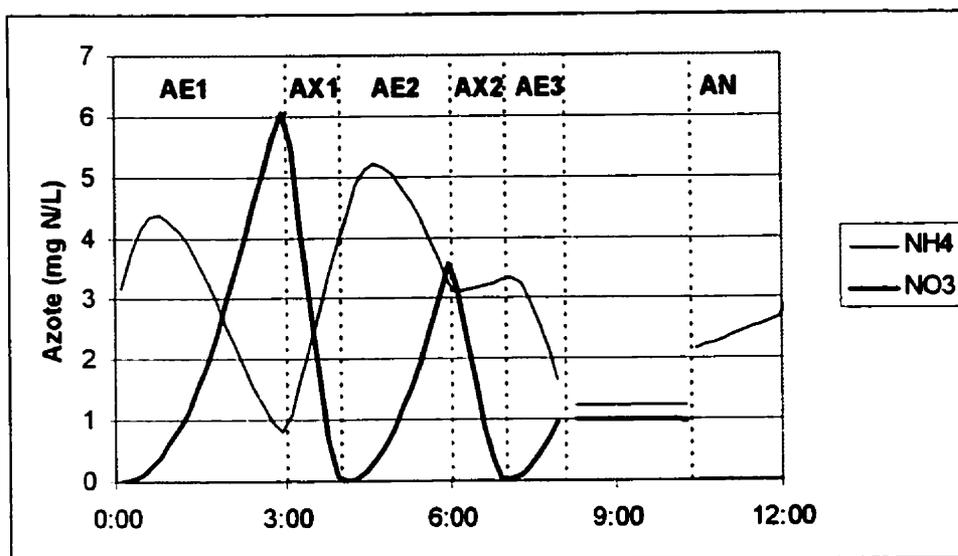


Figure 4-8 : Concentrations en NH_4^+ et NO_3^- dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (simulation, cyclologie A)

4.3. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux détaillés (suivis réguliers des phases A, B et C) figurent en annexe A.3.

4.3.1. Phase A (jour 1 – jour 44)

4.3.1.1. Survol des résultats

Les Figure 4-9 et Figure 4-10 présentent l'évolution, au cours de la phase A, des concentrations de l'effluent en o-PO_4 , phosphore total, ammoniacque et nitrate, et de la concentration en poly-P dans la liqueur mixte du réacteur (indicateur de la présence de biomasse déphosphatante).

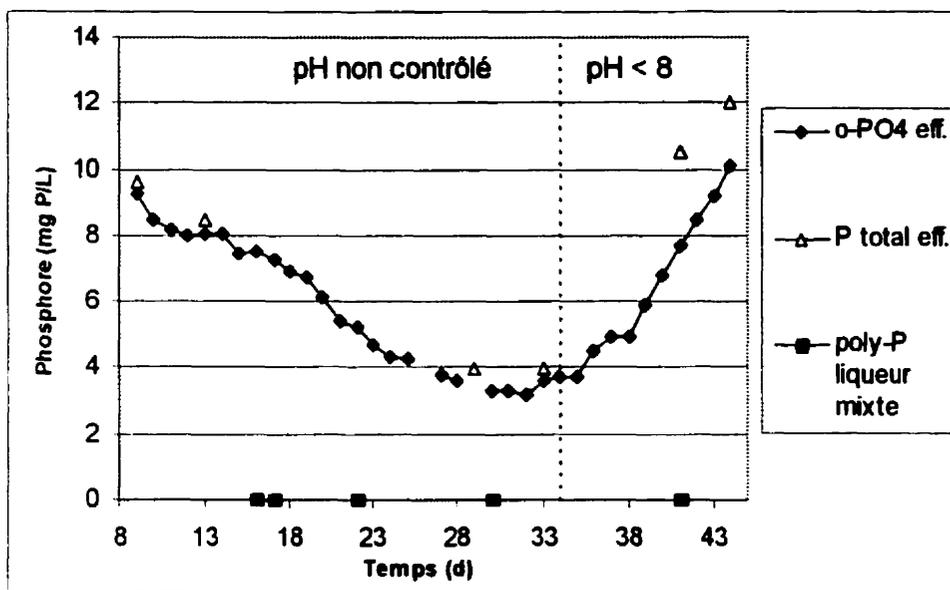


Figure 4-9 : Concentrations en phosphore total (effluent), orthophosphate (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase A

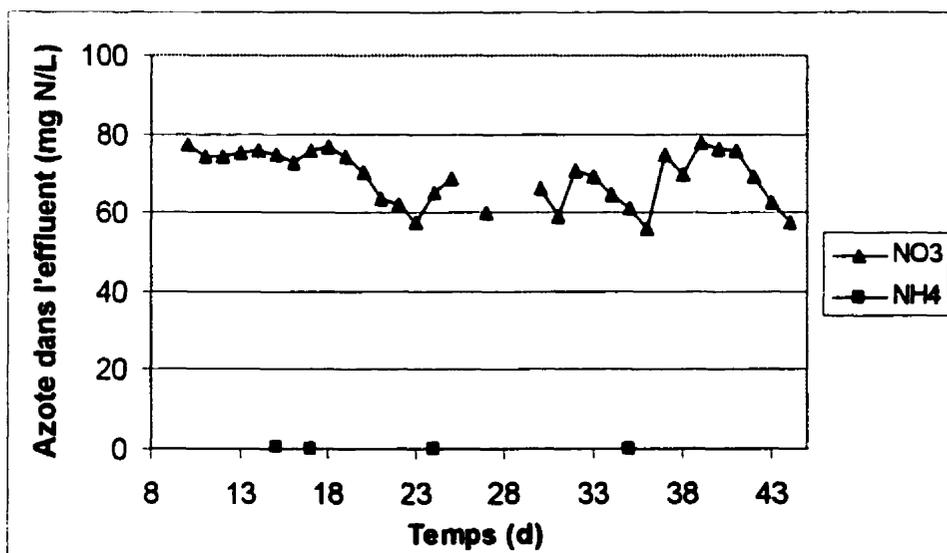


Figure 4-10 : Concentration en NO_3^- et NH_4^+ dans l'effluent pendant la phase A

4.3.1.2. Conditions d'opération du RBS

Du jour 1 au jour 44, le RBS a été opéré selon la cyclologie A (voir Tableau 4-2). Les conditions d'opération sont résumées dans le Tableau 4-4.

Les caractéristiques principales de l'alimentation du RBS pour cette période (affluent réel β) figurent sur le Tableau 4-5. On remarque que la charge organique est deux fois plus faible que prévue et que les concentrations en azote (ammoniacal et total) sont plus élevées.

Tableau 4-4 : Conditions d'opération du RBS (phase A)

Paramètre	Unité	Valeur
Volume maximal du réacteur	L	18,6
Volume alimenté (% volume max)	L (%)	4,5 (24)
Volume de la purge	L	0,56
Durée d'un cycle	h	12
Temps de rétention hydraulique	h	49,6
Temps de rétention des boues	d	16,6
pH maximal		Pas de contrôle / 8
Acétate ajouté	mg DCO/L aff.	51 / 102
Ca ajouté	mg Ca/L aff	42

Tableau 4-5 : Caractéristiques de l'affluent réel β

Paramètre	Unité	Concentration
DCO totale	mg/L	413 \pm 70
DCO soluble	mg/L	222 \pm 50
MES	mg/L	115 \pm 45
MVES	mg/L	92 \pm 37
NTK	mg N/L	112 \pm 6
NH ₄ ⁺	mg N/L	93 \pm 9
NO ₃ ⁻	mg N/L	0 \pm 0,05
P total	mg P/L	44 \pm 7
o-PO ₄	mg P/L	32 \pm 2
Ca ²⁺	mg Ca/L	95 \pm 7

Dès le début de l'expérimentation, la dose d'acétate (51 mg DCO/L d'affluent) a été multipliée par 5 par rapport à celle prévue par la modélisation (10 mg DCO/L

d'affluent), en raison de la faible charge organique de l'affluent réel β par comparaison avec l'affluent α utilisé pour la mise au point du procédé par simulation. Elle a été augmentée à nouveau au jour 14, passant de 51 à 102 mg DCO/L d'affluent.

Le dosage de calcium est également plus élevé que prévu (42 mg Ca/L aff. au lieu de 30 mg Ca/L aff.) afin de compenser par précipitation chimique la réduction de la composante biologique de l'enlèvement du phosphore (diminution due au manque de substrat dans l'affluent).

Le contrôle du pH ($\text{pH} < 8$) a été effectif à partir du jour 34 seulement en raison de problèmes techniques.

4.3.1.3. Enlèvement de l'azote

L'évolution de la concentration en ammoniacque et nitrate dans l'effluent est illustrée sur la Figure 4-10.

L'absence d'ammoniacque dans l'effluent montre clairement que l'étape de nitrification est complète, mais la forte concentration résiduelle en nitrate (69 mg N/L en moyenne pour la phase A) indique que la dénitrification est très faible. Le bilan sur l'azote fait état d'un enlèvement de seulement 36% de l'azote total alimenté.

Le prélèvement d'échantillons de liqueur mixte à la fin de chaque phase permet d'obtenir l'allure approximative du profil de nitrate dans le réacteur pendant un cycle partiel (Figure 4-11). Le niveau de nitrate augmente pendant les 2 phases aérées AE1 et AE2 (nitrification de l'ammoniacque alimenté) et diminue lors des phases anoxies suivantes (dénitrification). On remarque que le taux de dénitrification pendant la phase AX1 est plus élevé que pendant la phase AX2, ce qui s'explique probablement par la différence de quantité de substrat disponible, plus forte en phase AX1 (alimentation en cours) qu'en phase AX2 (alimentation terminée). En fait la dénitrification est quasiment inhibée par le manque de substrat en phase AX2.

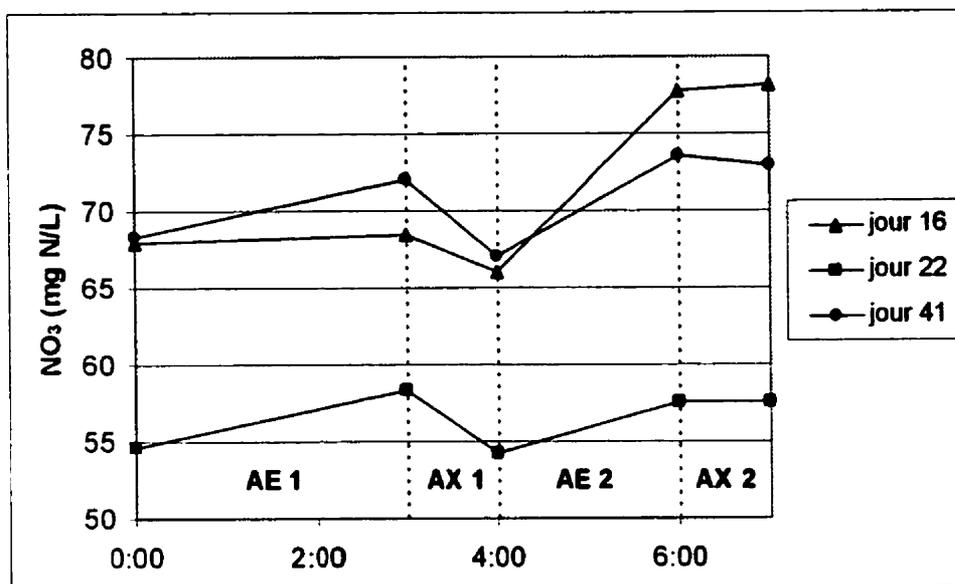


Figure 4-11: Profil de nitrate dans la liqueur mixte lors des phases AE1 à AX2 (phase A, jours 16, 22 et 41)

La constante présence de nitrates dans le réacteur interdit l'existence d'une phase strictement anaérobie nécessaire au métabolisme des bactéries déphosphatantes. Il a donc été décidé de modifier la cyclologie afin d'éliminer les nitrates accumulés et d'obtenir des conditions favorables à la déphosphatation biologique. Comme la concentration en nitrate est particulièrement élevée, la durée des phases non aérées a été augmentée pour allouer plus de temps à la dénitrification. La nouvelle cyclologie (cyclologie B) est décrite dans la section suivante.

4.3.1.4. Enlèvement du phosphore : influence du pH

Les concentrations en phosphore total et en orthophosphate dans l'effluent sont présentées sur la Figure 4-9, ainsi que la concentration en polyphosphates dans la liqueur mixte.

La détermination des polyphosphates sur des échantillons de liqueur mixte prélevés à l'issue d'une phase aérée n'a pu se faire par test de relargage anaérobie à strictement

parler, puisqu'une concentration élevée en nitrates rendait les conditions anoxies et non anaérobies. Cependant cette mesure n'est pas dépourvue d'intérêt.

A priori l'absence de relargage d'orthophosphates après 4 h à 0 mg O₂/L en présence d'un excès d'acétate ne prouve pas l'absence d'organismes déphosphatants car elle pourrait être due à l'effet conjugué d'un relargage par les PAO non dénitrifiantes et d'un recaptage par les PAO dénitrifiantes. Toutefois ce dernier groupe bactérien n'est jamais en mesure d'assimiler un substrat carboné au cours du cycle puisque les conditions O₂ sont toujours aérobies ou anoxies, ce qui rend sa croissance impossible. Il n'y a donc pas d'activité significative des bactéries déphosphatantes dénitrifiantes dans le système, et l'absence de relargage anoxie en présence d'un excès d'acétate prouve par conséquent qu'il n'y a pas non plus d'activité de bactéries déphosphatantes non dénitrifiantes. Ceci est du reste confirmé par les profils d'orthophosphate au cours des 4 premières phases du cycle (Figure 4-12), qui ne reflètent en rien la succession de phases aérées et non aérées.

Le seul mécanisme d'enlèvement du phosphore (outre les besoins de la croissance bactérienne) est donc la précipitation chimique et l'évolution de la concentration en orthophosphates à l'effluent reflète principalement l'influence du pH. On observe en effet une augmentation très nette du phosphore résiduel à partir du jour 34, date à laquelle le pH a été maintenu en deçà d'une valeur maximale de 8.

Des profils typiques des variations du pH sur un cycle (avant et après la mise en place du dispositif de contrôle) sont représentés sur la Figure 4-13. On note un écart de 0,2 à 0,5 unités pH entre les deux courbes, qui se traduit par 7 à 8 mg P/L en moins à l'effluent.

L'absence de contrôle est donc plus efficace quant à l'enlèvement chimique du phosphore, mais comme on souhaite également assurer des conditions favorables à l'épuration biologique, il a été jugé préférable de maintenir le pH à une valeur plus faible ($\text{pH} \leq 8$), afin de ne pas stresser la biomasse (organismes nitrifiants, dénitrifiants et déphosphatants) par un environnement trop alcalin qui pourrait entraver leur métabolisme.

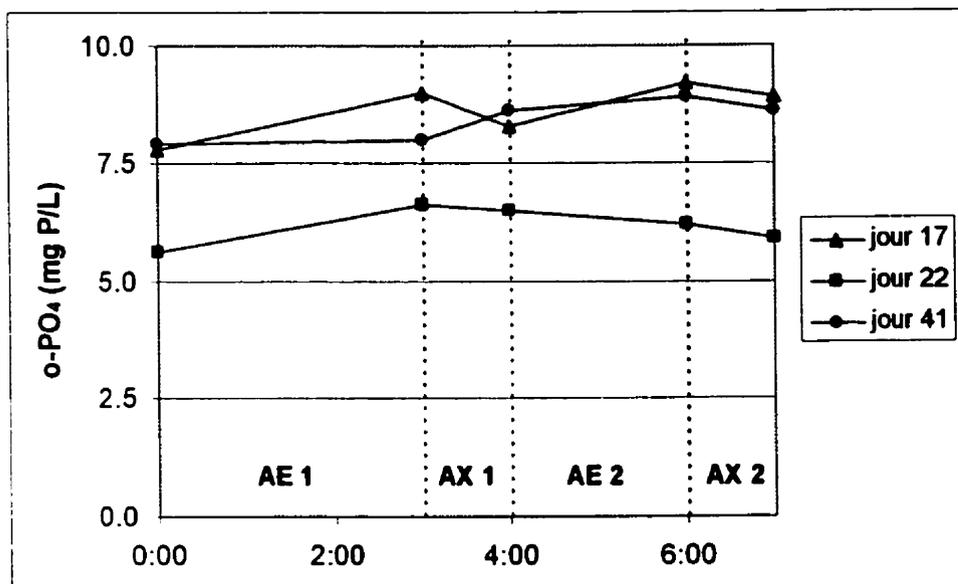


Figure 4-12 : Profil d'o-PO₄ dans la liqueur mixte lors des phases AE1 à AX2 (phase A, jours 17, 22 et 41)

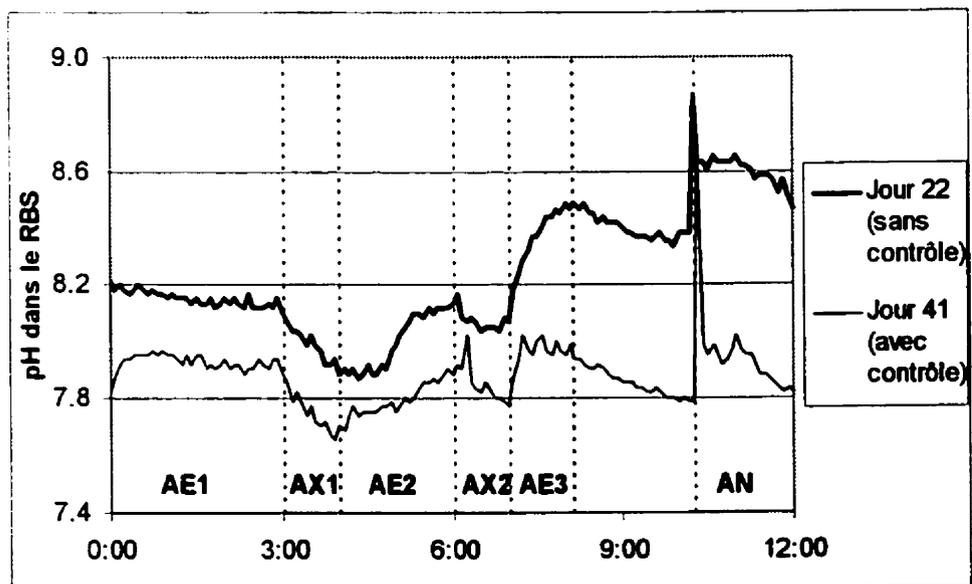


Figure 4-13 : Profils de pH dans le RBS pendant 1 cycle, avec et sans contrôle de pH (phase A, jours 22 et 41)

4.3.1.5. Bilans

Les bilans sur la DCO ferment à 91% en moyenne, ce qui est satisfaisant.

En revanche les bilans de phosphore ferment mal (73% en moyenne). Il semble que l'explication réside dans une répartition non uniforme des matières en suspension, les floccs les plus chargés en phosphore précipité s'accumulant dans la partie inférieure du réacteur. Une comparaison effectuée à la fin de la phase A entre des échantillons prélevés au fond et à mi-hauteur du réacteur révèle un écart de 15% en phosphore total. Cette non uniformité est probablement due à une vitesse d'agitation insuffisante, vitesse par conséquent doublée - de 200 à 400 rpm - lors de la phase suivante.

4.3.2. Phase B (jours 45 à 93)

4.3.2.1. Survol des résultats

Les Figure 4-14 et Figure 4-15 montrent l'évolution, au cours de la phase B, des concentrations de l'effluent en o-PO_4 , phosphore total, ammoniacque et nitrate, et de la concentration en poly-P dans la liqueur mixte du réacteur.

4.3.2.2. Conditions d'opération du RBS

Lors de cette deuxième phase expérimentale, l'accent a été mis sur l'enlèvement de l'azote avec pour objectif d'obtenir une dénitrification complète.

La cyclologie B décrite par le Tableau 4-6 (cycle de 12 h) a été appliquée au RBS pendant toute cette période. Certains paramètres d'opération (mode d'addition de l'acétate, volume maximal du réacteur, volume de purge) ont cependant varié et on distingue plusieurs étapes :

- Phase B1 (jours 45 à 59) : ajout ponctuel d'acétate en 2 minutes au début de la phase AX3.

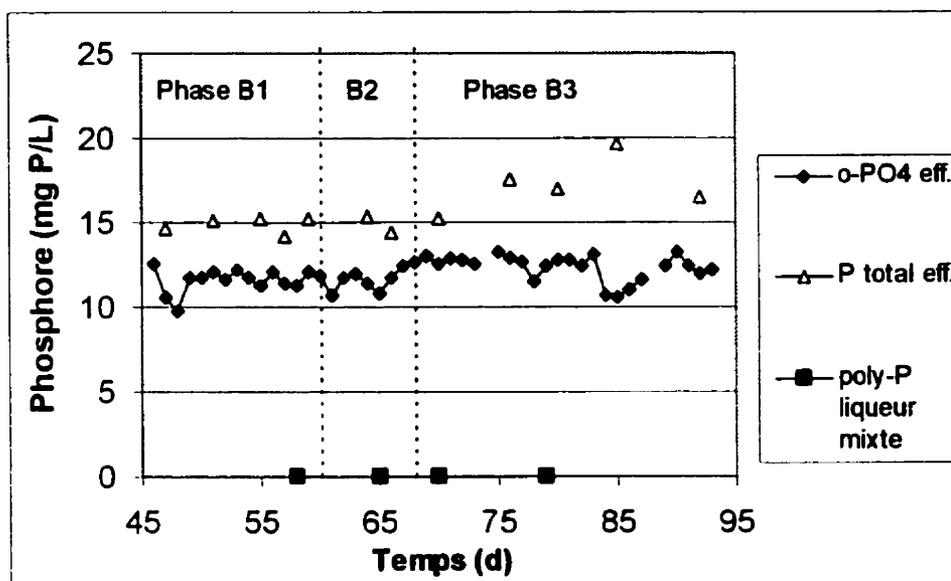


Figure 4-14 : Concentrations en phosphore total (effluent), orthophosphate (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase B

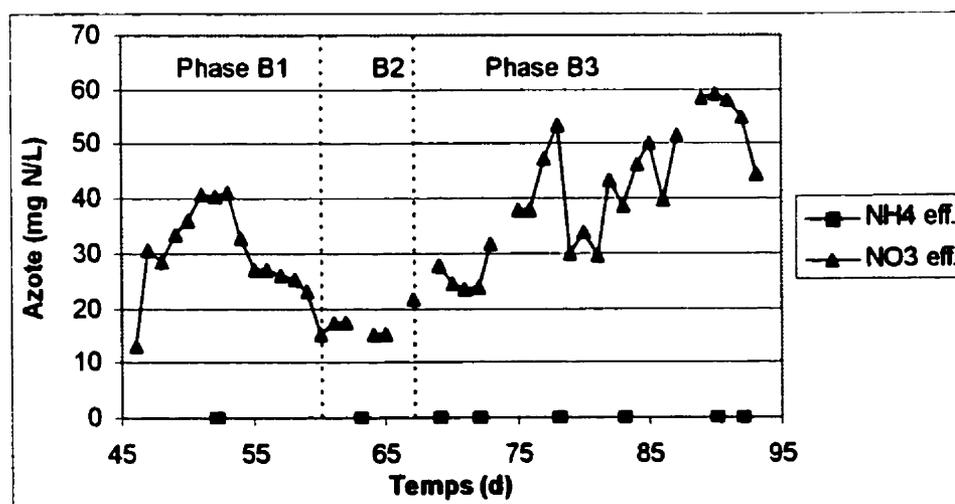


Figure 4-15 : Concentration en NO_3^- et NH_4^+ dans l'effluent pendant la phase B

- Phase B2 (jours 60 à 67) : ajout échelonné d'acétate pendant les phases AX3 et AX1 (même dosage).
- Phase B3 (jour 68 à 93) : maintien de l'ajout échelonné d'acétate et modification du volume du réacteur afin d'enrayer la défloculation de la biomasse.

Les paramètres d'opération du réacteur sont résumées dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-6 : Cyclologie B

Phase	Début	Durée	O ₂	Agitation	Entrée		Sortie
					B1	B2 et B3	
Anoxie 1	12:00	4:00		x	Affluent	Affluent + NaAc	
Aérobie 1	16:00	2:00	x	x	Affluent	Affluent	
Aérobie 1	18:00	1:00	x	x			
Anoxie 2	19:00	1:30		x			
Aérobie 2	20:30	0:30	x	x			
Purge	21:00	0:03		x			Purge
Décantation	21:03	0:45					
Évacuation	21:48	0:30					Effluent
Ajout de Ca ²⁺ et Ac	22:18	0:02		x	Ca(OH) ₂ + NaAc	Ca(OH) ₂ + NaAc	
Anoxie 3	22:20	1:40		x		NaAc	

Tableau 4-7 : Conditions d'opération du RBS (phase B)

Paramètre	Unité	Phases B1 et B2	Phase B3
Volume maximal du réacteur	L	17,4	13,4 et 17,4
Volume alimenté (% volume max)	L (%)	4,2 (24)	4,2 (32 et 24)
Volume de la purge	L	0,48	0,22
Temps de rétention hydraulique	h	50	38 et 50
Temps de rétention des boues	d	18	30 et 40
pH max			8
Acétate ajouté	mg DCO/L aff.		160
Ca ajouté	mg Ca/L aff.		44

Les caractéristiques de l'affluent utilisé lors de cette phase (affluent γ) figurent sur le Tableau 4-8. La charge en carbone et phosphore est similaire à celle de l'affluent β , mais

les concentrations en azote et calcium sont 13% plus faibles.

Tableau 4-8 : Caractéristiques moyennes de l'affluent réel γ

Paramètre	Unité	Concentration
DCO totale	mg/L	410 \pm 75
DCO soluble	mg/L	245 \pm 31
MES	mg/L	90 \pm 30
MVES	mg/L	73 \pm 22
NTK	mg N/L	97 \pm 3
NH ₄ ⁺	mg N/L	80 \pm 5
NO ₃ ⁻	mg N/L	0 \pm 0,05
P total	mg P/L	41 \pm 3
o-PO ₄	mg P/L	33 \pm 2
Ca ²⁺	mg Ca/L	83 \pm 1

4.3.2.3. Enlèvement de l'azote : influence du mode d'addition du substrat

L'évolution de la concentration de l'effluent en NH₄⁺ et NO₃⁻ est représentée sur la Figure 4-15. On constate que la nitrification est toujours complète (pas de NH₄⁺ dans l'effluent) et que la dénitrification s'améliore par rapport à la phase précédente (15 mg N/L en phase B2 contre 69 mg N/L en phase A) mais se dégrade finalement en raison de la défloculation de la biomasse.

La nette réduction de la concentration en nitrates à l'effluent par rapport à la phase précédente s'explique par les effets conjugués de l'augmentation de la dose d'acétate (160 mg DCO par litre d'affluent en phase B contre 100 en phase A), de l'application d'une cyclologie plus appropriée (phases non aérées plus longues) et de la réduction de la charge affluente en azote (NTK 97 mg N/L au lieu de 112 mg N/L).

La modification du mode d'injection de l'acétate (en une seule fois au début de AX3 pour la phase B1 contre un ajout échelonné sur toute la durée de AX3 et AX1 pour la phase B2) a de surcroît permis une amélioration significative de la dénitrification. Non seulement le niveau résiduel de nitrates a brusquement chuté de 25 à 15 mg N/L, mais encore une période anaérobie est ainsi ménagée dans le cycle. En effet les nitrates et nitrites sont complètement éliminés 1 h avant la fin de la phase AX1, alors qu'en phase B1 il reste

au moins 10 mg N/L de NO_2^- ou NO_3^- quand commence la phase suivante AE1. La Figure 4-16 illustre cette divergence entre les profils de nitrates et nitrites sur un cycle lors des phases B1 et B2.

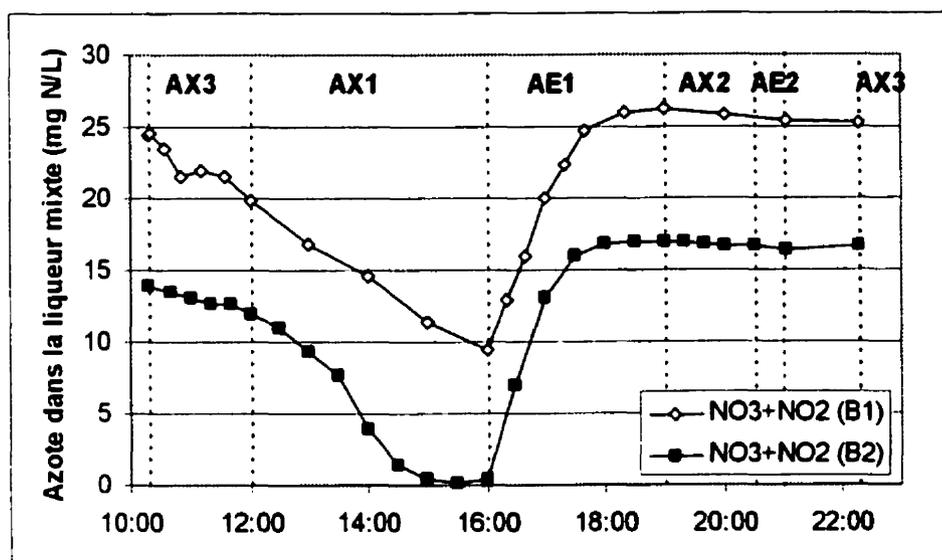


Figure 4-16 : Profils des concentrations en nitrate + nitrite dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle pour les phases B1 (jour 58) et B2 (jour 65)

Outre l'écart entre les niveaux de nitrates et nitrites, on remarque que la cinétique de dénitrification est différente selon le mode d'addition de l'acétate. L'examen des profils distincts de nitrate et nitrite pendant cette même période (Figure 4-17 et Figure 4-18) permet de mieux saisir l'effet d'un dosage de substrat continu plutôt que discret sur le processus de dénitrification.

Lorsque l'acétate est ajouté en une seule fois en début de phase AX3 (Figure 4-17), deux tiers des nitrates sont aussitôt convertis en nitrites. Les acides gras volatils injectés ayant ainsi été épuisés, le reste du processus (conversion des nitrates résiduels en nitrites et des nitrites en azote gazeux) est considérablement ralenti et se poursuit lentement car le substrat disponible est plus difficilement biodégradable. Ce mode d'addition de l'acétate privilégie donc la première étape de la dénitrification au détriment de la seconde.

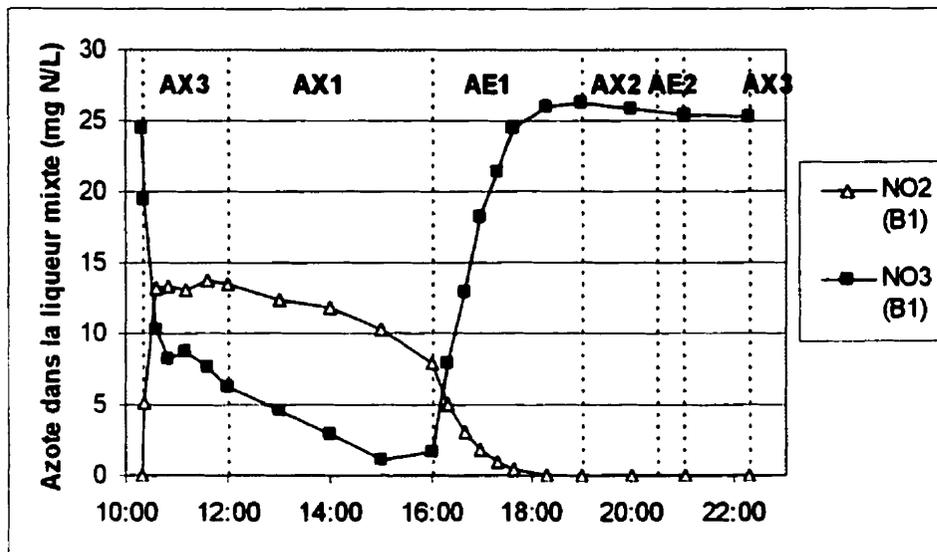


Figure 4-17 : Profils de NO_3^- et NO_2^- dans le RBS pendant 1 cycle (phase B1, jour 58)

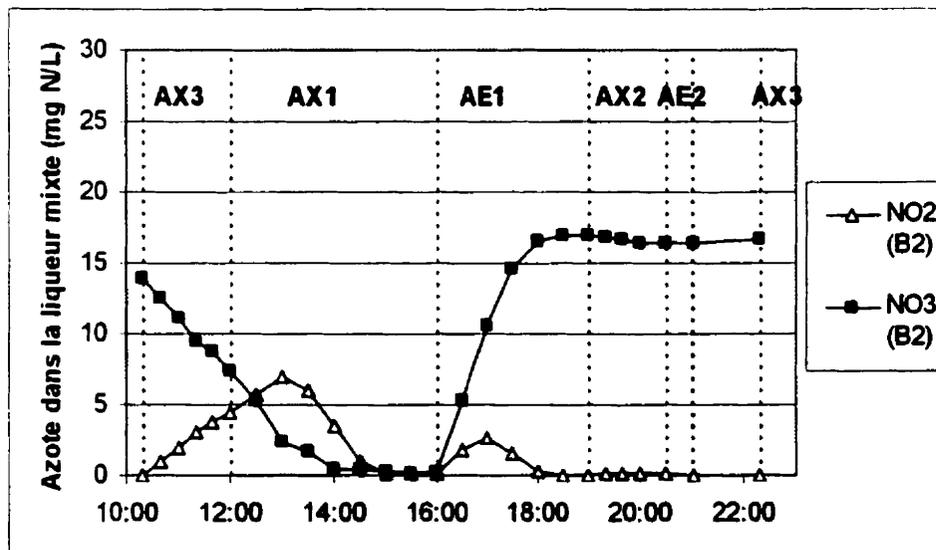


Figure 4-18 : Profils de NO_3^- et NO_2^- dans le RBS pendant 1 cycle (phase B2, jour 65)

En revanche, lorsque l'acétate est ajouté régulièrement sur la période AX3+AX1 (Figure 4-18), le substrat est également disponible pour les deux étapes de la dénitrification ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ et $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$) qui se produisent avec un décalage dans le temps mais selon la même cinétique. La vitesse de réaction globale est supérieure à celle observée en phase

B1 (3,1 mg N/L dénitrifié par heure au lieu de 2,3 mg N/L/h). On obtient donc un meilleur enlèvement de l'azote.

4.3.2.4. Enlèvement du phosphore

L'évolution des concentrations en o-PO_4 et phosphore total dans l'effluent au cours de la phase B, ainsi que celle des polyphosphates de la liqueur mixte, est représentée sur la Figure 4-14.

La déphosphatation biologique faisant toujours défaut, l'enlèvement du phosphore au-delà des besoins de croissance est purement chimique. Le niveau de phosphate dans l'effluent (12 mg P/L o-PO_4) résulte directement du pH d'opération (pH compris entre 7,4 et 8,0). Incidemment, la mesure du phosphore total (15 mg P/L) n'est représentative de l'efficacité de la précipitation que pendant les phases B1 et B2.

En effet, on observe un accroissement du phosphore total en phase B3 alors que le pH n'est pas modifié et que la concentration en orthophosphate dans l'effluent se maintient à une valeur constante. Cet accroissement est dû à la défloculation et à l'augmentation de la fraction de biomasse dispersée dans le réacteur, biomasse qui décante mal et se retrouve donc dans l'effluent avec le phosphore précipité qui est de moins en moins adsorbé sur les flocs dont le nombre et la taille diminue.

Le profil d'orthophosphate pendant un cycle est illustré par la Figure 4-19. Les variations observées s'expliquent aisément :

- à 10h20 (a) : baisse de la concentration en o-PO_4 due à l'addition de Ca^{2+} et à l'augmentation du pH, ce qui favorise la précipitation
- de 12h à 18 h (b) : augmentation de la concentration en o-PO_4 due à l'entrée de l'affluent plus chargé en phosphate que la liqueur mixte du réacteur
- à 16 h (c) : baisse de la concentration en o-PO_4 due à l'augmentation brusque du pH (aération : dégazage du CO_2 , ce qui déplace vers la gauche l'équilibre : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$).

Un profil de pH typique pendant un cycle (phase B2) est représenté en Figure 4-20.

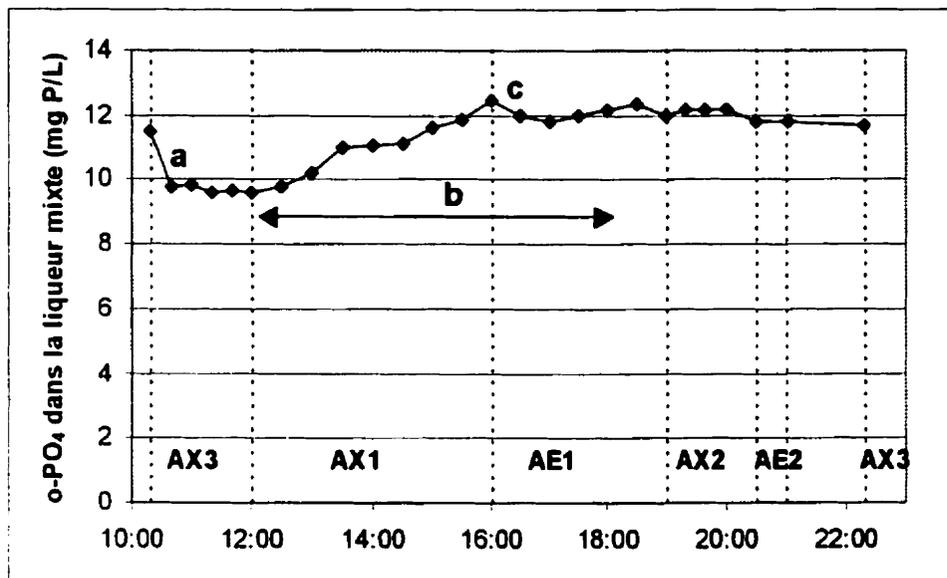


Figure 4-19 : Profil d'o-PO₄ dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase B2, jour 65) ; a : injection de chaux ; b : alimentation ; c : augmentation du pH.

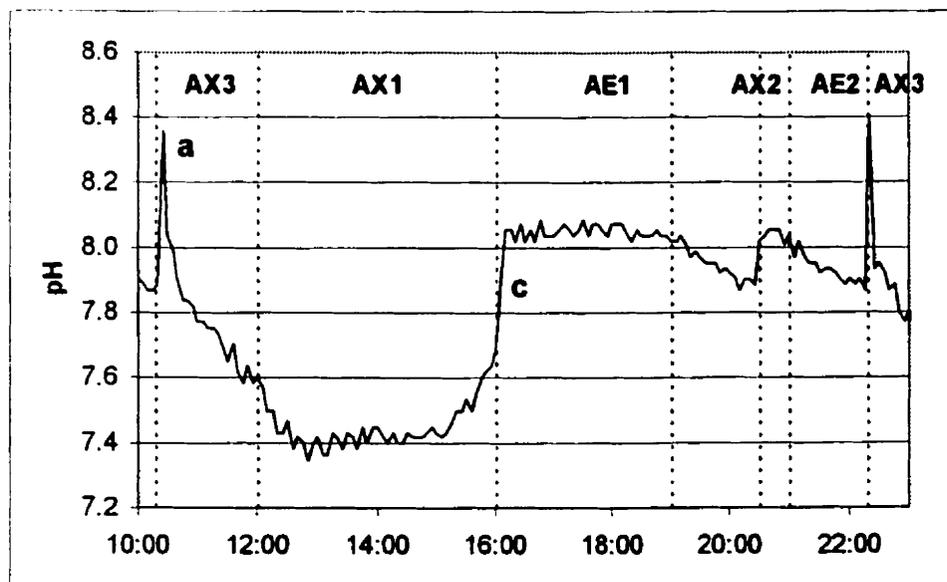


Figure 4-20 : Profil du pH dans le RBS pendant 1 cycle (phase B2)
(a : injection de chaux ; c : début de l'aération)

Il est regrettable que les conditions favorables aux bactéries déphosphatantes

(existence d'une période anaérobie dans le cycle, au cours de laquelle les organismes déphosphatants peuvent assimiler le substrat) n'aient pu être maintenues au-delà de la phase B2.

4.3.2.5. Phase B3

Une augmentation progressive des matières en suspension dans l'effluent a été notée lors de la phase B1 par rapport à la phase A. Le phénomène s'est accentué en phase B2 et on a constaté une diminution des floccs dans la liqueur mixte (à la fois en taille et en nombre). L'objet de la phase B3 était de lutter contre cette tendance afin d'éviter de perdre une fraction de plus en plus élevée de la biomasse lors de l'évacuation du surnageant. La Figure 4-21 montre l'évolution des matières en suspension dans l'effluent pendant la phase B.

La première mesure (a), appliquée du jour 68 au jour 78, a consisté en une concentration de la biomasse (obtenue par réduction du volume du réacteur), pour qu'un meilleur transfert de masse favorise la formation des floccs. Le volume du réacteur après décantation a donc été ramené de 13 à 9 L, et le volume de purge réduit à 0,22 L par cycle. Le graphique de la Figure 4-22 montre en effet une augmentation de la concentration en MVES dans le réacteur au début de la phase B3, mais si on calcule la quantité globale de MVES dans le réacteur (Figure 4-23) on s'aperçoit qu'elle reste constante. De plus la charge de l'effluent n'a pas diminué, comme l'indique la Figure 4-21. Cette mesure n'a donc pas été efficace.

On a alors décidé de procéder autrement et de limiter la croissance dispersée en évacuant les cellules isolées et en ne gardant que les floccs dans le réacteur (b). Pour cela on a doublé le volume d'effluent du jour 80 au jour 84 (alimentation en eau en même temps que l'affluent) avant de revenir à des conditions d'opération normales.

L'effet observé est mitigé. D'une part les matières en suspension dans l'effluent, après une forte augmentation, ont finalement baissé et semblent revenir au niveau de la phase B1. D'autre part, bien qu'à la fin de la phase B3 la concentration en MVES dans le

réacteur remonte (graphique de la Figure 4-22), la situation ne s'est pas améliorée par rapport à la phase B1 puisqu'il a fallu doubler l'âge des boues pour maintenir la même quantité de MVES dans le réacteur.

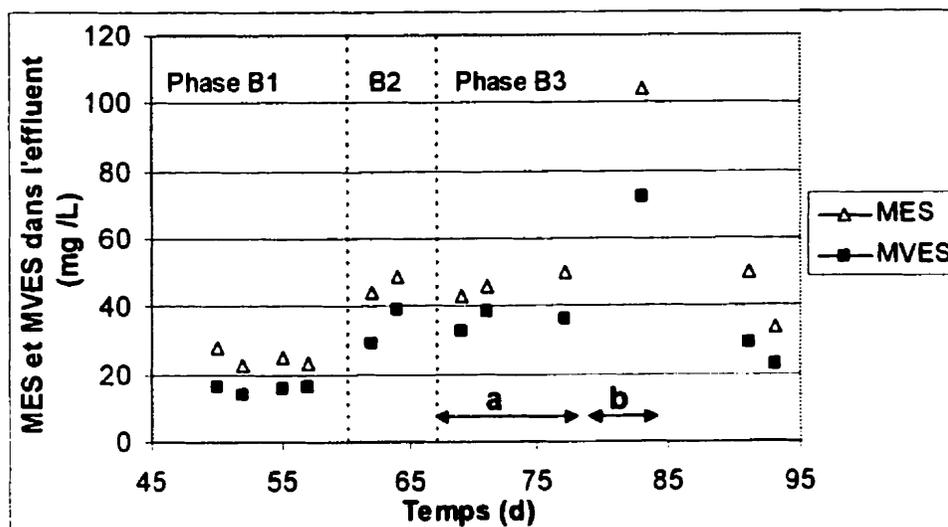


Figure 4-21 : Concentrations en MES et MVES dans l'effluent du RBS (phase B) (a : réduction du volume utile ; b : dilution de l'affluent)

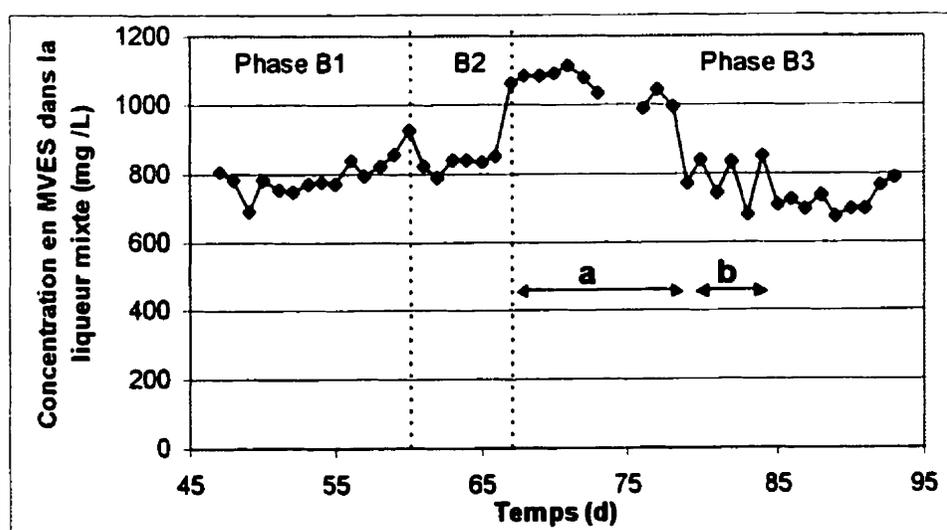


Figure 4-22 : Concentration en MVES dans la liqueur mixte du RBS (phase B) (a : réduction du volume utile ; b : dilution de l'affluent)

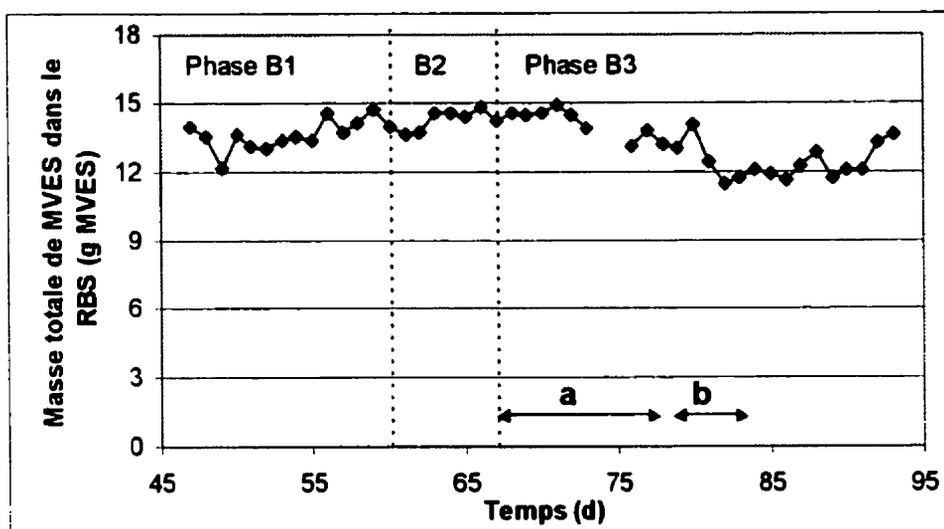


Figure 4-23 : Masse totale de MVES dans le réacteur (phase B)
(a : réduction du volume utile ; b : dilution de l'affluent)

C'est pourquoi il a été décidé de redémarrer le réacteur avec une nouvelle biomasse et une cyclologie favorisant à la fois l'enlèvement complet de l'azote et la déphosphatation biologique.

On suppose que la défloculation était due à une vitesse d'agitation trop élevée. Elle a été ramenée à 300 rpm (diminution de 25%) lors de la phase C suivante.

4.3.2.6. Bilans

Les bilans sur la DCO (trois seulement effectués lors de cette phase en raison de défaillance de la sonde à oxygène dissous) ferment raisonnablement bien, à 112% en moyenne.

Le bilan sur le phosphore laisse encore à désirer. On attendait mieux que 84 % en phases B1 et B2, après que l'agitation a été augmentée et la répartition des MES uniformisée (ce qui a été vérifié en comparant régulièrement le phosphore total mesuré dans des échantillons prélevés à différentes hauteurs). Quant à la phase B3, les bilans ferment très mal (65%), ce qui est admissible puisque les conditions d'opération ont changé plusieurs fois, de sorte que le réacteur a toujours fonctionné en régime transitoire.

4.3.3. Phase C (jours 95 à 156)

4.3.3.1. Survol des résultats

Les Figure 4-24, Figure 4-25 et Figure 4-26 montrent l'évolution, au cours de la phase B, des concentrations de l'effluent en ammoniacque, en nitrate, en o-PO_4 et en phosphore total, des concentrations de l'affluent en ammoniacque, en DCO (totale et soluble) et en AGV, et de la concentration en poly-P dans la liqueur mixte du réacteur.

4.3.3.2. Mode d'opération du RBS

Après vidange, une nouvelle biomasse a été implantée dans le réacteur, provenant pour moitié des RBS d'Agropur à NDBC et des bassins de décantation de la station de traitement de Victoriaville.

La cyclologie appliquée (cyclologie C détaillée dans le Tableau 4-9) a été élaborée pour permettre l'enlèvement complet des nitrates avant la phase anaérobie finale et assurer ainsi des conditions favorables à la croissance des organismes déphosphatants (absents des boues de NDBC mais présents dans celles de Victoriaville). Un ajout échelonné d'acétate a été prévu pour les phases non aérées non alimentées, afin que la biomasse dénitrifiante et déphosphatante ne manque pas de substrat.

Trois paramètres d'opération importants ont varié au cours de la phase C :

- la quantité d'acétate ajoutée : 180 mg HAc/L aff. du jour 95 au jour 126 (phase C1) et 360 mg HAc/L aff. du jour 127 au jour 156 (phase C2)
- l'affluent : le réacteur a été alimenté avec deux affluents de charges différentes : affluent δ du jour 95 au jour 136 et affluent ϵ du jour 137 au jour 156
- le pH maximal autorisé dans le RBS : valeur fixée à 8,0 du jour 95 au jour 130, puis à 8,3 du jour 131 au jour 141, et finalement à 8,6 du jour 142 au jour 156.

La Figure 4-27 illustre l'évolution des conditions d'opération relatives à l'addition de substrat, au pH et à l'affluent utilisé au cours de la phase C.

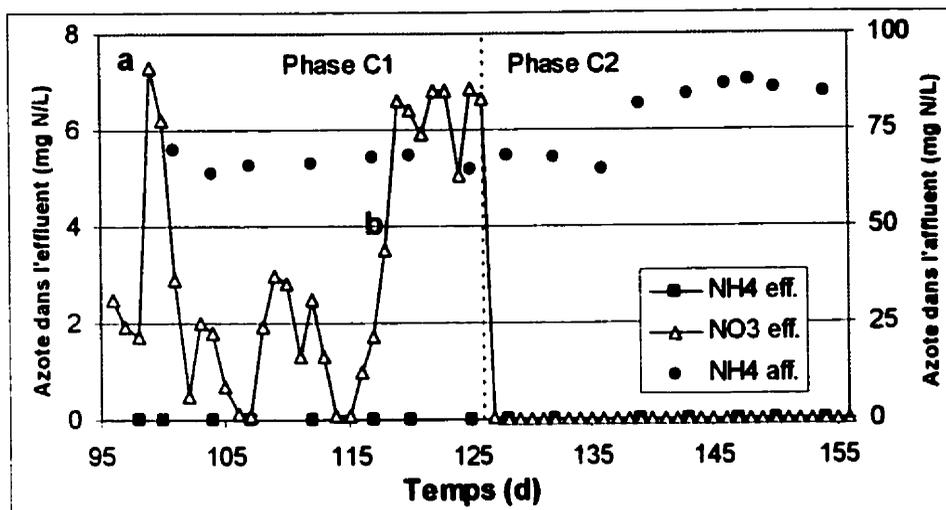


Figure 4-24 : Concentrations en NO_3^- (effluent) et NH_4^+ (effluent et affluent) pendant la phase C (a : panne d'électricité ; b : réduction du substrat rapidement biodégradable dans l'affluent)

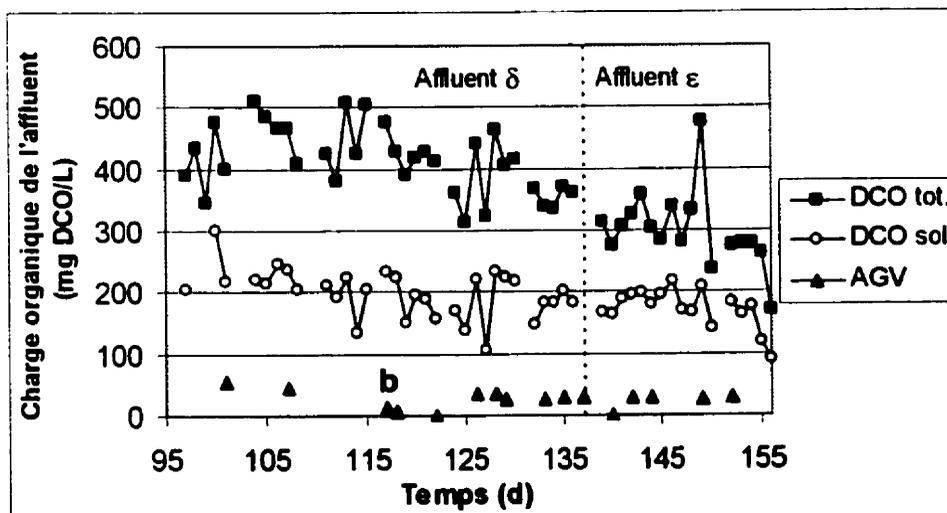


Figure 4-25 : Concentrations en AGV et DCO totale et soluble dans l'affluent pendant la phase C (b : réduction du substrat rapidement biodégradable)

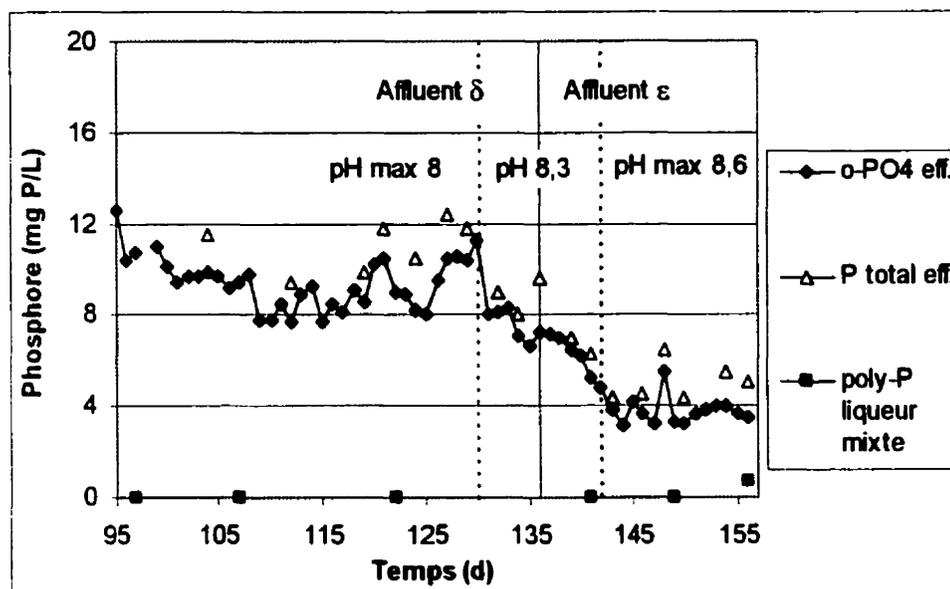


Figure 4-26 : Concentration en $o\text{-PO}_4$ (effluent), P total (effluent) et polyphosphates (liqueur mixte) pendant la phase C

Tableau 4-9 : Cyclologie C

Phase	Heure de début	Durée	O ₂	Agitation	Entrée	Sortie
Anaérobie 1	12:00	2:00		x	Affluent	
Aérobie 1	14:00	0:30	x	x	Affluent	
Anoxie 1	14:30	2:30		x	Affluent	
Aérobie 2	17:00	1:00	x	x	Affluent	
Anoxie 2	18:00	3:00		x	NaAc	
Aérobie 3	21:00	1:00	x	x		
Purge	22:00	0:03		x		Purge
Décantation	22:03	0:45				
Évacuation	22:48	0:30				Effluent
Ajout de Ca ²⁺	23:18	0:02		x	Ca(OH) ₂	
Anaérobie 2	23:20	0:40		x	NaAc	

Les autres paramètres opérationnels du RBS pendant la phase C sont rassemblés dans le Tableau 4-10.

Date	Jour 95	Jour 126	Jour 127	Jour 130	Jour 131	Jour 136	Jour 137	Jour 141	Jour 142	Jour 156
Ac ajouté	180 mg DCO/L aff. (phase C1)			360 mg DCO/L aff. (phase C2)						
pH max	8,0			8,3			8,6			
Affluent	δ			ε						

Figure 4-27 : Schéma des différents modes d'opération du RBS lors de la phase C

Tableau 4-10 : Conditions d'opération du RBS pendant la phase C

Paramètres	Unité	Valeur
Volume maximal du réacteur	L	18
Volume de l'affluent (% volume max)	L (%)	3,8 (21)
Volume de la purge	L	0,48
Durée d'un cycle	h	12
Temps de rétention hydraulique	h	57
Temps de rétention des boues	d	19
Ca ajouté	mg Ca/L aff	50

Les caractéristiques principales des affluents δ et ε sont exposées dans le Tableau 4-11. L'affluent δ est proche des affluents β et γ (un peu plus chargé en phosphore toutefois) alors que l'affluent ε se distingue par une charge organique et une concentration en calcium particulièrement faibles (300 mg DCO/L et 50 mg Ca/L).

Tableau 4-11 : Caractéristiques des affluents réels δ et ε

Paramètre	Unité	Affluent δ	Affluent ε
DCO totale	mg/L	410 ±54	300 ±62
DCO soluble	mg/L	200 ±40	170 ±30
MES	mg/L	160 ±57	68 ±16
MVES	mg/L	120 ±32	58 ±14
NTK	mg N/L	92 ±2	99 ±6
NH ₄ ⁺	mg N/L	65 ±2	85 ±2
NO ₃ ⁻	mg N/L	0 ±0,05	0 ±0,05
P total	mg P/L	50 ±3	39 ±3
o-PO ₄	mg P/L	42 ±5	33 ±2
Ca ²⁺	mg Ca/L	80 ±0,5	50 ±0,1

4.3.3.3. Enlèvement de l'azote : influence de la dose de substrat

La Figure 4-24 montre l'évolution de la concentration en NO_3^- et NH_4^+ dans l'effluent. La nitrification est toujours complète et la dénitrification finit par l'être également : 6 fois en phase C1 (ajout de 180 mg DCO/L aff.) et de façon définitive en phase C2 (ajout de 360 mg DCO/L aff.), en dépit de l'augmentation de la charge en ammoniacque avec le changement d'affluent (de 65 à 85 mg N/L). L'effet de l'augmentation de la dose d'acétate est immédiat. Il apparaît donc clairement que la dénitrification était incomplète jusque-là par manque de substrat.

L'enlèvement de l'azote a été relativement efficace au début de la phase C1 (l'augmentation brusque des nitrates à l'effluent le jour 98 (Figure 4-24, a) est due à une interruption du fonctionnement du RBS pour cause de panne d'électricité), puis s'est détérioré à partir du jour 117 (Figure 4-24, b). Il est probable que la quantité d'acétate fournie conjuguée à la charge organique de l'affluent pendant la phase C1 était tout juste suffisante pour permettre une dénitrification totale.

Or la charge organique de l'affluent réel est variable et tend à décroître, comme l'indique la Figure 4-25 (fluctuations dues en premier lieu à une agitation non uniforme dans le bassin réfrigéré conduisant à une variabilité dans les prélèvements, et en second lieu aux processus biologiques de dégradation et de respiration, non totalement inhibés en dépit de la basse température).

Du jour 117 au jour 122 on remarque une diminution des DCO soluble et totale de l'affluent, ainsi que des AGV (Figure 4-25, b). La quantité de substrat rapidement biodégradable disponible est alors insuffisante pour assurer une dénitrification complète et on observe pendant cette même période un accroissement du niveau résiduel de nitrates dans l'effluent (Figure 4-24, b).

Les profils de nitrates et nitrites au cours d'un cycle sont très proches tout au long de la phase C, comme on le voit sur les Figure 4-28 et Figure 4-29.

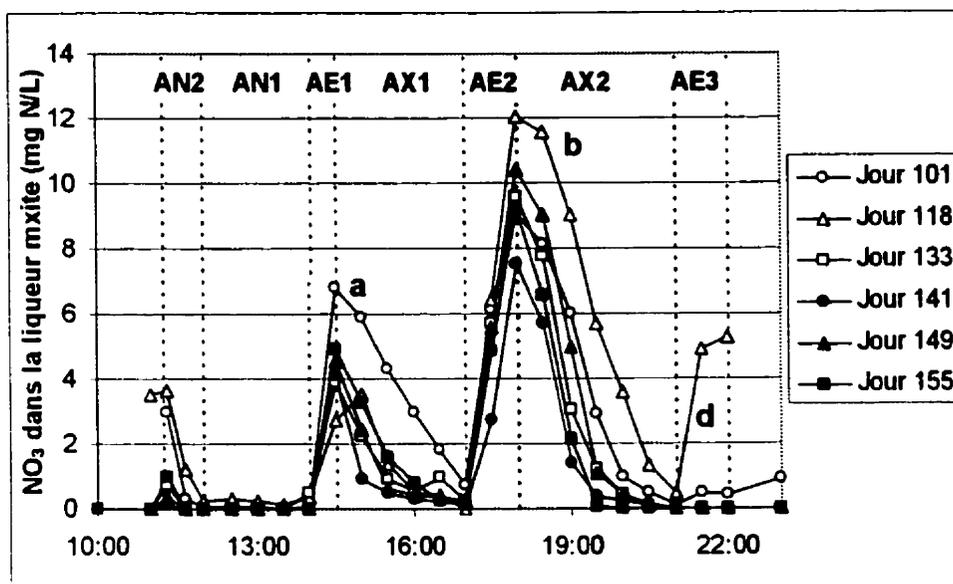


Figure 4-28 : Profils de nitrates dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase C)
 a (jour 101) : conversion directe de NO_3^- en N_2 ; b (jour 118) : retard dans la conversion de NO_3^- en NO_2^- ; d (jour 118) : reconversion de NO_2^- en NO_3^- .

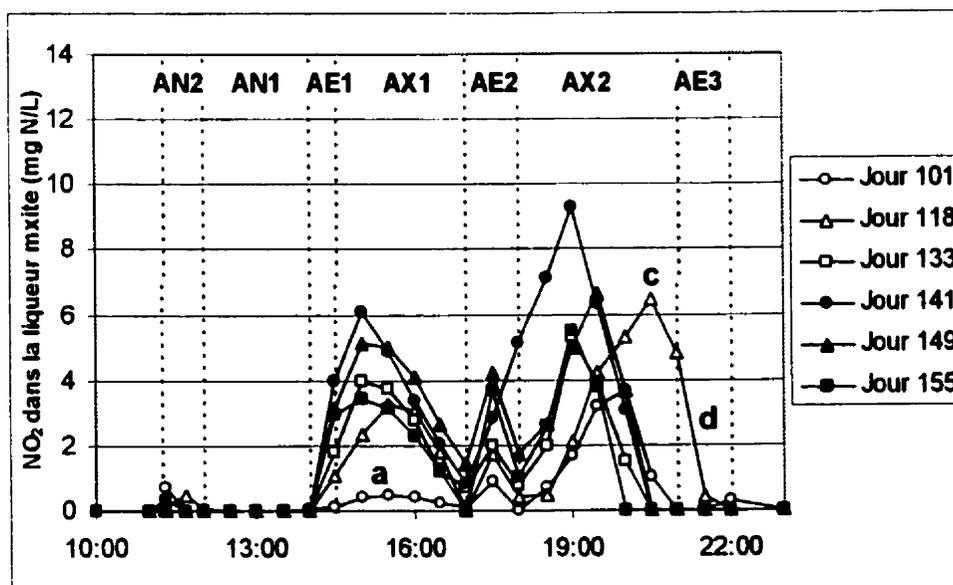


Figure 4-29 : Profils de nitrites dans la liqueur mixte pendant 1 cycle (phase C)
 a (jour 101) : conversion directe de NO_3^- en N_2 ; c (jour 118) : retard dans la conversion de NO_2^- en N_2 ; d (jour 118) : reconversion de NO_2^- en NO_3^- .

Cette similitude est particulièrement flagrante pour le profil de NO_3^- . Les seules courbes qui s'écartent des autres sont celles du jour 101 (a) et du jour 118 (b et d) (phase C1).

Pour le jour 101, la différence porte sur la phase AX1 (Figure 4-28, a et Figure 4-29, a), et on n'en remarquerait aucune si le profil $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ était représenté, car l'excès de nitrates est compensé par la quasi absence de nitrites. Il semble que la dénitrification pendant cette phase ait eu lieu en une seule étape ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) sans accumulation de NO_2^- , de sorte que par rapport aux autres profils, la concentration en NO_3^- est élevée (Figure 4-28, a) alors que celle en NO_2^- est faible (Figure 4-29, a). La cinétique globale n'est pas modifiée. La dénitrification se termine en même temps que pour les autres profils.

La différence constatée pour le profil du jour 118 est à relier au manque de substrat. Les taux de réaction ne semblent pas affectés mais on observe un retard de 30 minutes pour le début de la conversion des nitrates en nitrites (Figure 4-28, b), et un retard d'une heure pour le début de celle des nitrites en azote gazeux (Figure 4-29, c), si bien que la dénitrification n'est pas achevée au début de la phase aérée AE3 et que les nitrates produits pendant cette phase (Figure 4-28, d et Figure 4-29, d) sont présents dans l'effluent et au début de la dernière phase du cycle censée être anaérobie.

En revanche, suite à l'augmentation de la dose d'acétate ajoutée, tous les profils (jours 133, 141, 149 et 155) montrent qu'il ne reste plus ni nitrates ni nitrites dans la liqueur mixte du RBS 30 minutes voire 1 h avant le début de la phase AE3.

4.3.3.4. Enlèvement du phosphore

Effet du pH et de la charge de l'affluent

L'évolution des concentrations en polyphosphates de la liqueur mixte, en o-PO_4 et phosphore total dans l'effluent au cours de la phase C est représentée sur la Figure 4-26.

On distingue clairement une première phase lors de laquelle la concentration en

phosphore à l'effluent est relativement constante et fluctue autour de 9,5 mg P/L pour les o-PO_4 et 11 mg P/L pour le phosphore total. Cette première période correspond à un pH maximal de 8,0.

Comme la déphosphatation biologique était toujours absente du système à cette date, il a été décidé de mettre l'accent sur la précipitation chimique et d'augmenter le pH maximal afin d'obtenir un meilleur enlèvement. On observe alors une chute du niveau de phosphate qui tombe à 8 puis 7 mg P/L sous l'effet de l'augmentation du pH à 8,3. La concentration continue à baisser à partir du jour 137 (bien que le pH soit stable) car le RBS est alimenté avec un nouvel affluent dont la charge en phosphore est plus faible de 20% (39 au lieu de 50 mg P/L pour le phosphore total et 33 au lieu de 42 mg P/L pour o-PO_4). Le niveau de phosphore se stabilise à partir du jour 142, bien que la valeur maximale du pH ait été fixée à 8,6 la veille (afin de stimuler encore l'enlèvement chimique). Curieusement, l'augmentation de pH n'a pas induit de diminution significative de la concentration résiduelle en o-PO_4 comme il était escompté d'après les simulations et le modèle dynamique de précipitation du phosphore avec le calcium de Maurer et Boller (1999). La concentration finale de l'effluent se maintient autour de 4 mg P/L pour les orthophosphates et 5 mg P/L pour le phosphore total.

Analyse des profils sur un cycle : rôles du pH et de la déphosphatation biologique

La dernière mesure de polyphosphates, réalisée le jour 156, a permis de déceler pour la première fois la présence d'organismes déphosphatants. La concentration de polyphosphates mesurée (0,7 mg P/L) est extrêmement faible. Il est toutefois possible de relier à l'apparition des bactéries déphosphatantes certains aspects de l'évolution du phosphore soluble pendant un cycle. La Figure 4-30 compare les profils d'orthophosphate dans la liqueur mixte pendant 1 cycle à une semaine d'intervalle (les conditions d'opération du réacteur n'ayant pas changé entre-temps), le jour 149 (pas de poly-P) et le jour 155 (0,7 mg P/L de poly-P).

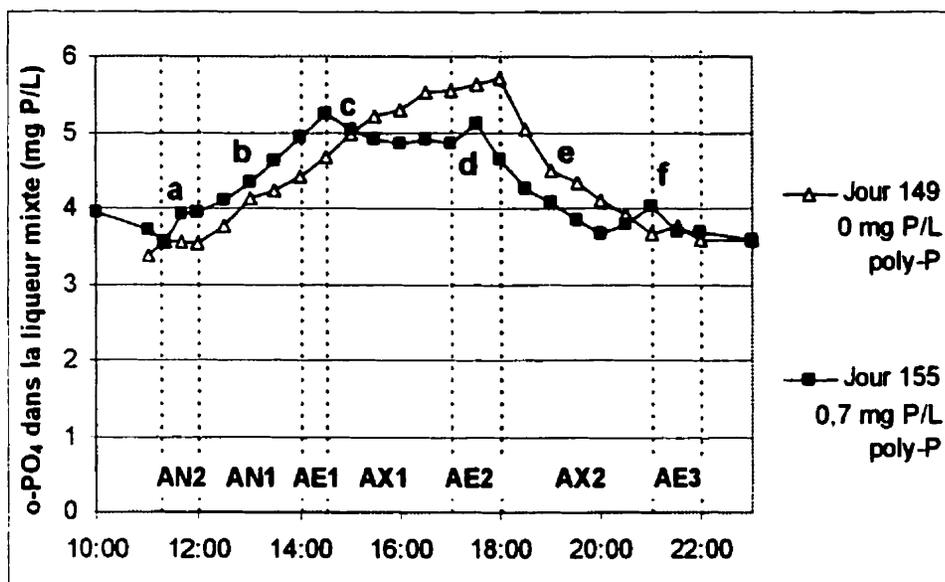


Figure 4-30 : Profil d'orthophosphate dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C), avec 0 (jour 149) et 0,7 (jour 155) mg P/L de poly-P. a (jour 155) : possible relargage anaérobie ; b (jours 149 et 155) : effet de l'alimentation ; c (jour 155) : augmentation du pH ; d (jour 155) : baisse du pH ; e (jours 149 et 155) : effet de la précipitation ; f (jour 155) : possibles relargage anaérobie et recaptage aérobie.

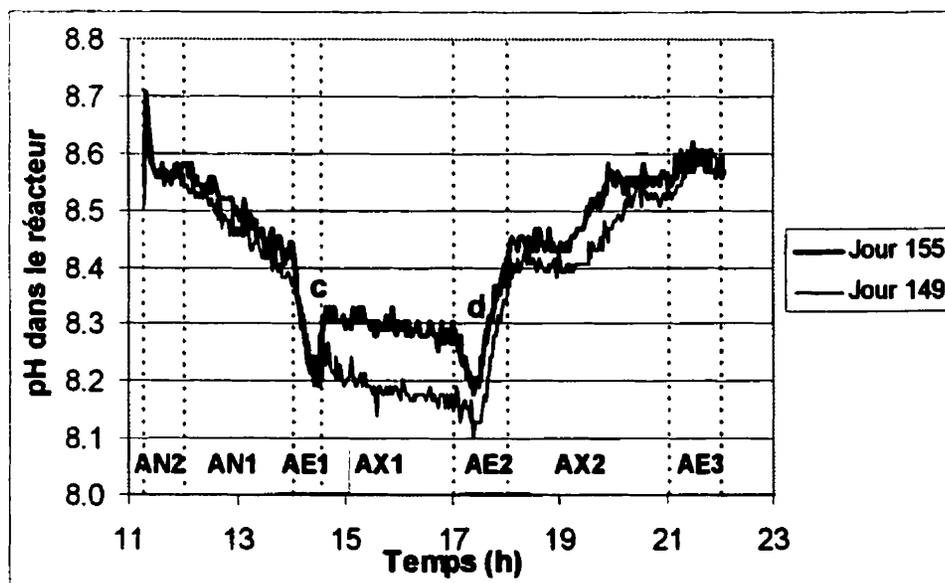


Figure 4-31 : Profils de pH pendant 1 cycle (phase C, jours 149 et 155). c (jour 155) : augmentation du pH après aération ; d (jour 155) : diminution du pH avec l'aération

La première différence entre les deux profils (Figure 4-30, a) est une légère augmentation du phosphate pour le suivi du jour 155 en fin de phase AN2, qui pourrait être l'effet d'un relargage anaérobie.

Les pentes des courbes pendant les phases AN1 et AE1 (Figure 4-30, b) sont semblables, ce qui suggère que cette croissance est principalement causée par l'entrée de phosphore avec l'affluent.

Les allures des deux courbes divergent ensuite avec la phase AX1 (Figure 4-30, c). Tandis que la même pente croissante se maintient le jour 149 (car l'alimentation se poursuit), le jour 155 on observe une baisse de la concentration en o-PO_4 . Il est peu probable que cette baisse soit due à l'assimilation de phosphate par les bactéries déphosphatantes en conditions anoxies, car elle aurait déjà été observée en conditions aérobies lors de la phase précédente. En revanche, la comparaison des profils de pH montre que le jour 155 le pH augmente brusquement après l'aération, ce qui n'est pas le cas le jour 149 (Figure 4-31, b). On peut ainsi expliquer la diminution des orthophosphates en début de phase AX1 le jour 155. De même la baisse du pH pendant la phase AE2, plus prononcée le jour 155 que le jour 149 (Figure 4-31, c), peut justifier la montée du niveau d' o-PO_4 pendant la phase aérée AE2 le jour 155 (Figure 4-30, d).

Pendant les deux tiers de la phase AX2, les pentes des deux courbes sont à nouveau semblables, de même que les profils de pH. Ceci suggère que les mécanismes d'enlèvement du phosphore sont alors essentiellement chimiques et affectent identiquement les deux profils (Figure 4-30, e).

Une nouvelle divergence (Figure 4-30, f) apparaît 1h avant la phase AE3, ce qui coïncide pour le jour 155 avec l'élimination des nitrates et nitrites et l'établissement de conditions anaérobies (Figure 4-28 et Figure 4-29). Le niveau de phosphate augmente alors jusqu'au début de l'aération, où il diminue, alors que le jour 149 il continue à décroître et se stabilise. Comme le profil de pH ne présente pas de caractéristique qui puisse expliquer ce phénomène (amplitude des variations très faible : 0,05 unité pH) et qu'il est très voisin

de celui du jour 149, on peut vraisemblablement attribuer ces deux tendances à la déphosphatation biologique (relargage anaérobie et recaptage aérobie)

Un autre argument pour relier cet effet à l'action d'organismes déphosphatants réside dans le fait que c'est la seule fois qu'une telle variation (augmentation à la fin de AX2 puis diminution lors de AE3) a été notée à ce moment du cycle, alors que les fluctuations du reste du profil (qui du reste peuvent être imputées au pH) ont déjà été observés en l'absence d'organismes déphosphatants.

Les profils d'o-PO₄ obtenus lors des suivis intensifs précédents (jours 101, 118, 133 et 141) sont regroupés dans la Figure 4-32. Les profils de pH pour les jours 101 et 118 sont illustrés par la Figure 4-33.

On remarque des diminutions marquées du niveau de phosphore coïncidant avec les 2 premières phases aérées pour les profils du jour 101 et du jour 118 (Figure 4-32, a et b), ce qui pourrait faire penser à la déphosphatation biologique, mais l'effet contraire est observé lors de la dernière phase aérée (Figure 4-32, c), ce qui est incompatible avec cette hypothèse. Du reste les profils de pH montrent une augmentation d'au moins 0,3 unité pH lors des phases AE1 et AE2 (Figure 4-33, a et b), ce qui explique parfaitement - sans recourir à la déphosphatation biologique - la diminution de la concentration en orthophosphate observée lors de ces mêmes phases pour les jours 101 et 118.

Nature du précipité de phosphore : calcul du rapport Ca/P

Comme l'alimentation ne contient ni fer ni aluminium et que les concentrations en magnésium sont les mêmes dans l'effluent et l'affluent, on peut écarter dans la précipitation du phosphore la part de struvite (MgNH₄PO₄), de vivianite (Fe₃(PO₄)₂), de strengite (FePO₄) et de variscite (AlPO₄). Le seul coagulant disponible en quantité suffisante avec lequel le phosphore soluble puisse réagir est le calcium. Le phosphore précipité est donc essentiellement un phosphate de calcium, dont les principales formes sont l'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH, le phosphate tricalcique Ca₃(PO₄)₂, le phosphate octacalcique Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·2H₂O, la monénite CaHPO₄ et la brushite CaHPO₄·2H₂O.

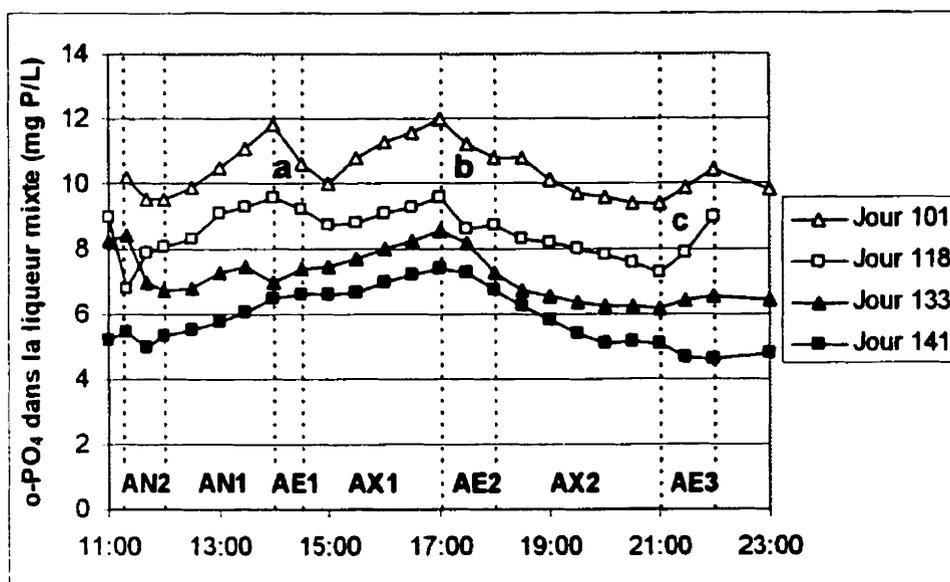


Figure 4-32 : Profils d' $o\text{-PO}_4$ dans la liqueur mixte du réacteur pendant 1 cycle (phase C, jours 101, 118, 133 et 141)
 a et b (jours 101 et 118) : diminution de $o\text{-PO}_4$ avec l'aération ;
 c (jours 101 et 118) : augmentation de $o\text{-PO}_4$ avec l'aération.

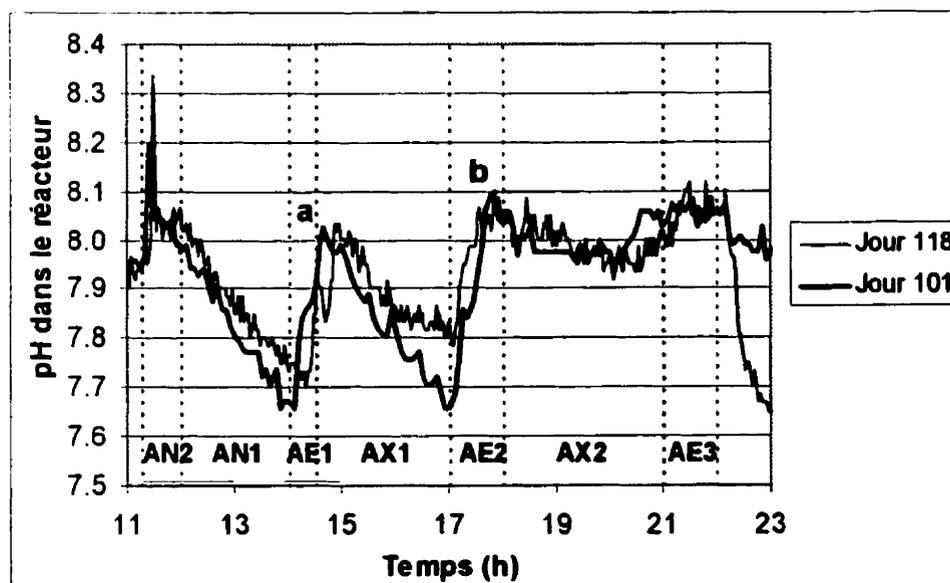


Figure 4-33 : Profils du pH dans le réacteur pendant 1 cycle (phase C, jours 101 et 118) ; a et b : augmentation du pH avec l'aération.

La forme thermodynamiquement la plus stable de phosphate de calcium est l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, dont la solubilité dans l'eau pure est extrêmement faible. Cependant il est clair que la concentration en orthophosphate dans la liqueur mixte du RBS n'est pas contrôlée par l'hydroxyapatite, car sinon le phosphore résiduel serait présent à l'état de trace seulement.

La cristallisation du phosphore inorganique dans les systèmes biologiques est un phénomène lent et d'autant plus complexe que certains ions, comme le magnésium et les pyrophosphates, stabilisent des formes amorphes de phosphate de calcium et peuvent inhiber complètement la formation d'hydroxyapatite (Arvin, 1983). Les précurseurs de l'hydroxyapatite qui se forment les premiers dans les eaux chargées en calcium, magnésium et phosphore sont généralement des composés comme le phosphate octacalcique et la brushite ou encore une forme amorphe de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ensuite ces composés sont convertis en espèces plus stables comme $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, CaHPO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Toutefois, alors que la formation de la première espèce est relativement rapide, la croissance des composés cristallins suivants est beaucoup plus lente et peut prendre de plusieurs mois à plusieurs années (Musvoto *et al.*, 2000).

Dans le modèle dynamique proposé par Maurer et Boller (1999) intégré à A3DX, la formation de l'hydroxyapatite est contrôlée par la cinétique de précipitation et dissolution du complexe $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$. Cependant ce modèle prédit un enlèvement du phosphore efficace à pH 8,6 qui ne concorde pas avec les résultats expérimentaux (voir 3.4). D'autre part, le Tableau 4-12 qui regroupe les conditions de formation de diverses espèces en fonction du pH et du rapport Mg/Ca indique que d'autres formes de phosphate de calcium sont susceptibles d'être présentes dans les conditions d'opération du RBS.

On est donc en droit de remettre en question l'idée que l'hydroxyapatite est le précipité final dans l'enlèvement chimique du phosphore et que le niveau de phosphate résiduel est contrôlé par la cinétique de formation de ce composé.

Il serait intéressant de déterminer la nature de l'espèce dominante de phosphate de calcium qui a précipité dans le RBS lors de la phase C, afin de mieux comprendre

pourquoi, en dépit du pH appliqué, le niveau d'o-PO₄ est resté élevé. Pour cela on cherche à calculer le rapport molaire Ca/P dans le précipité au moyen de bilans sur le calcium et le phosphore. Ce rapport varie de 1,00 à 1,67 pour les différentes espèces de phosphate de calcium.

Tableau 4-12 : Conditions de formation de quelques phosphates de calcium en fonction du pH et du rapport molaire Mg/Ca

Nom	Précipité Formule	pH				Conditions de formation
		5,5	6,5	7,5	8,5	
HAP	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH					Mg/Ca < 0,45 ⁴
Monétite	CaHPO ₄					
Brushite	CaHPO ₄ ·2H ₂ O					

¹ Maurer et Boller (1999) ; ² Carlsson *et al.* (1997) ; ³ Abbona *et al.* (1986, 1988) ;

⁴ Arvin (1983)

Le phosphore se répartit en phosphore précipité P_{préc}, phosphore organique P_{org} (en moyenne 0,020 mg P/mg MVES) et phosphore soluble P_{sol} (o-PO₄). La quantité de phosphore ayant précipité avec le calcium dans le procédé au cours d'un cycle est estimée par la quantité d'orthophosphate enlevée chimiquement Δ_{chim}o-PO₄ : on a observé plus haut que le calcium était le seul coagulant à prendre en considération et on suppose que le phosphore précipité contenu dans l'affluent ne se dissout pas. Le calcul est le suivant :

$$\Delta_{\text{chim o-PO}_4} = (M_{\text{o-PO}_4})_{\text{IN}} - (M_{\text{o-PO}_4})_{\text{OUT}} - \Delta_{\text{bio o-PO}_4} \quad (22)$$

avec Δ_{bio}o-PO₄ enlèvement du phosphore dû à la production de biomasse. On néglige le phosphore organique de l'effluent (concentration en MVES ≤ 10 mg/L). La situation est différente pour le phosphore organique apporté par l'affluent (P_{org, aff} · V_{aff}). En cas de lyse cellulaire c'est une source d'o-PO₄ et il faut alors l'ajouter au terme (M_{o-PO₄})_{IN}. Dans le cas contraire il faut le retrancher au terme Δ_{bio}o-PO₄ car P_{org, aff} contribue à P_{org, purge} sans qu'il y ait enlèvement de phosphore. Dans les deux cas, on obtient la même expression :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{chim o-PO}_4} = & V_{\text{aff}} \cdot \text{o-PO}_4_{\text{ aff}} - V_{\text{eff}} \cdot \text{o-PO}_4_{\text{ eff}} - V_{\text{purge}} \cdot \text{o-PO}_4_{\text{ purge}} - P_{\text{org, purge}} \cdot V_{\text{purge}} \\ & + V_{\text{aff}} \cdot P_{\text{org, aff}} \end{aligned} \quad (23)$$

Un bilan similaire sur le calcium permet de calculer la quantité de calcium soluble

ΔCa ayant précipité au cours d'un cycle :

$$\Delta\text{Ca} = V_{\text{aff}} \cdot \text{Ca}_{\text{aff}} + Q_{\text{Ca}} \text{ ajoutée} - V_{\text{eff}} \cdot \text{Ca}_{\text{eff}} - V_{\text{purge}} \cdot \text{Ca}_{\text{purge}} \quad (24)$$

Le calcium est susceptible de réagir non seulement avec le phosphore mais aussi avec CO_3^{2-} pour donner CaCO_3 . Un dépôt de carbonate de calcium observé sur les parois du réacteur à l'issue de l'expérimentation prouve que le calcium a effectivement précipité avec CO_3^{2-} , mais on ne dispose pas de mesures expérimentales permettant de déterminer la concentration en carbonate de calcium dans la liqueur mixte du RBS. Par conséquent, le rapport Ca/P dans le précipité de phosphate de calcium est probablement surestimé par l'approximation $\Delta\text{Ca} / \Delta_{\text{chimO-PO}_4}$. Le calcul n'est cependant pas dénué d'intérêt.

Le rapport molaire Ca/P a été calculé pour 3 périodes de la phase C : affluent δ et pH maximal 8,0 (jours 95 à 130), affluent δ et pH maximal 8,3 (jours 131 à 136) et affluent ε et pH maximal 8,6 (jours 142 à 156).

Les volumes d'affluent (3,8 L) et de purge (0,5 L) sont constants, ainsi que la quantité de calcium ajoutée par cycle (190 mg Ca). Comme la purge des boues est effectuée juste avant l'étape de décantation et d'évacuation du surnageant, les fractions solubles de la purge et de l'effluent sont considérées semblables, donc on utilise les mêmes concentrations en Ca^{2+} et o-PO_4 pour l'effluent et la purge. Le calcul de Ca/P figure dans le Tableau 4-13.

Tableau 4-13 : Calcul du rapport Ca/P dans le précipité (phase C)

Période	Aff.	pH max	V_{eff} L	$MVES_{\text{purge}}$ mg/L	ΔCa mg Ca	$\Delta_{\text{chimO-PO}_4}$ mg P	Ca/P mol/mol
95-130	δ	8,0	3,55	1900	170	111	1,19
131-136	δ	8,3	3,65	1800	187	122	1,19
142-156	ε	8,6	3,60	1500	134	98	1,05
Précipité d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$							1,67 *
Précipité de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$							1,50 *
Précipité de monétite CaHPO_4 ou brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							1,00 *

* Rapport théorique

Les rapports Ca/P ainsi calculés sont compris entre 1,05 et 1,19. Il est donc clairement démontré que le précipité de phosphate de calcium obtenu ne peut être de

l'hydroxyapatite car le rapport molaire caractéristique de HAP est 1,67, ce qui est nettement trop élevé. L'approximation due à la précipitation de CaCO_3 non prise en compte ne peut que surévaluer le rapport calculé par rapport à la valeur réelle et ne modifie donc en rien cette conclusion.

La valeur 1,05 obtenue à pH maximal 8,6 est très proche du rapport théorique minimal de 1,00 caractéristique de la monétite (CaHPO_4) et de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il s'agit donc des deux seules formes susceptibles d'avoir précipité en forte quantité. En outre il est établi que la brushite ne précipite qu'à des pH inférieurs à 7 (Abbona *et al.*, 1986; 1988). Ce calcul suggère donc que le précipité formé lorsque le RBS est opéré avec un pH maximal de 8,6 est majoritairement la monétite CaHPO_4 . La différence entre le rapport molaire théorique Ca/P de 1,00 et la valeur calculée (1,05) est probablement due à la précipitation d'une partie du calcium avec HCO_3^{2-} .

A pH inférieur, il n'est pas possible de se prononcer. Les rapports Ca/P de 1,19 pourraient résulter d'un mélange de CaHPO_4 et de Ca_3PO_4 . Les données recueillies dans le cadre de cette étude ne permettent pas d'identifier précisément les composés formés.

La prédominance de la monétite à pH moyen 8,4 n'est pas un résultat totalement inattendu. Une étude portant sur la précipitation du phosphore avec le calcium dans des systèmes de boues activées (Carlsson *et al.*, 1997) avance également que le composé dominant à pH 8,5 est CaHPO_4 alors que ce serait $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à pH 7. De plus ces travaux ont permis d'établir que les concentrations en orthophosphate et calcium à pH 8,5 correspondent à la courbe de saturation de CaHPO_4 .

Les concentrations obtenues en calcium et phosphate ont donc été comparées au produit de solubilité de CaHPO_4 . On constate en effet que lorsque le pH du RBS est 8,6 les niveaux de phosphate (4 mg P/L soit 0,129 mmol/L) et de calcium (60 mg P/L soit 1,5 mmol/L) dans la liqueur mixte sont relativement proches du produit de solubilité de CaHPO_4 qui vaut $10^{-6.6}$ à 25°C (Stumm et Morgan, 1981) :

$$-\log ([\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]) = 6,7$$

Un dernier calcul a été effectué pour tester la cohérence de l'hypothèse de la

prédominance de CaHPO_4 relativement aux matières en suspension dans la liqueur mixte.

La concentration de CaHPO_4 dans la liqueur mixte (pH maximal 8,6) a été évaluée à partir de la concentration de phosphore précipité en appliquant le facteur de conversion correspondant (4,39 mg CaHPO_4 /mg P). Le phosphore précipité se calcule en considérant que le phosphore total se répartit en 3 fractions : P précipité, P organique (approximé par 2% des matières volatiles en suspension) et o-PO_4 .

$$\text{P préc.} = \text{P total} - 0,020 \cdot \text{MVES} - \text{o-PO}_4 \quad (25)$$

$$\text{Donc P préc.} = 275 - 0,02 \cdot 1500 - 4 = 241 \text{ mg P/L et } \text{CaHPO}_4 = 1058 \text{ mg/L.}$$

On peut également estimer la part de CaCO_3 dans les matières inertes en faisant l'hypothèse que sur les 134 mg Ca enlevés par cycle, la quantité qui ne réagit pas avec les 98 mg P pour former CaHPO_4 précipite sous forme de CaCO_3 . Cela correspond à 7 mg Ca par cycle, donc à 14 mg Ca/L dans la purge. Ainsi on obtient pour le carbonate de calcium une concentration dans la liqueur mixte de 35 mg CaCO_3 /L.

Le fractionnement des matières en suspension dans la liqueur mixte du réacteur pour la phase C (affluent ϵ , pH maximal 8,6) est représenté sur la Figure 4-34.

Les matières en suspension dans la liqueur mixte (affluent ϵ et pH maximal 8,6) s'élèvent en moyenne à 3000 mg/L, dont 1500 mg/L d'inertes. Les 1058 mg/L de CaHPO_4 représentent donc 35% des matières en suspension dans la liqueur mixte. On estime les matières inertes contenues dans la biomasse à 20% des MVES, soit 10% des matières totales. Les 35 mg/L de carbonate de calcium en représentent 1,2%. Enfin l'affluent contient 10 mg/L de matières inertes, ce qui avec un facteur de concentration TRB/TRH de 8, donne 80 mg/L, soit 2,7%. Le fractionnement des matières en suspension est donc complété à 98,9%. La précipitation du phosphore avec le calcium sous forme de CaHPO_4 cadre donc très bien avec la production de matières inertes observées dans le réacteur.

Ainsi la prédominance de CaHPO_4 comme précipité de phosphate de calcium lorsque le RBS est opéré à pH maximal 8,6 est l'hypothèse la plus cohérente avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne le rapport Ca/P, et de plus elle s'accorde bien

avec la concentration atteinte en o-PO_4 dans l'effluent et avec les concentrations obtenues pour les matières en suspension dans la liqueur mixte.

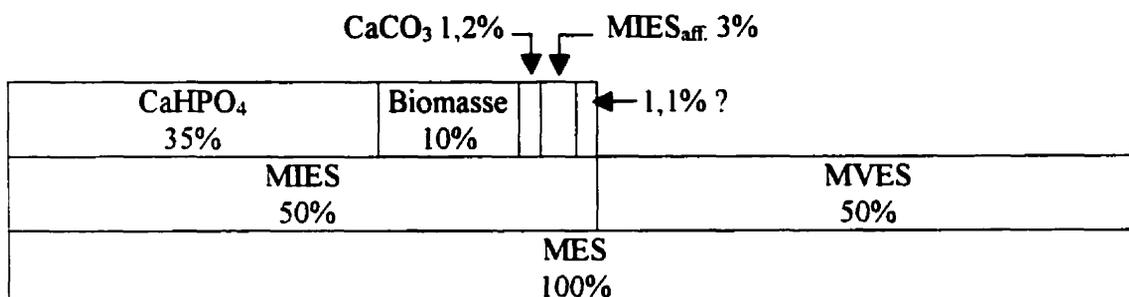


Figure 4-34 : Fractionnement des matières en suspension dans la liqueur mixte du RBS (phase C, affluent ϵ , pH maximal 8,6).

Elle peut s'expliquer par la présence de certains ions qui stabilisent CaHPO₄ et ralentissent la cristallisation de l'hydroxyapatite, qui n'a donc pas le temps de se former pendant le séjour des boues dans le RBS. L'ajout de magnésium en particulier a pu jouer un rôle crucial dans ce phénomène car à la fin de la phase C le rapport molaire Ca/Mg est de l'ordre de 1,2 alors que l'inhibition de la formation de l'hydroxyapatite se produit à partir d'un rapport Mg/Ca de 0,45 (Arvin, 1983).

A pH moyens 7,9 et 8,2 (rapport Ca/P de 1,3) on peut supposer que le phosphate de calcium est un mélange comprenant CaHPO₄ (rapport Ca/P de 1,0) et Ca₃(PO₄)₂ (rapport Ca/P de 1,5) qui serait l'espèce dominante à pH 7 d'après Carlsson *et al.* (1997).

4.3.3.5. Bilans

Les bilans sur le phosphore ferment à plus de 96%, ce qui indique qu'un régime quasi-stationnaire se maintient pendant toute la phase C pour cet élément, en dépit des variations du pH et de la charge de l'affluent. Ceci prouve de surcroît que le système est bien caractérisé en ce qui concerne le phosphore et renforce donc la validité du calcul du rapport Ca/P de la section précédente.

Les bilans sur la DCO (à nouveau peu nombreux en raison de difficultés liées aux sondes à oxygène dissous) ferment très bien (entre 94% et 106%) jusqu'aux 4 derniers

jours d'expérimentation, où brusquement le bilan tombe à 71,6%, 79% et 75% (cette variation est due à une réduction de la consommation d'oxygène). Ce passage en régime transitoire pourrait être dû aux conditions de pH trop élevées qui affecteraient la biomasse.

4.4. Comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle A3DX

Le fonctionnement du RBS pendant la phase C a été simulé pour 3 modes d'opération:

- Affluent δ , phase C1 (180 mg DCO/L aff.), pH moyen 7,9 : jours 95 à 126
- Affluent δ , phase C2 (360 mg DCO/L aff.), pH moyen 8,2 : jours 131 à 136
- Affluent ε , phase C2 (360 mg DCO/L aff.), pH moyen 8,4 : jours 142 à 156

La cyclologie simulée est exactement la cyclologie C décrite par le Tableau 4-9. La caractérisation complète des affluents δ et ε figure en annexe A.2. Quelques modifications ont été apportées au modèle A3DX pour prendre en compte l'influence de la température (notamment sur les taux de nitrification et dénitrification), ce qui avait été négligé dans les simulations préliminaires.

Le taux spécifique maximal de croissance pour les organismes nitrifiants, μ_{NIT} , a été augmenté de 1,0 à 1,8 j^{-1} (Henze *et al.*, 1995b ; WEF, 1997). Le taux spécifique maximal de croissance des hétérotrophes, μ_{HET} , a également été augmenté de 2 à 4 j^{-1} (on a appliqué pour la dépendance en température la formule :

$$r_T = r_{20} \exp[\theta (T - 20)] \quad (26)$$

avec $r_{20} = 2 \text{ g DCO/g DCO/d}$ et le même paramètre $\theta = 0,069$ entre 10°C et 20°C qu'entre 20°C et 30°C).

Le Tableau 4-14 compare les résultats obtenus par simulation aux données expérimentales.

Les concentrations simulées correspondent à l'état permanent (au moins 60 jours de

simulation) mais il n'est pas assuré que les résultats expérimentaux soient représentatifs du régime stationnaire en raison de la brièveté de la période d'expérimentation. La comparaison n'est cependant pas dénuée d'intérêt et permet d'estimer la pertinence du modèle quant aux 3 phénomènes principaux impliqués dans le procédé : présence ou absence de déphosphatation biologique, degré d'enlèvement de l'azote et efficacité de la déphosphatation chimique.

Tableau 4-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et simulés (phase C)

Cyclologie et affluent		C1 δ		C2 δ		C2 ε	
		Réel	Sim	Réel	Sim	Réel	Sim
MES purge	mg/L	3550	2900	3550	3220	3000	2555
MVES purge	mg/L	1850	1200	1850	1550	1500	1210
NH ₄ ⁺ eff.	mg N/L	0	0	0	0	0	0
NO ₃ ⁻ eff.	mg N/L	3	6,3	0	0,5	0	4,4
o-PO ₄ eff.	mg P/L	9,5	8,6	7	0	4	0,7
Poly-P purge	mg P/L	0	0	0	61	0,7	10
Ca eff.	mg/L	80	50	74	49	60	31

En ce qui concerne la déphosphatation biologique (présence ou non dans le système), l'accord est satisfaisant. Le modèle ne prévoit pas de croissance des bactéries déphosphatantes pour la phase C1 (affluent δ et ajout de 180 mg DCO/L aff.) et effectivement on n'observe rien de tel. L'effet de l'augmentation de la dose de substrat sur la déphosphatation biologique (affluent δ , phase C2) n'a pu être constaté expérimentalement car l'affluent a changé au bout de 10 jours. On ignore donc si la croissance prévue par le modèle se serait concrétisée. Enfin on observe les premières manifestations de déphosphatation biologique avec l'affluent ε en phase C2 (la durée expérimentale de la phase C2 ε - inférieure au TRB - n'a pas été suffisante pour atteindre le régime permanent et permettre le plein développement de la biomasse), ce qui va dans le même sens que les prédictions du modèle qui annoncent une croissance limitée de biomasse déphosphatante. Le modèle A3DX semble donc évaluer correctement la demande en substrat nécessaire à la croissance des bactéries déphosphatantes.

L'enlèvement de l'azote s'avère plus efficace en réalité que d'après les simulations. Toutefois les prédictions s'éloignent assez peu des résultats expérimentaux à la fois pour la

quantité de nitrates dans l'effluent et pour l'évolution des nitrates et de l'ammoniaque dans la liqueur mixte du réacteur au cours d'un cycle, ainsi que le montrent les Figure 4-35, Figure 4-36, Figure 4-37 et Figure 4-38. La divergence la plus importante concerne la phase C2 avec l'affluent ϵ (Figure 4-38, a et b) : le taux réel de dénitrification est plus élevé que celui prédit par le modèle, surtout en phase AX2 (a), de sorte que l'effluent réel est exempt de nitrates, alors que l'effluent simulé en contient 5 mg N/L (b).

Cependant, comme aucun paramètre n'a été ajusté par rapport aux valeurs par défaut (mis à part l'influence de la température sur les taux de croissance spécifiques, estimée de façon théorique), la modélisation de la nitrification et de la dénitrification par A3DX est considérée globalement satisfaisante. Une meilleure concordance pourrait être obtenue si le modèle était calibré.

Le dernier point à évaluer concerne la précipitation chimique du phosphore avec le calcium. Il a déjà été établi dans le paragraphe 4.3.3.4 par bilans sur Ca et P que le précipité de phosphate de calcium ne pouvait être de l'hydroxyapatite, alors qu'il s'agit du composé final dans le modèle A3DX. On ne s'attend donc pas à ce que les résultats expérimentaux et simulés coïncident.

Pour l'effluent δ en phase C1, la simulation concorde assez bien avec l'expérience en ce qui concerne le niveau d'o-PO₄ résiduel dans l'effluent (8,6 au lieu de 9,5 mg P/L) et même en ce qui concerne le profil sur un cycle (Figure 4-39) : certes le profil simulé montre seulement deux tendances de 6 h chacune (une augmentation de la concentration en o-PO₄ due à l'entrée de l'affluent et une diminution due à la précipitation), alors que le profil réel accuse des variations plus marquées causées par les fluctuations du pH avec l'aération et avec l'ajout de chaux en début de phase AN2, mais cet écart s'explique par le fait que le modèle prend en compte un pH moyen et ne simule pas les variations de pH au cours d'un cycle. Cette différence de profils ne constitue donc pas une preuve de l'échec du modèle.

En revanche on réalise que le modèle est incorrect si on compare les concentrations réelles et simulées en calcium (80 au lieu de 50 mg Ca/L).

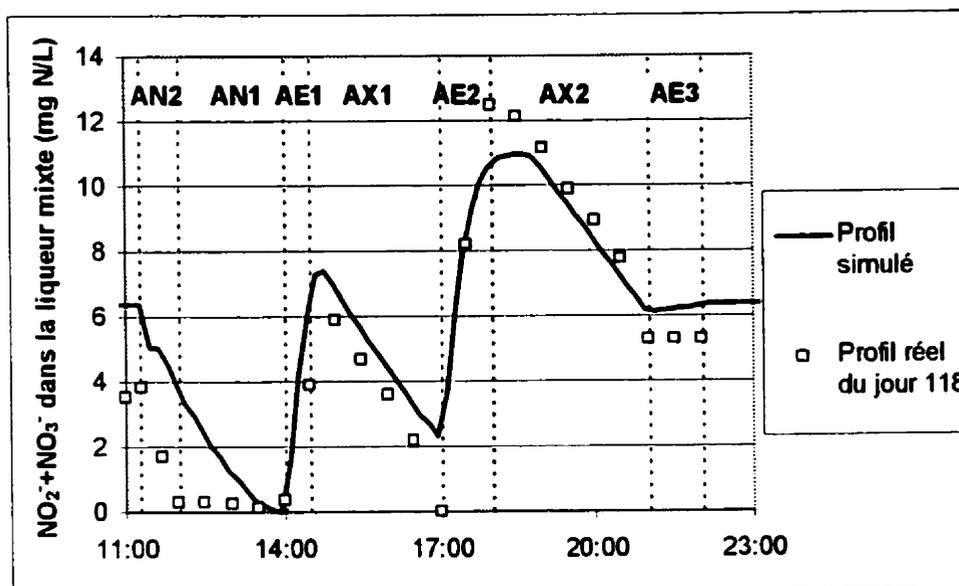


Figure 4-35: Profils réel et simulé de $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C1, affluent δ)

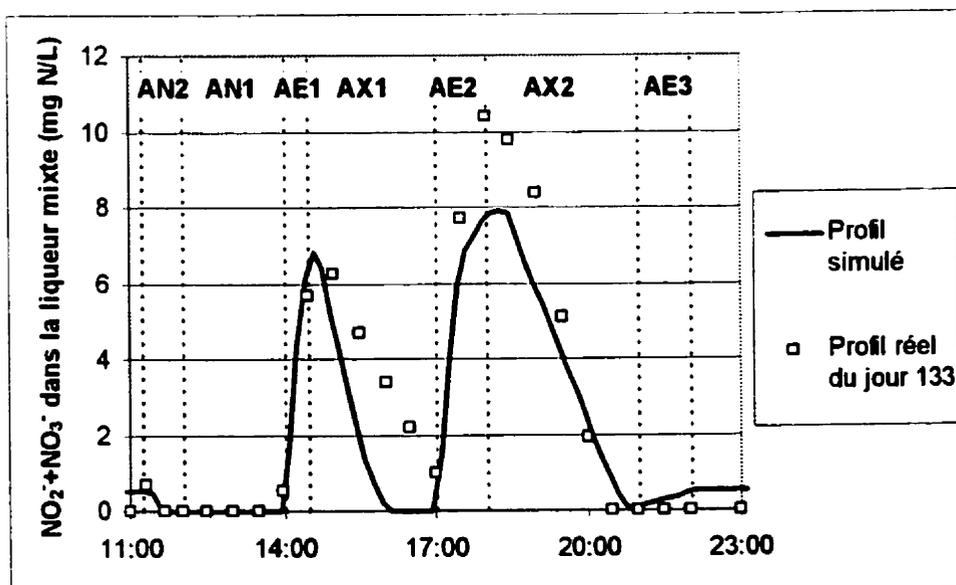


Figure 4-36: Profils réel et simulé de $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent δ)

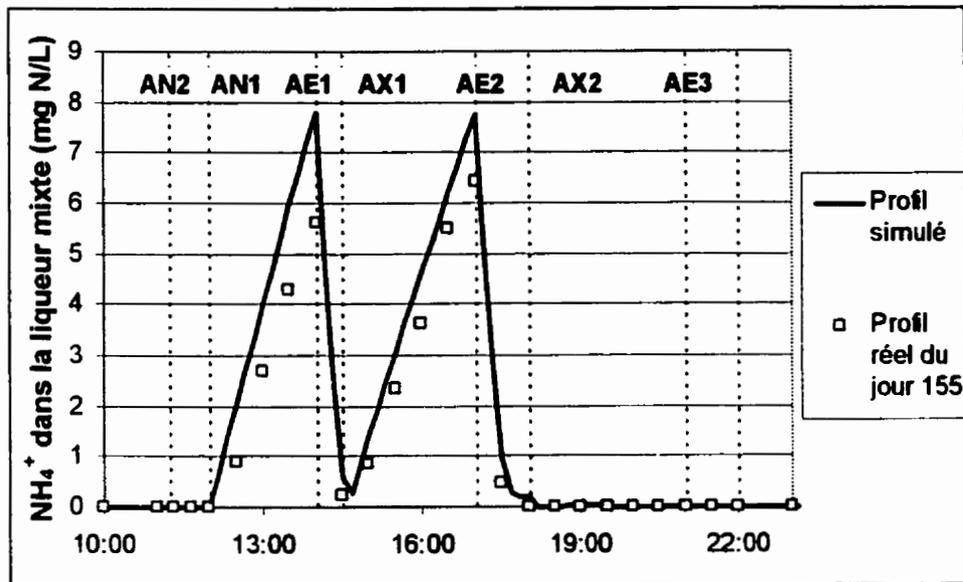


Figure 4-37: Profils réel et simulé de NH_4^+ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent ϵ)

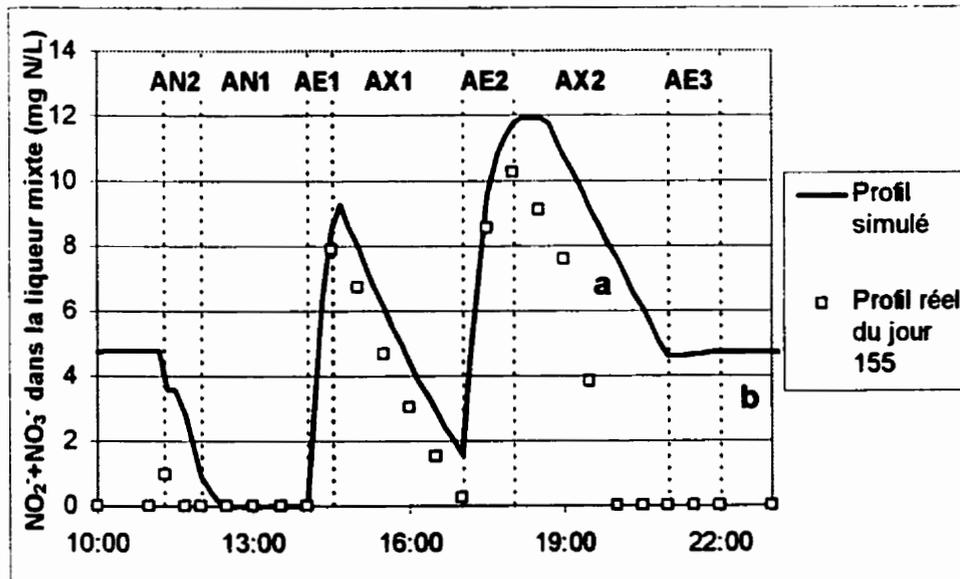


Figure 4-38: Profils réel et simulé de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ dans la liqueur mixte du RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent ϵ)
 a : écart entre les taux de dénitrification simulé et réel ; b : écart entre les concentrations simulée et réelle de nitrates dans l'effluent.

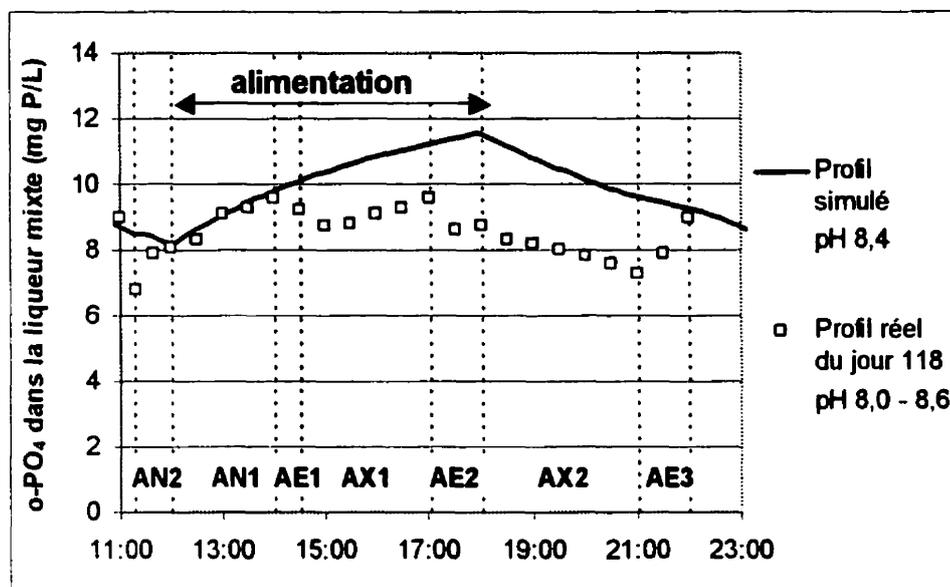


Figure 4-39: Profils réel et simulé de la concentration en $o\text{-PO}_4$ dans le RBS pendant 1 cycle (phase C1, affluent δ).

Il est impossible de comparer la précipitation chimique réelle et simulée en phase C2 (affluents δ et ε) d'après les simulations précédemment effectuées car la déphosphatation biologique domine les effets chimiques. Le procédé a donc été simulé en excluant la composante biologique de la dénitrification (concentration initiale en bactéries déphosphatantes nulle) pour les affluents δ et ε en phase C2 (pH moyens respectifs de 8,2 et 8,4). Les résultats figurent dans le Tableau 4-15. Les profils réel et simulé (sans bio-P) de la concentration en $o\text{-PO}_4$ dans la liqueur mixte pour la phase C2 et l'affluent ε sont représentés sur la Figure 4-40. Le régime permanent n'a certes pas été atteint lors de la phase expérimentale, mais les simulations prédisent qu'il s'établit rapidement, si bien que la comparaison est néanmoins fondée.

Tableau 4-15 : Précipitation chimique : résultats simulés et expérimentaux

Aff.	pH	Résultats expérimentaux			Simulations			
		$o\text{-PO}_4$ mg P/L	Ca^{2+} mg Ca/L	MIES mg/L	$o\text{-PO}_4$ mg P/L	Ca^{2+} mg Ca/L	HAP mg/L	HDP mg/L
δ	7,9	9,5	80	1700	8,6	50	1365	155
δ	8,2	7,0	74	1500	7,0	45	1380	225
ε	8,4	4,0	60	1500	1,9	30	1295	10

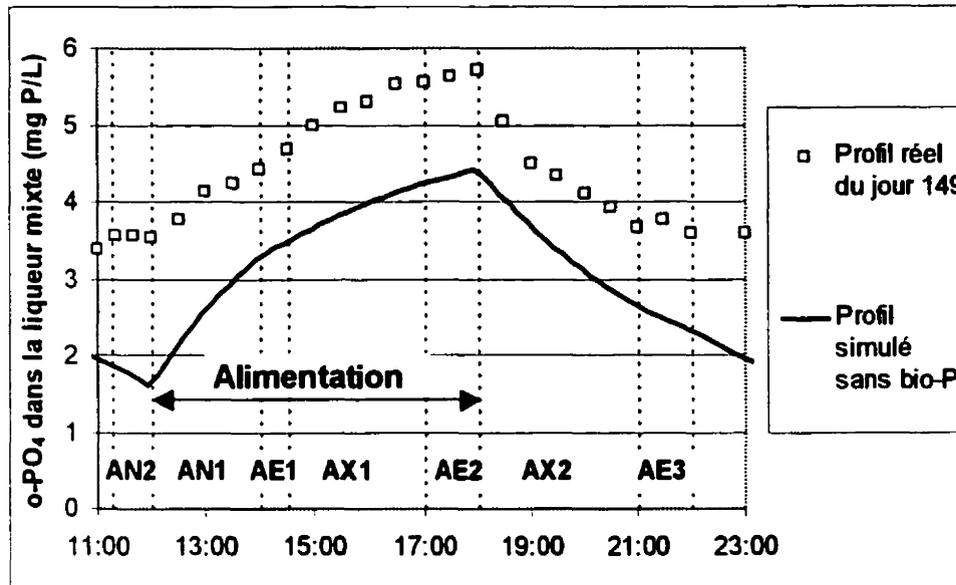


Figure 4-40 : Profils réel et simulé (sans bio-P) de la concentration en $o\text{-PO}_4$ dans le RBS pendant 1 cycle (phase C2, affluent ϵ)

On constate que l'enlèvement chimique du phosphore prédit par le modèle A3DX est surestimé par rapport à la réalité, surtout à pH 8,4. La concordance observée à pH 8,2 entre les concentrations simulée et réelle en $o\text{-PO}_4$ dans l'effluent a peu de signification car les conditions expérimentales n'ont été maintenues que quelques jours et il s'agit vraisemblablement d'une heureuse coïncidence plutôt que d'un argument valable en faveur de la justesse du modèle. Par ailleurs on sait que le précipité final n'est pas de l'hydroxyapatite, ce qui se traduit ici par un écart important (de 30 à 50%) quant aux concentrations en calcium dans l'effluent, quel que soit le pH d'opération.

La Figure 4-40 regroupe les profils réel et simulé de l'évolution de la concentration en $o\text{-PO}_4$ dans la liqueur mixte au cours d'un cycle (phase C2, affluent ϵ). On a choisi pour le profil réel un cycle au cours duquel le pH a peu varié en dépit de l'aération (valeur moyenne de 8,4) afin de se rapprocher des conditions de simulation (pH constant 8,4). On constate que les profils sont nettement décalés (environ 1,5 mg P/L) mais ont des pentes très proches, ce qui suggère que la cinétique de précipitation réelle est assez bien représentée par le modèle. L'écart sur le niveau résiduel de phosphates dans l'effluent

montre néanmoins que cette similitude des pentes n'est pas suffisante pour assurer la validité du modèle, qui de toute façon est fondamentalement erroné quant à l'espèce précipitée.

Le modèle de précipitation du phosphore avec le calcium utilisé dans A3DX (travaux de Maurer et Boller, 1999) est donc inadapté dans le cas de l'affluent d'Agropur traité par le procédé combiné. Trois facteurs peuvent plausiblement expliquer que ce modèle soit pris en défaut :

- l'incertitude quant aux valeurs des paramètres cinétiques du modèle, estimés par Maurer et Boller à partir de résultats expérimentaux sur des boues et une eau usée spécifiques,
- le pH trop élevé (modèle établi pour des pH variant de 7,0 à 7,8),
- la présence d'ions magnésium dont l'influence n'est pas prise en compte alors qu'on sait qu'elle affecte la précipitation des phosphates de calcium et pourrait être responsable de la prédominance de CaHPO_4 au lieu de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$: la cristallisation de l'hydroxyapatite est inhibée par un rapport molaire Mg/Ca supérieur à 0,45 (Arvin, 1983).

4.5. Synthèse

Au vu des résultats obtenus, l'objectif principal de cette étude - 1 mg P/L dans l'effluent du RBS opéré selon le procédé combiné - n'a pas été atteint. Le principe même du procédé combiné a été mis en échec, puisque la composante biologique de la déphosphatation a fait défaut et que l'enlèvement du phosphore a été essentiellement réalisé par des mécanismes chimiques. L'objectif secondaire de dénitrification totale a été satisfait, et a finalement permis l'apparition d'une biomasse déphosphatante, mais très lentement et en quantité extrêmement faible. Un autre objectif secondaire, la validation du modèle A3DX, s'est révélé irréalisable en l'absence de déphosphatation biologique.

Il importe de cerner les raisons de cet insuccès, et ce à deux niveaux :

- absence de déphosphatation biologique
- écart entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle A3DX

afin d'évaluer si le procédé combiné est en mesure de traiter efficacement l'effluent d'Agropur (et avec quels ajustements), ou s'il faut considérer une alternative pour l'enlèvement du phosphore.

4.5.1. Absence de déphosphatation biologique : rôle décisif du substrat

Le manque de substrat en conditions anaérobies est la principale cause à incriminer pour expliquer l'absence de déphosphatation biologique lors de la phase expérimentale de cette étude.

Le Tableau 4-16 compare, pour les divers affluents et cyclologies, le rapport TKN/DCO, l'efficacité de la dénitrification (évaluée approximativement par la concentration effluente en NO_3^- divisée par la concentration affluente en NH_4^+), la quantité d'acétate ajoutée en conditions anaérobies et la concentration en polyphosphates dans la liqueur mixte du RBS. Le paramètre choisi pour évaluer la charge azotée de l'affluent est l'azote total Kjeldahl car l'affluent ne contient pas ni nitrate ni nitrite.

Le manque de substrat affecte tous les groupes microbiens hétérotrophes, mais il se fait tout particulièrement sentir pour les organismes déphosphatants car ceux-ci ne peuvent stocker la matière organique nécessaire à leur croissance qu'en conditions anaérobies. Or l'existence de conditions anaérobies dans le RBS repose sur le processus de dénitrification, également subordonné à la présence d'une source de carbone en quantité suffisante. C'est pourquoi le rapport TKN/DCO constitue un bon indicateur de la faisabilité de la déphosphatation biologique. Le rapport maximal rapporté par Ekama *et al.* (1984) pour l'enlèvement biologique du phosphore par divers procédés est de 0,14 mg N/mg DCO (procédé UCT modifié).

Tableau 4-16: Influence de la quantité de substrat sur la dénitrification et la déphosphatation lors des diverses phases d'opération du procédé

Période	Affluent et cyclologie	TKN/DCO*	NO ₃ ⁻ eff. / TKN aff.	Ac ajouté en phase AN	Poly-P
d - d		mg N/mg DCO	%	mg DCO/L	mg P/L
-	α, A (sim)	0,10	0	10	48
1-44	β, A	0,22	62	0	0
45-59	γ, B1	0,17	31	0	0
60-67	γ, B2	0,17	15	0	0
95-126	δ, C1	0,16	3	12	0
127-136	δ, C2	0,12	0	24	0
137-156	ε, C2	0,15	0	24	0,7

* DCO de l'affluent + Ac ajouté

Un manque de substrat affecte donc indirectement la biomasse déphosphatante en inhibant la dénitrification. C'est ce qui a été observé lors de la phase A : par rapport à l'affluent simulé α, le substrat disponible pour traiter l'affluent β diminue de moitié alors que la charge en azote augmente. Le rapport TKN/DCO est plus que doublé : la dénitrification est incomplète et les organismes déphosphatants ne peuvent se développer car les conditions ne sont jamais anaérobies.

Lors de la phase B, le dosage de substrat augmente, le rapport TKN/DCO tombe à 0,17 et la concentration en nitrates dans l'effluent diminue en conséquence. L'impact du mode d'injection de l'acétate se fait également sentir, car le niveau de NO₃⁻ dans l'effluent baisse lorsqu'il est ajouté non plus en une seule fois (B1), mais de façon continue pendant toute la phase non aérée (B2). La dénitrification est même totale en fin de phase AX1 pour la cyclologie B2, ce qui crée des conditions anaérobies et autorise la croissance des organismes déphosphatants. Cependant ces conditions favorables ne se sont maintenues que quelques jours (défloculation en phase B3) et on ignore donc si le rapport TKN/DCO de 0,17 aurait permis le développement de la déphosphatation biologique.

Lors de la phase C, le problème du manque de substrat pour la dénitrification est résolu. Pendant la phase C1 (affluent δ) la dénitrification est presque totale, et le devient définitivement lorsqu'on augmente la dose ajoutée (C2). Ceci permet d'évaluer

approximativement la quantité de DCO nécessaire pour éliminer l'azote : 6,25 mg DCO/mg N, soit 0,16 mg N par mg DCO. Ce rapport concorde avec l'inhibition plus ou moins marquée de la dénitrification en phase A (rapport de 0,22) et phase B (rapport de 0,17) et avec la dénitrification totale en phase C2 (rapport de 0,12 et 0,15). Ce rapport est également cohérent avec les valeurs citées dans la littérature. Henze *et al.* (1995b) reportent pour le rapport C/N une valeur optimale de 3,1 à 3,7 mg DCO/mg N avec l'acétate comme substrat, et de 4 à 5 mg DCO/mg N avec la matière organique contenue dans les eaux usées.

La présence de bactéries déphosphatantes commence à se manifester à la fin de la phase C2 (affluent ϵ), deux mois après que des conditions anaérobies soient assurées à chaque cycle (cela a toujours été le cas en phase C, même s'il restait des nitrates dans l'effluent). On peut attribuer ce phénomène au temps de latence nécessaire à la croissance, particulièrement lente en raison du peu de substrat disponible. Un autre élément pourrait être impliqué : la quantité d'acétate ajoutée en phase anaérobie, qui est doublée en phase C2 par rapport à la phase C1, ce qui rend les conditions d'opération du RBS en phase C2 plus favorables aux bactéries déphosphatantes qu'en phase C1.

L'expérimentation n'a pas été poursuivie et on ignore donc jusqu'à quel niveau la biomasse déphosphatante aurait été susceptible de croître. Il est fort douteux que la dose de substrat disponible en phase C2 avec l'affluent ϵ (rapport TKN/DCO de 0,15) suffise à assurer un développement des organismes déphosphatants permettant le respect de la norme de 1 mgP/L. Il faudrait pour cela une concentration en polyphosphates au moins 5 fois supérieure, alors qu'il y a juste assez de substrat pour assurer la dénitrification. En revanche, le rapport TKN/DCO de 0,12 obtenu en phase C2 (ajout de 360 mg DCO/L aff.) pour l'affluent δ devrait permettre un développement suffisant de la biomasse déphosphatante pour assurer l'enlèvement du phosphore. Le rapport de 0,12 mg N/mg DCO appartient en effet à la plage de valeurs citées par (Ekama *et al.*, 1984) compatibles avec un traitement biologique. Par ailleurs, les simulations conduites avec A3DX dans ces conditions prédisent un enlèvement complet des orthophosphates. Les conditions expérimentales n'ont pu être maintenues assez longtemps pour valider cette hypothèse.

La quantité de substrat disponible joue donc un rôle crucial pour l'établissement de la déphosphatation biologique. Cette étude a mis en évidence un rapport approximatif de 6,25 mg DBO/mg N pour les besoins de la dénitrification (rapport TKN/DCO de 0,16 mg N/mg DCO) et a en outre démontré l'intérêt d'un ajout continu de substrat pendant les phases non aérées et non alimentées par l'affluent.

4.5.2. Analyses des divergences entre simulation et expérimentation

Il existe tout d'abord un décalage flagrant entre les prédictions des simulations préliminaires et les résultats expérimentaux. Cet écart s'explique par l'influence de la température (ignorée dans les simulations conduites avec des paramètres estimés pour 20°C et non 30°C) et surtout par la grande différence entre l'affluent simulé α et les affluents réels. On a vu que le facteur décisif pour la déphosphatation biologique est la quantité de substrat disponible par rapport à la charge en azote, or les affluents traités au laboratoire ont une DCO plus de deux fois inférieure à celle de l'affluent α utilisé pour le design du procédé.

Les caractéristiques de l'effluent des digesteurs anaérobies sur le site de NDBC sont sujettes à de fortes variations dépendant à la fois de l'opération de la fromagerie et de l'efficacité du traitement anaérobie. Le design du procédé et la caractérisation de l'affluent simulé α ont été établis à partir des données recueillies sur le site pendant les mois d'avril et mai 1999, pendant lesquels la charge organique de l'affluent des RBS était particulièrement élevée (1000 mg DCO/L en moyenne) par comparaison avec celle des mois suivants (juin, juillet août, septembre 1999) pour lesquels la moyenne se situe entre 700 et 600 mg DCO/L. La DCO des échantillons traités est encore plus faible (environ 400 mg DCO/L), ce qui accentue la divergence entre les simulations initiales prometteuses et les résultats obtenus au laboratoire.

Les simulations ultérieures (caractéristiques des affluents corrigées) s'accordent relativement bien avec les résultats expérimentaux pour la déphosphatation biologique et l'enlèvement de l'azote, ce qui confirme que la source d'erreur dans les simulations

préliminaires était bien la surestimation de la quantité de substrat disponible dans l'affluent des RBS.

On observe un autre désaccord entre les prédictions du modèle A3DX et les résultats expérimentaux en ce qui concerne l'enlèvement chimique du phosphore. L'efficacité réelle de la précipitation des phosphates avec le calcium est inférieure à celle prédite par simulation, surtout dans les conditions les plus favorables (pH moyen 8,4). La raison principale en est que le modèle repose sur la précipitation de l'hydroxyapatite en deux étapes, or le composé dominant de phosphate de calcium n'est pas l'hydroxyapatite. Le modèle est donc inadéquat pour simuler les conditions d'opération du procédé combiné au laboratoire.

Toutefois, si la principale cause de l'inhibition de la formation d'hydroxyapatite est la présence de magnésium (entre 0,8 et 1,1 mol Mg/mol Ca dans la liqueur mixte alors qu'Arvin (1983) cite un rapport minimal de 0,45 mol Mg/mol Ca pour inhiber la cristallisation de l'apatite), ce phénomène ne se produira probablement pas sur le site de NDBC. En effet la concentration en magnésium dans l'affluent traité au laboratoire a été augmentée par injection de $MgCl_2$ (concentration finale comprise entre 40 et 50 mg Mg/L) afin que la déphosphatation biologique ne fût pas affectée par une carence en cet élément. Or la concentration en magnésium dans l'affluent des RBS de NDBC est en moyenne de 12 mg Mg/L, ce qui assure un rapport molaire Mg/Ca nettement inférieur à 0,45. Il est donc possible que le modèle de précipitation chimique inclus dans A3DX soit pertinent pour la simulation de l'enlèvement chimique sur le site de NDBC et que les résultats expérimentaux ne soient pas représentatifs du traitement appliqué à pleine échelle.

Les équations régissant la précipitation du phosphore avec le calcium dans le modèle A3DX doivent néanmoins être modifiées afin de pouvoir prendre en compte l'inhibition de la formation de l'hydroxyapatite et la précipitation de $CaHPO_4$. Les ajustements suivants sont proposés :

- en premier lieu l'ajout d'une fonction d'inhibition $I_{Mg/Ca}$ liée au rapport molaire Ca/Mg dans le taux de précipitation de l'hydroxyapatite (Arvin, 1983) :

$$I_{Mg/Ca} = \frac{K_{Mg/Ca-HAP}}{K_{Mg/Ca-HAP} + \frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}} \quad (27)$$

- en second lieu l'introduction d'un nouveau processus, la formation de $CaHPO_4$, (nouveau composé noté xCAP) selon l'équation :



dont le taux de réaction s'écrit sous la forme :

$$r_{CaHPO_4} = k_{CAP} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HPO_4^{2-}] \cdot M_{Ca} \cdot M_{HPO_4} \cdot I_{pH} \cdot M_{Mg/Ca} \quad (29)$$

avec M_{Ca} , M_{HPO_4} et $M_{Mg/Ca}$ fonctions de saturation, et I_{pH} fonction d'inhibition. Les fonctions I_{pH} et $M_{Mg/Ca}$ sont nécessaires car on suppose que la précipitation de $CaHPO_4$ est subordonnée d'une part à un rapport Mg/Ca suffisamment élevé (Arvin, 1983) et d'autre part à un pH basique (Carlsson et al., 1997 : l'espèce dominante à pH 7 est $Ca_3(PO_4)_2$ et non $CaHPO_4$).

On propose pour k la valeur de 1 L.g $CaHPO_4$ /g Ca/g P/d,

pour M_{Ca} , M_{HPO_4} , et $M_{Mg/Ca}$ les formes de Monod suivantes :

$$M_{Ca} = \frac{[Ca^{2+}]}{K_{Ca-CAP} + [Ca^{2+}]} \quad (30)$$

$$M_{HPO_4} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{K_{HPO_4-CAP} + [HPO_4^{2-}]} \quad (31)$$

$$M_{Mg/Ca} = \frac{\frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}}{K_{Mg/Ca-CAP} + \frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}} \quad (32)$$

et pour I_{pH} :

$$I_{\text{pH}} = 1 - \frac{K_{\text{pH-CAP}}}{1 + \exp[a_{\text{pH-CAP}}(\text{pH} - \text{pH}_{\text{limCAP}})]} \quad (33)$$

L'allure de ces fonctions est représentée sur la Figure 4-41 pour les valeurs suivantes des paramètres impliqués : $k_{\text{Mg/Ca-HAP}} = 0,1$; $k_{\text{Ca-CAP}} = 100 \text{ mg Ca/L}$; $k_{\text{HPO}_4\text{-CAP}} = 20 \text{ mg P/L}$; $k_{\text{Mg/Ca-CAP}} = 0,1$; $K_{\text{pH-CAP}} = 1$; $a_{\text{pH-CAP}} = 5$ et $\text{pH}_{\text{limCAP}} = 7,8$.

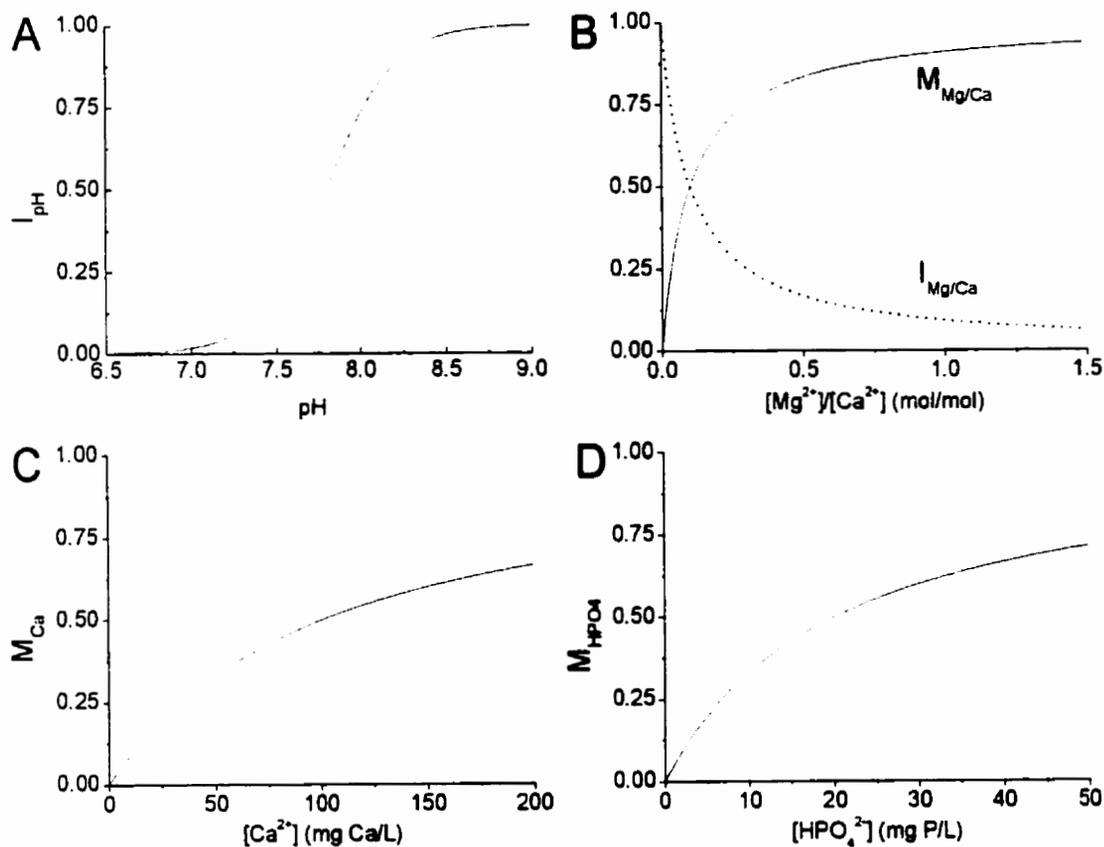


Figure 4-41 : Représentation des fonctions I_{pH} (A), $M_{\text{Mg/Ca}}$ (B), $I_{\text{Mg/Ca}}$ (B), M_{Ca} (C) et M_{HPO_4} (D) pour $k_{\text{Mg/Ca-HAP}} = 0,1$; $k_{\text{Ca-CAP}} = 100 \text{ mg Ca/L}$; $k_{\text{HPO}_4\text{-CAP}} = 20 \text{ mg P/L}$; $k_{\text{Mg/Ca-CAP}} = 0,1$; $K_{\text{pH-CAP}} = 1$; $a_{\text{pH-CAP}} = 5$ et $\text{pH}_{\text{limCAP}} = 7,8$

4.5.3. Ré-évaluation du concept «sidestream»

La configuration «sidestream» telle qu'exposée par Smolders *et al.* (1996) s'applique à un procédé de déphosphatation biologique par boues activées comprenant une zone anaérobie, une zone aérobie et un décanteur (Figure 4-42). Le principe de la configuration «sidestream» consiste à traiter séparément les boues décantées au lieu de les envoyer directement dans le bassin alimenté par l'affluent comme c'est le cas pour une configuration classique (ce bassin contient alors zone anaérobie et une zone aérobie).

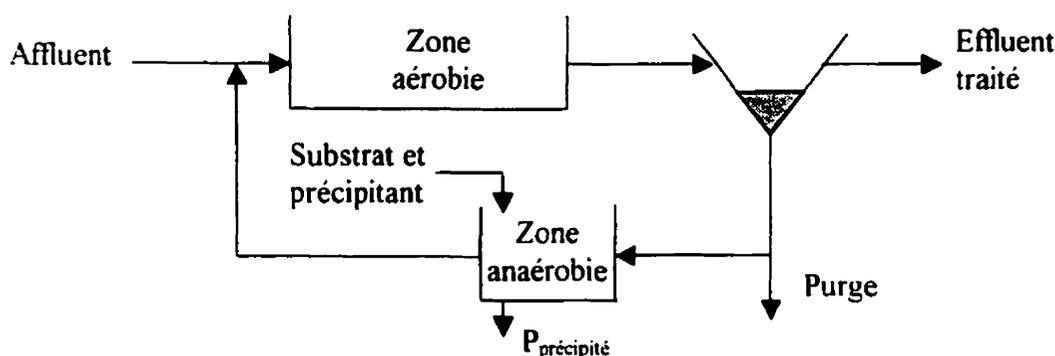


Figure 4-42 : Schéma de la configuration «sidestream»

Dans la configuration «sidestream» la zone anaérobie est un bassin de taille réduite qui ne reçoit que les boues décantées et non l'affluent. La concentration en orthophosphate dans ce réacteur est élevée en raison du relargage anaérobie (biomasse concentrée) et une co-précipitation permet d'en enlever la majeure partie. Les boues sont alors envoyées dans la zone aérobie où arrive également l'affluent à traiter, dont le phosphore en solution est assimilé par la biomasse déphosphatante.

Smolders *et al.* (1996) soulignent l'intérêt de la configuration «side-stream» pour un affluent peu chargé en matière organique : la contribution de la précipitation chimique permet de diminuer par dix la concentration en biomasse déphosphatante et le substrat requis par un procédé de déphosphatation purement biologique, et en outre la taille des installations s'en trouve réduite (bassin anaérobie pour les boues décantées seulement).

L'effluent des digesteurs anaérobies d'Agropur à NDBC manque effectivement de

substrat pour assurer la déphosphatation biologique, c'est pourquoi l'opération des RBS selon un procédé de type « side-stream » a semblé appropriée et a été testée à l'échelle du laboratoire.

Il apparaît à présent clairement que le procédé ne tient pas ses promesses et que la quantité de substrat nécessaire, en dépit de la précipitation chimique, reste très élevée (un dosage de 180 mg DCO/L d'affluent s'avère insuffisant).

L'explication est simple : dans l'évaluation de la configuration « sidestream » par Smolders *et al.* (1996), l'incidence de la charge affluente en azote sur le procédé est pratiquement ignorée, alors qu'il est fort rare qu'une eau usée contenant des phosphates soit exempte de nitrates ou d'azote ammoniacal. Or non seulement il y a compétition entre les organismes dénitrifiants et déphosphatants pour la consommation du substrat en conditions non aérées, mais surtout une dénitrification complète est une condition essentielle pour une déphosphatation biologique efficace. Donc si l'eau à traiter contient peu de matière organique, il faut prendre en compte, outre le substrat nécessaire à l'enlèvement biologique du phosphate non précipité, le substrat nécessaire à la dénitrification complète de l'affluent, ce qui peut augmenter considérablement la quantité à ajouter et rendre le coût du procédé rédhibitoire.

La configuration « sidestream » demeure un concept intéressant, mais il convient d'apporter certaines réserves quant aux situations pour lesquelles il peut s'avérer performant.

Cette configuration permet de diviser par 10 les besoins en substrat sous deux conditions :

- si d'une part la charge organique de l'affluent est insuffisante pour assurer la déphosphatation biologique : rapport TKN/DCO supérieur à 0,13-0,14 (critère mis en avant par Smolders *et al.*, 1996)
- et si d'autre part il n'y a pas de nitrates dans la zone anaérobie, ce qui suppose :
 - soit l'absence de NH_4^+ et NO_3^- dans l'affluent,

- soit une charge organique suffisante pour assurer une dénitrification quasi-complète : rapport TKN/DCO inférieur à 0,16.

Si la deuxième condition n'est pas vérifiée (rapport TKN/DCO supérieur à 0,16), la demande en substrat reste élevée et tout l'intérêt de la configuration «sidestream» réside dans le principe de la co-précipitation : le surdosage du précipitant (inévitables lorsqu'on atteint la limite de solubilité) est réduit grâce à la contribution de la biomasse déphosphatante.

4.5.4. Enlèvement du phosphore à NDBC : traitements suggérés

Le procédé combiné inspiré de la configuration «side-stream» n'a pas permis le respect de la norme de 1 mg P/L en sortie du RBS, en dépit d'une addition massive de substrat. Pour déterminer si le procédé est envisageable économiquement et s'il est utile de poursuivre dans cette voie, le coût estimé du procédé est comparé à celui de trois autres procédés de déphosphatation envisagés comme alternatives au procédé combiné : traitements purement chimiques par précipitation avec le fer, le calcium ou le magnésium.

Le coût de chaque procédé (plus exactement le coût des réactifs à ajouter) est évalué pour un affluent contenant 43 mg P/L d'o-PO₄, 50 mg P/L de phosphore total, 100 mg N/L de NTK, 80 mg Ca/L et 13 mg Mg/L (caractéristiques moyennes des affluents β, γ et δ). Le débit à l'entrée des RBS est évalué à 800 m³/d.

Il s'agit d'estimations théoriques très approximatives car aucun des 3 procédés n'a été testé en pratique. Le but de ce calcul est d'obtenir un ordre de grandeur du coût d'opération afin de juger si la forte demande en substrat écarte d'emblée tout procédé biologique par rapport aux procédés chimiques.

Procédé combiné

La concentration cible de 1 mg P/L dans l'effluent du RBS n'ayant pas été atteinte, on est contraint de faire des hypothèses sur la quantité d'acétate et de calcium requise. Les résultats expérimentaux montrent que le dosage de 360 mg DCO/L aff. pour l'affluent δ

(rapport TKN/DCO de 0,12) assure une dénitrification complète et qu'il reste du substrat pour la déphosphatation biologique. Les résultats obtenus avec l'affluent ϵ (rapport TKN/DCO de 0,15) prouvent que le développement de la biomasse déphosphatante est possible. Enfin le modèle A3DX prédit un enlèvement complet du phosphore de l'affluent δ avec un dosage de 360 mg DCO et 50 mg Ca par litre d'affluent.

On adopte donc l'hypothèse qu'un rapport TKN/DCO de 0,12 conjugué à l'addition de 50 mg Ca/L permet d'atteindre la norme de 1 mg P/L à l'effluent. Cette hypothèse n'a pas pu être validée expérimentalement car les caractéristiques de l'affluent ont changé peu après que ce mode d'opération du RBS soit instauré.

Ekama *et al.* (1984) avancent que l'enlèvement biologique du phosphore est possible pour un rapport TKN/DCO de 0,13-0,14, mais il semble plus raisonnable de s'en tenir à un rapport un peu plus faible car la DCO de l'effluent des digesteurs anaérobies contient une fraction non négligeable de composés inertes (dont la partie soluble peut être estimée à 60 mg DCO/L – DCO soluble moyenne de l'effluent) et de substrat lentement biodégradable (non directement utilisable par les organismes déphosphatants).

D'autre part on suppose que la quantité d'acétate à ajouter à pleine échelle est moindre que 360 mg/L d'affluent car la DCO des échantillons utilisés comme affluent du RBS au laboratoire est plus faible que celle de l'affluent réel des RBS (échantillons prélevés à l'effluent des digesteurs anaérobies, alors que l'affluent des RBS s'enrichit d'une dérivation du bassin tampon en cas de débordement et du surnageant de l'étang de stockage des boues). On admet que la DCO moyenne réelle à l'entrée des RBS est de 600 au lieu de 400 mg DCO/L (affluents β , γ et δ), et on réduit en conséquence l'addition de substrat à 230 mg DCO/L d'affluent afin d'obtenir un rapport TKN/DCO de 0,12.

Si on utilise de Ca(OH)_2 comme source de calcium, il faut de surcroît assurer un contrôle du pH dans le RBS et prévoir l'addition d'acide pour neutraliser les ions OH^- libérés par la chaux. Il ne paraît pas souhaitable d'opérer le réacteur à pH trop élevé (on observe une diminution de la quantité d'oxygène consommée en phase C2 lorsque le pH moyen dans le RBS est de 8,4 – ce qui est de mauvais augure). Expérimentalement le

maintien d'un pH inférieur à 8,3 dans le RBS avec ajout de 50 mg Ca/L aff. sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ requiert environ 8 mL HCl 1N par litre d'affluent (la nitrification, la dénitrification et l'aération contribuent également aux variations du pH).

L'addition de calcium sous forme de chlorure de calcium CaCl_2 évite cette dépense supplémentaire.

Il résulte de ces hypothèses que le procédé combiné nécessite l'addition de :

- 230 mg DCO/L aff.
- 50 mg Ca/L aff.
- et 8 mL HCl 1N/L aff. si la source de calcium est $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Le coût du procédé combiné en matière de réactifs à ajouter est calculé dans le Tableau 4-17. On constate qu'il est plus intéressant d'utiliser CaCl_2 que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme source de calcium.

Tableau 4-17 : Estimation du coût des réactifs pour le procédé combiné

Réactif	Prix ¹ \$ US/t	Dosage requis		Coût	
		/L aff.	kg/jour	\$/jour	\$/an
Acide acétique (80%)	485	230 mg DCO	230	170	61000
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	70	50 mg Ca	74	8	2900
CaCl_2	190	50 mg Ca	110	30	11400
HCl (10N)	72	8 mmol HCl	730	78	28500
Total		HAc, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et HCl		228	92000
		HAc et CaCl_2		200	73000

¹ (Purchasing, 2000)

Co-précipitation avec Fe^{3+}

La quantité de Fe^{3+} nécessaire pour atteindre 1mg P/L est estimée par simulation (le modèle A3DX inclut les équations de précipitation et de redissolution de FePO_4 du modèle ASM2d). La précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ n'est pas prise en compte, aussi la quantité de FeCl_3 calculée est-elle nécessairement sous-estimée. En revanche la contribution du calcium est considérée.

Un dosage de 114 mg Fe/L aff. permet d'obtenir 0,9 mg P/L d'o-PO₄ à l'effluent, pour un pH moyen de 7,7 (le pH réel dans les RBS de NDBC varie entre 7,5 et 7,8). Le rapport molaire Fe/P est de 1,5.

Pour atteindre une concentration en phosphore total (et non seulement en o-PO₄) inférieure à 1 mg P/L dans l'effluent du RBS, il faut nettement augmenter le rapport Fe/P car la concentration souhaitée est proche de la limite de solubilité.

Avec 151 mg Fe/L aff. on obtient seulement 0,6 mg P/L en o-PO₄ (rapport Fe/Ca de 1,9). Pour atteindre 0,4 mg P/L en o-PO₄ (condition de respect de la norme avec 15 mg MES/L à 4% P/MES dans le surnageant), il faut ajouter 220 mg Fe/L aff. (rapport molaire Ca/P de 2,8).

Le coût du procédé figure sur le Tableau 4-18. La source de Fe³⁺ est une solution de FeCl₃ à 107 g Fe³⁺/kg, dont le prix est de 0,115 \$/kg.

Tableau 4-18 : Estimation du coût de la co-précipitation avec Fe³⁺

o-PO ₄ eff. mg P/L	Dosage requis		Coût	
	mg Fe/L aff.	kg FeCl ₃ /j	\$/j	\$/an
0,9	114	852	100	36000
0,6	151	1129	130	48000
0,4	220	1645	190	70000

Précipitation avec Ca²⁺

Dans un premier temps on évalue la possibilité d'une co-précipitation dans le RBS, maintenu à un pH inférieur à 8,3 (l'installation d'un système de contrôle de pH est alors nécessaire). Il n'est pas possible de déterminer précisément le dosage requis puisque le modèle utilisé est incorrect et surestime l'efficacité de la précipitation ; néanmoins la simulation du traitement à pH 8,2 d'une eau contenant 43 mg P/L d'o-PO₄ et 80 mg Ca/L indique que pour obtenir 0,9 mg P/L en o-PO₄ à l'effluent il faut atteindre une concentration en calcium dans la liqueur mixte de 1120 mg Ca/L, ce qui est impossible à

pH 8,2 car le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est largement dépassé.

L'enlèvement du phosphore par addition de calcium doit donc avoir lieu à pH nettement plus élevé (10 ou 11) et une étape supplémentaire de post-précipitation dans un bassin à part doit être ajoutée au traitement.

On ne dispose pas de modèle de précipitation du phosphore avec le calcium à pH élevé, mais la quantité de calcium nécessaire peut être estimée d'après une étude expérimentale sur le traitement des effluents des digesteurs anaérobies par précipitation avec la chaux (Comeau et Mayer, 1997). Le principal paramètre qui détermine la quantité de calcium nécessaire n'est pas le phosphore contenu dans l'affluent mais l'alcalinité, car une large fraction du calcium précipite avec CO_3^{2-} pour former CaCO_3 . Le dosage suggéré est un rapport calcium sur alcalinité (exprimée en mg CaCO_3/L) de 2,5 donc d'environ 2000 mg Ca/L d'affluent (la concentration en phosphore total lors des essais était de 95 mg P/L et l'alcalinité proche de 900 mg CaCO_3/L donc ce résultat devrait être valable pour l'affluent actuel). Le coût de l'addition de chaux est calculé dans le Tableau 4-19.

Tableau 4-19 : Estimation du coût de la précipitation avec Ca^{2+}

Prix de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ¹	\$ US/t	70
Dosage requis	mg Ca/L aff.	2000
	kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /jour	2960
Coût	\$/jour	310
	\$/an	113000

¹ (Purchasing, 2000)

Cette méthode de traitement présente l'inconvénient de produire de très fortes quantités de boues en raison de la précipitation de CaCO_3 (masse de boues 2 à 3 fois plus élevée qu'avec le fer). En outre l'effluent obtenu doit être acidifié (bullage de CO_2) à l'issue du traitement, ce qui n'est pas pris en considération dans l'estimation du prix. Les boues cependant sont très denses et décantent bien (à la différence des boues générées par la précipitation avec Fe^{3+}).

Précipitation de struvite $MgNH_4PO_4$

La forte concentration en NH_4^+ dans l'effluent des digesteurs anaérobies (de 65 à 90 mg N/L) pourrait être exploitée pour faire précipiter le phosphore soluble sous forme de struvite $MgNH_4PO_4$ grâce à un apport de magnésium. Cette précipitation aurait lieu soit dans les digesteurs anaérobies, soit dans une unité séparée, en amont du RBS qui servirait alors au polissage de l'effluent en ce qui concerne l'enlèvement du phosphore (assimilation par la croissance bactérienne et précipitation avec le calcium déjà présent en solution). Il suffirait donc d'atteindre une concentration en phosphore soluble de l'ordre de 5 à 10 mg P/L à l'issue de l'étape de précipitation avec le magnésium.

Ce procédé devrait donc enlever environ 37 mg P (sur les 43 mg P/L d'o- PO_4 de l'affluent considéré pour l'estimation des coûts), soit 1,2 mol de P qui réagiraient avec 17 mg N/L de NH_4^+ et 29 mg Mg/L. Il est souhaitable de maintenir une concentration en Mg^{2+} non nulle pour les besoins de la biomasse du RBS, donc on estime l'addition de magnésium requise à 25 mg Mg/L.

Un autre avantage de ce procédé réside dans la réduction de la charge en azote de l'affluent du RBS, si bien que la dénitrification ne nécessite pas d'ajout de substrat (rapport TKN/DCO de 0,14).

Tableau 4-20 : Estimation du coût de la précipitation de $MgNH_4PO_4$ (coût du réactif)

Prix de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	\$/kg	0,60
Dosage requis	mg Mg/L aff.	25
	kg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /jour	165
Coût	\$/jour	100
	\$/an	36000

Le coût du procédé est en réalité supérieur à celui du seul réactif (calculé dans le Tableau 4-20), en particulier si l'installation d'une unité de traitement optimisée comme le procédé Crystalactor (DHV, Eggers *et al.*, 1991) est envisagée, mais cette alternative présente un potentiel de valorisation du phosphore précipité (granules de struvite) bien

supérieur aux 3 autres modes de traitement, ce qui pourrait éventuellement compenser une partie des dépenses.

Conclusion

Les coûts approximatifs de chaque procédé (coût du réactif à ajouter) sont résumés dans le Tableau 4-21.

Tableau 4-21 : Coût des réactifs selon les différents procédés de traitement

Traitement	Coût annuel (\$/an)
Procédé combiné (CaCl ₂)	73000
Co-précipitation avec FeCl ₃	70000
Post-précipitation avec Ca(OH) ₂ *	115000
Précipitation avec NH₄⁺ et MgCl₂	36500

* coût du CO₂ non inclus

Le procédé de post-précipitation avec la chaux est d'un coût nettement plus élevé que les trois autres modes de traitement et nécessiterait de surcroît la construction d'un bassin supplémentaire et l'acidification de l'effluent (non inclus dans l'estimation du coût). Ce procédé est donc écarté.

En ce qui concerne le procédé combiné et la précipitation chimique avec le fer, leurs coûts sont du même ordre, du moins pour le respect strict de la norme de 1 mg P/L en sortie du RBS. Le fort degré d'approximation dans l'évaluation des coûts et le manque de données expérimentales ne permet pas de prédire lequel est susceptible d'être le moins onéreux en pratique.

Cette estimation est néanmoins intéressante car elle montre qu'en dépit de la forte demande en substrat du procédé combiné, un traitement biologique n'est pas beaucoup plus cher qu'un traitement chimique conventionnel. Du reste le coût du substrat pourrait être réduit si une fraction de l'affluent des digesteurs anaérobies était détournée vers les RBS. Le procédé combiné présente en outre deux avantages par rapport à un traitement par le chlorure ferrique : d'une part il assure un enlèvement complet de l'azote (et pas seulement la conversion de NH₄⁺ en NO₃⁻) ce qui supprime une source certaine de

pollution, et d'autre part les boues produites sont plus denses, plus faciles à manipuler (problème de flottation des floes avec Fe^{3+}) et offrent de meilleures perspectives de valorisation que celles générées par la précipitation avec FeCl_3 .

Enfin la précipitation avec MgCl_2 pour former de la struvite est une alternative qui mérite d'être considérée attentivement. Si on s'en tient au coût des réactifs, il s'agit du mode de traitement le plus économique, mais la mise en œuvre de ce procédé nécessiterait vraisemblablement l'installation d'une unité à part entre les digesteurs anaérobies et les RBS. Le dimensionnement de cette unité exigerait une analyse détaillée, incluant notamment une étude approfondie de la capacité de polissage des RBS pour l'enlèvement du phosphore résiduel.

En conséquence, les options qui paraissent les plus intéressantes pour le traitement de l'effluent de la fromagerie d'Agropur sont le procédé combiné et la cristallisation de la struvite. La poursuite des investigations dans l'une et l'autre de ces deux voies est donc justifiée.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1. Rappel des objectifs

L'objectif principal de ce projet consistait à démontrer la faisabilité de l'enlèvement du phosphore (concentration résiduelle inférieure à 1 mg P/L) de l'effluent des digesteurs anaérobies de NDBC par l'opération d'un RBS selon procédé combiné de type «sidestream» (Smolders *et al.*, 1996) avec addition d'AGV et de calcium pour co-précipitation (combinaison de la déphosphatation biologique et chimique).

Deux objectifs secondaires en découlent : d'une part la dénitrification complète de l'effluent des digesteurs anaérobies (condition préalable pour une déphosphatation biologique efficace), et d'autre part la minimisation des quantités de substrat et de calcium ajoutées pour réduire le coût du procédé.

Un troisième objectif annexe concernait la validation du modèle A3DX, employé pour le design initial du procédé par simulation et dont les prédictions sont comparées avec les résultats expérimentaux.

5.2. Conclusions

5.2.1. Conclusion générale

La concentration visée de 1 mg P/L à l'effluent du RBS n'a pas été atteinte expérimentalement, car la composante biologique de la déphosphatation a fait défaut dans le système, excepté à la toute fin des essais, et l'efficacité de la co-précipitation avec le calcium a été moindre que prévue par simulation. L'objectif principal n'a donc pas été réalisé.

Toutefois cette étude a permis d'évaluer pratiquement le concept «sidestream» et de mettre en lumière l'importance de la charge azotée quant au dosage requis de substrat. Il

a été prouvé par ailleurs que le modèle utilisé pour la précipitation du phosphore avec le calcium était inapproprié pour les conditions testées, et les ajustements sont proposés en conséquence afin d'affiner la modélisation de la précipitation chimique. Enfin cette étude n'invalide pas le concept du procédé combiné qui pourrait s'avérer efficace pour le traitement de l'effluent de NDBC, à condition de maintenir un rapport TKN/DCO de 0,12 mg N/mg DCO dans l'affluent par ajout de substrat organique.

5.2.2. Aspects biologiques

Le manque de substrat a empêché le développement des organismes déphosphatants pendant les essais au laboratoire. Il s'est tout d'abord traduit par une dénitrification incomplète et le maintien de conditions anoxiques lors des phases non aérées du RBS. On s'est donc appliqué à obtenir la dénitrification totale de l'affluent afin de créer une phase anaérobie au cours du cycle. L'augmentation progressive de la quantité d'acétate ajoutée a ainsi permis d'identifier le dosage requis pour assurer la dénitrification de l'affluent : rapport TKN/DCO de 0,16 mg N/mg DCO. Il a en outre été constaté qu'à quantités égales, une addition progressive de substrat était plus efficace pour la dénitrification qu'une injection massive, laquelle ne fait qu'accélérer la première étape ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$) sans stimuler la seconde ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$). Ces résultats démontrent que l'évaluation théorique de la configuration «sidestream» par Smolders *et al.* (1996) omet un point important en négligeant l'impact des nitrates sur le procédé, et que la division par 10 des besoins en substrat pour la déphosphatation biologique n'est valable que si la charge organique de l'affluent est suffisante pour en assurer la dénitrification complète.

Il n'a pas été possible d'évaluer de la même façon la demande en substrat de la déphosphatation biologique. La présence d'organismes déphosphatants a été décelée à un rapport TKN/DCO de 0,15 avec addition de 24 mg DCO/L d'acétate lors de la phase anaérobie «sidestream», mais l'établissement du régime permanent nécessite plusieurs semaines et on ignore donc quelle est la capacité de déphosphatation biologique du procédé opéré dans ces conditions.

On se voit donc contraint de s'en tenir aux simulations pour évaluer la quantité de

substrat nécessaire au développement d'une biomasse déphosphatante capable d'enlever le phosphore non précipité avec le calcium. Le modèle A3DX est utilisé à cette fin. Sa principale composante, l'enlèvement biologique du phosphore, n'a pu être validée en l'absence de résultats expérimentaux dans ce domaine. Cependant on observe une concordance satisfaisante en ce qui concerne l'enlèvement de l'azote et la présence ou absence d'organismes déphosphatants selon la quantité de substrat disponible.

Les simulations conduites avec A3DX prédisent un excellent enlèvement des orthophosphates pour un rapport TKN/DCO de 0,12. C'est avec cette hypothèse qu'a été estimé le coût du traitement de l'effluent des digesteurs anaérobies de NDBC selon le procédé combiné. Ce coût a été comparé à celui de la déphosphatation purement chimique par co-précipitation avec le fer ou par post-précipitation avec la chaux. Compte-tenu de l'approximation inhérente à ce calcul en l'absence de données expérimentales, il semble que le procédé combiné soit compétitif avec le traitement par ajout de FeCl_3 pour le respect de la norme de 1 mg P/L.

5.2.3. Mécanismes chimiques

La co-précipitation par addition de calcium est une méthode de déphosphatation relativement peu fréquente et moins bien documentée que la co-précipitation avec le fer ou l'aluminium.

On a initialement adopté l'hypothèse de Maurer et Boller, 1999, selon laquelle la précipitation du calcium est gouvernée par 3 réactions : formation d'hydroxydicalcium phosphate, redissolution de ce composé et synthèse irréversible de l'hydroxyapatite (précipité final). Or des bilans sur le calcium et le phosphore suggèrent que le phosphate de calcium obtenu lors des essais n'est pas l'hydroxyapatite, composé pourtant thermodynamiquement le plus stable. A pH moyen 8,4 la monétite CaHPO_4 semble constituer l'espèce dominante, et à pH plus faible (7,9 - 8,2) plusieurs espèces coexistent, vraisemblablement CaHPO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. On suppose que l'inhibition de la cristallisation de l'hydroxyapatite est due à un rapport magnésium sur calcium supérieur à 0,45 mol Mg/mol Ca (Arvin, 1983).

Les prédictions du modèle A3DX pour l'enlèvement chimique du phosphore ne concordent pas avec les résultats expérimentaux, ce qui était prévisible puisque le modèle A3DX inclut les équations de précipitation du phosphore avec le calcium établies par Maurer et Bolter (1999).

Il est donc nécessaire d'ajuster le modèle A3DX. Les modifications suivantes sont proposés : d'une part l'ajout d'une fonction d'inhibition au taux de précipitation de l'hydroxyapatite pour inclure l'effet du magnésium, et d'autre part l'introduction d'un nouveau processus, la formation de monérite, dont le taux de réaction est contrôlé par les concentrations en Ca et o-PO_4 , par le rapport Mg/Ca et par le pH.

5.3. Recommandations

Les principales recommandations qui font suite à cette étude sont les suivantes :

- Il est tout d'abord suggéré d'intégrer dans A3DX les modifications proposées relativement à la précipitation du phosphore avec le calcium. Les conditions d'opération du RBS tout au long des essais (phases A, B et C) devront ensuite être simulées avec le modèle A3DX ainsi adapté. La comparaison des prédictions avec les résultats expérimentaux devrait permettre d'évaluer si les changements apportés à A3DX aboutissent effectivement à une meilleure concordance des simulations et des essais réels pour l'enlèvement chimique du phosphore. Les paramètres impliqués dans la définition des nouvelles fonctions d'inhibition et de saturation introduites dans A3DX pourront alors être ajustés. Il serait également utile de reproduire les variations de pH au cours d'un cycle (au lieu de fixer une valeur moyenne pour toutes les phases) afin d'être en mesure de comparer les évolutions réelle et simulée de la concentration en phosphore soluble tout au long d'un cycle, en vue d'un ajustement plus fin des coefficients de saturation et d'inhibition.
- En second lieu une étude expérimentale approfondie sur la co-précipitation du phosphore avec le calcium permettrait de confirmer l'hypothèse de la prédominance de CaHPO_4 à pH 8,4 pour un rapport molaire Mg/Ca de l'ordre de 1. Les données

expérimentales recueillies dans le cadre de ce projet sont insuffisantes sur ce point et ne permettent pas de se prononcer de façon définitive sur la nature exacte du précipité de phosphate de calcium obtenu. L'étude envisagée devrait comporter des bilans plus fréquents et plus rigoureux sur le calcium, notamment la détermination du calcium contenu dans les matières solides (au moins sous forme de CaCO_3). Il serait intéressant d'examiner l'impact des variations du rapport Mg/Ca et du pH.

- Il est également recommandé de poursuivre l'étude du procédé combiné, qui est probablement plus performant que la co-précipitation avec le chlorure ferrique pour des coûts du même ordre, car l'épuration de l'effluent inclut l'enlèvement de l'azote (alors que les RBS actuellement éliminent l'ammoniaque mais rejettent des nitrates).

On dispose d'une cyclogie efficace pour la nitrification/dénitrification, qui ménage une phase anaérobie pour les bactéries déphosphatantes (cyclogie C). Il a de plus été prouvé que leur développement est possible, pourvu que l'ajout de substrat soit suffisant, et le dosage requis a pu être évalué à 0,12 mg N/mg DCO (rapport TKN/DCO). Toutes les conditions d'opération du procédé sont donc connues et il suffit de les mettre en œuvre. Les essais pourraient être réalisés directement à l'échelle pilote.

La quantité d'acétate à ajouter pourrait être déterminée initialement par un rapport TKN/DCO de 0,12 puis progressivement réduite en cas de succès, ou partiellement remplacée par l'affluent des digesteurs anaérobie afin de réduire le coût du procédé.

Le dosage de calcium suggéré est de 50 mg Ca/L d'affluent, mais il pourrait également s'avérer intéressant d'essayer un autre précipitant comme le fer ou l'alun.

Le pH d'opération proposé pour le procédé est de 8,2 (pH moyen observé dans le RBS lorsque la valeur maximale était fixée à 8,3). Quoique le RBS ait été opéré à un pH moyen de 8,4 sans que la nitrification ni la dénitrification soient affectées (c'est d'ailleurs dans ces conditions que la biomasse déphosphatante a été décelée), il est jugé préférable de s'en tenir à une valeur plus faible, car l'augmentation du pH maximal à 8,6 en phase C a aussitôt provoqué une diminution des matières en suspension et le taux de consommation de l'oxygène a baissé lors des derniers jours des essais. A

l'échelle réelle le maintien d'un pH moyen de 8,2 nécessiterait vraisemblablement l'ajout d'une base (Ca(OH)_2 , par exemple) car l'effet d'élévation du pH dû au dégazage du CO_2 lors des périodes d'aération ne serait pas suffisant (le coefficient de transfert de l'oxygène dans un réacteur à pleine échelle comme les RBS de NDBC est très nettement inférieur à celui d'un réacteur de laboratoire).

- La dernière recommandation porte sur l'étude de l'enlèvement du phosphore par précipitation de struvite qui exploiterait également la forte concentration en NH_4^+ dans l'effluent des digesteurs anaérobies. Cette alternative présente trois avantages : coût faible du réactif, valorisation du produit, et enlèvement partiel de l'ammoniaque (de sorte que la charge organique de l'affluent devrait suffire à assurer une dénitrification complète dans les RBS).

Dans la configuration la plus simple, le magnésium pourrait être ajouté directement dans les digesteurs anaérobies, possiblement avec un minéral initiant la cristallisation. La concentration résiduelle en phosphore recherchée est de l'ordre de 5 à 10 mg P/L car les RBS assureraient ensuite, outre l'enlèvement du carbone et de l'azote, le polissage de l'effluent quant au phosphore (assimilation dans la biomasse pour les besoins de la croissance et précipitation avec le calcium). Il s'agit du mode de traitement le plus économique, mais des problèmes de trois ordres sont susceptibles de se poser : tout d'abord l'inhibition de la précipitation de la struvite en présence de CO_2 dans les digesteurs, ensuite le risque de réduction de l'activité bactérienne dans les boues granulaires par colmatage dû à la formation des granules de MgNH_4PO_4 , et enfin la récupération des particules de struvite.

Ces inconvénients pourraient être évités et une précipitation optimisée pourrait être obtenue en ajoutant une unité de type Crystalactor® (DVH, Eggers *et al.*, 1991) entre les digesteurs anaérobies et les RBS. Ce procédé comprend un lit fluidisé et une colonne de séparation, et permet d'enlever le phosphore jusqu'à 0,5 mg P/L en sortie, tout en produisant des cristaux de struvite à haut potentiel de valorisation. Il n'est pas possible actuellement d'estimer le coût de ce procédé car le dimensionnement d'une

telle unité de traitement requiert une étude détaillée, mais le concept de l'enlèvement du phosphore (et dans une moindre mesure, de l'ammoniaque) par précipitation de la struvite paraît particulièrement attrayant. Une analyse plus approfondie de ce mode de déphosphatation en vue d'une mise en œuvre sur le site de NDBC est donc vivement recommandée.

RÉFÉRENCES

- Abbona F., Lündager Madsen H.E. et Boistelle R. (1986). The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration. J. Cryst. Growth, **74**, 581-590.
- Abbona F., Lündager Madsen H.E. et Boistelle R. (1988). The final phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentration. J. Cryst. Growth, **89**, 592-602.
- APHA, AWWA et WEF (1995). Standard methods for the determination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Appeldoorn K.J., Boom A.J., Kortstee G.J.J. et Zehnder A.J.B. (1992). Contribution of precipitated phosphates and acid soluble polyphosphate to enhanced biological phosphate removal. Wat. Res., **26**, 937-943.
- Arvin E. (1983). Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation - a review. Wat. Sci. Tech., **15** (3-4), 43-63.
- Barker P.S. et Dold P.L. (1995). COD and Nitrogen Mass Balances in Activated Sludge Systems. Wat. Res., **29**, 633-643.
- Barker P.S. et Dold P.L. (1997). General model for biological nutrient removal activated-sludge systems: model presentation. Wat. Env. Res., **69**, 969-984.
- Barnard J.L. (1974). Cut P and N without chemicals. Wat. Wastes Eng., **11**, 33-36.
- Barnard J.L. (1975). Nutrient removal in biological systems. Wat. Pollut. Control., **74**, 143-154.
- Benjamin L., Loewenthal R.E. et Marais G. (1977). Calcium carbonate precipitation kinetics. Part 2. Effects of magnesium. Water SA, **3**, 155-165.
- Brdjanovic D., van Loosdrecht M.C.M. et Hooijmans C.M. (1997). Temperature effects on

physiology of biological phosphorus removal. *J. Env. Eng.*, **123**, 144-153.

Brdjanovic D. (1998). Modeling biological phosphorus removal in activated sludge systems. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, Pays-Bas.

Brdjanovic D., van Loosdrecht M.C.M., Hooijmans C.M., Mino T., Alaerts G.J. et Heijnen J.J. (1998). Bioassay for glycogen determination in biological phosphorus removal systems. *Wat. Sci. Tech.*, **37** (4-5), 541-547.

Carlsson H., Aspegren H., Lee N. et Hilmer A. (1997). Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. *Wat. Res.*, **31**, 1047-1055.

Carucci A., Majone M., Ramadori R. et Rossetti S. (1997). Biological phosphorus removal with different organic substrates in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (1), 161-168.

Christensson M., Lie E. et Jonsson K. (1998). Increasing substrate for polyphosphate-accumulating bacteria in municipal wastewater through hydrolysis and fermentation of sludge in primary clarifiers. *Wat. Env. Res.*, **70**, 138-145.

Cloete T.E. et Bosch M. (1994). *Acinetobacter* cell biomass, growth stage and phosphorus uptake from activated sludge mixed liquor. *Wat. Sci. Tech.*, **30** (11), 219-230.

Comeau Y., Hall K.J. et Oldham W.K. (1990). Indirect polyphosphate quantification in activated sludge. *Wat. Pollut. Res. J. Canada*, **25**, 161-174.

Comeau Y. et Mayer R. (1997). Élimination des nutriments d'un effluent agro-alimentaire par optimisation de la pré-fermentation et de la précipitation chimique en chaîne de retour des boues d'un procédé de boues activées., Centre de recherche en génie des procédés de l'environnement et des biotechnologies (BIOPRO), École Polytechnique Montréal.

Comeau Y., Roberge F., Aubertin M., Hade C. et Samson R. (1999). Enlèvement du phosphore d'un effluent industriel par adsorption-précipitation dans un lit granulaire à écoulement vertical. 12^e congrès annuel de l'Association Professionnelle des Géologues et Géophysiciens du Québec, Rouyn-Noranda.

- Dold P.L. (1990). Incorporation of biological excess phosphorus removal in a general activated sludge model. 13th International Symposium on Wastewater, Montréal, Association Québécoise des Techniques de l'Eau. 14-16 novembre, 83-113.
- Dold P.L. (1991). Modification du modèle général des boues activées pour y inclure la déphosphatation biologique. Sci. Tech. Eau, **24**, 229-243.
- Eggers E., Dirkzwager A.H. et Van der Honing H. (1991). Full-scale experiences with phosphate crystallization in a Crystalactor. Water Sci. Tech., **23** (4-6), 819-824.
- Ekama G.A., Siebritz I.P. et Marais G.v.R. (1983). Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes. Wat. Sci. Tech., **15** (3-4), 283-318.
- Ekama G.A., Marais G.v.R. et Siebritz I.P. (1984). Biological excess phosphorus removal. Theory, design and operation of nutrient removal activated sludge processes. Pretoria, S.A., Water Research Commission, 7.1-7.32.
- Environmental Protection Agency (1979). Methods for chemical analysis of water and waste. National Technical Information Service, Springfield, VA.
- Filipe C.D.M. et Daigger G.T. (1998). Development of a revised metabolic model for the growth of phosphorus-accumulating organisms. Wat. Env. Res., **70**, 67-79.
- Fuhs G.W. et Chen M. (1975). Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. Microb. Ecol., **2**, 119-138.
- Glass C., Silverstein J. et Oh J. (1997). Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. Wat. Env. Res., **69**, 1086-1093.
- Gonçalves R.F., Nogueira F.N., Le Grand L. et Rogalla F. (1994). Nitrogen and biological phosphorus removal in submerged biofilters. Wat. Sci. Tech., **30** (11), 1-12.
- Gujer W., Henze M., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C. et Marais G.v.R. (1995). The activated sludge model no. 2: Biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., **31** (2), 1-11.
- Gujer W., Henze M., Mino T. et van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated Sludge Model

No. 3. Wat. Sci. Tech., **39** (1), 183-194.

Henze M., Leslie Grady C.P., Gujer W., Marais G.v.R. et Matsuo T. (1987). A general model for single sludge wastewater treatment systems. Wat. Res., **21**, 505-515.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. et van Loosdrecht M.C.M. (1995a). Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model n°2 : biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., **31** (2), 13-23.

Henze M., Harremoës P., Jansen J. et Arvin E. (1995b). Wastewater treatment - Biological and chemical processes. Springer, Berlin.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. et van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated Sludge Model No. 2d, ASM2d. Wat. Sci. Tech., **39** (1), 165-182.

Jun H.B. et Shin H.S. (1997). Substrates transformation in a biological excess phosphorus removal system. Wat. Res., **31**, 893-899.

Koch F.A. et Oldham W.K. (1985). Oxydation-reduction potential - a tool for monitoring, control and optimization of biological nutrient removal systems. Wat. Sci. Tech., **17** (11-12), 259-281.

Kuba T., Murnleitner E., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1996). A metabolic model for the biological phosphorus removal by denitrifying organisms. Biotechnol. Bioeng., **52**, 685-695.

Ky R.C., Comeau Y., Perrier M. et Takacs I. (2000). Modelling of the biological phosphorus removal from a cheese factory effluent by an SBR. 2nd international symposium on sequencing batch reactor technology, Narbonne, France. 10-12 juillet, 118-126.

Larose A., Perrier M. et Comeau Y. (1997). Respirometric control of the anaerobic period duration of an SBR bio-P process. Wat. Sci. Tech., **36** (5), 293-300.

Lie E. (1996). Limiting factors in biological nutrient removal from wastewater. Thèse de

doctorat, Lund University, Suède.

Matsuo Y. (1994). Effect of the anaerobic solids retention time on enhanced biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., **30** (6), 193-202.

Maurer M. et Boller M. (1999). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., **39** (1), 147-164.

McMahon K.D., Dojka M.A., Pace N.R., Keasling J.D. et Jenkins D. (1999). Microbial community structure of laboratory activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal. Compte-rendu des résumés d'affiches, affiche Q-280. American Society for Microbiology 99th General Meeting, Chiacago, IL. 2 juin, 587.

Mino T., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. Wat. Res., **32**, 3193-3207.

Moser-Engeler R., Udert K., Wild D. et Siegrist H. (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal. Wat. Sci. Tech., **38** (1), 265-273.

Murnleitner E., Kuba T., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1997). An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal. Biotechnol. Bioeng., **54**, 434-450.

Musvoto E.V., Wentzel M.C. et Ekama G.A. (2000). Integrated chemical-physical processes modelling - II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. Wat. Res., **34**, 1868-1880.

Nicholls H.A. et Osborn D.W. (1987). Improvement of the stability of the biological phosphate removal process at the Johannesburg Northern Works. IAWRPC specialized conference, Rome, IAWRPC, Pergamon Press, Oxford, U.K. 28-30 septembre, 361- 272.

Oldham W.K., Abraham K., Dawson R.N. et McGeachie G. (1995). Primary sludge fermentation design and optimization for biological nutrient removal plants. Nutrient removal from wastewaters. E. I. Stentiford, N. J. Horan and P. Lowe. Lancaster, PA, Technomic, 187-199.

Purchasing (2000). Site internet, Chemical transaction prices. Cahners. <http://www.manufacturing.net/magazine/purchasing>. 1 juin.

Satoh H., Ramey W.D., Koch F.A., Oldham W.K., Mino T. et Matsuo T. (1996). Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activated sludge treating real sewage. Wat. Sci. Tech., **34** (1-2), 9-16.

Satoh H., Mino T. et Matsuo T. (1998). Anaerobic uptake of glutamate and aspartate by enhanced biological phosphorus removal activated sludge. Wat. Sci. Tech., **37** (4-5), 579-582.

Siebritz I.P., Ekama G.A. et Marais G.v.R. (1983). A parametric model for biological excess phosphorus removal. Wat. Sci. Tech., **15** (3-4), 127-152.

Smolders G.J.F., van der Meij J., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1994a). Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. Biotechnol. Bioeng., **44**, 837-848.

Smolders G.J.F., van der Meij J., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1994b). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process : stoichiometry and pH influence. Biotechnol. Bioeng., **43**, 461-470.

Smolders G.J.F., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1994c). A metabolic model for the biological phosphorus removal process. Wat. Sci. Tech., **31** (2), 79-93.

Smolders G.J.F., van Loosdrecht M.C.M. et Heijnen J.J. (1996). Steady-state analysis to evaluate the phosphate removal capacity and acetate requirement of biological phosphorus removing mainstream and sidestream process configurations. Wat. Res., **30**, 2748-2760.

Spagni A., Buday J., Ratini P. et Bortone G. (2000). Experimental considerations on monitoring ORP, pH and dissolved oxygen in nitrogen and phosphorus biological removal processes. 1st world water congress of the International Water Association, Paris. 3-7 juillet, 17-24.

Stumm W. et Morgan J.J. (1981). Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley, New York.

van Loosdrecht M.C.M., Brandse F.A. et de Vries A.C. (1998). Upgrading of wastewater treatment processes for integrated nutrient removal - the BCFS process. Wat. Sci. Tech., **37** (9), 209-217.

WEF (1997). Biological and chemical systems for nutrient removal - a special publication. Water Environment Federation, Alexandria, VA.

Wentzel M.C., Ekama G.A., Dold P.L. et Marais G.v.R. (1990). Biological excess phosphorus removal - steady-state process design. Water SA, **16**, 29-48.

ANNEXE 1
DESCRIPTION DU MODÈLE A3TX INTÉGRÉ DANS LE «MODEL DEVELOPER»

Cette annexe reproduit les principaux feuillets du fichier Excel contenant toutes les informations nécessaires à la génération du code du modèle A3TX par le Model Developer.

L'annexe A.1.1. présente la matrice Peterson du modèle A3TX (A.1.1.1), l'expression des taux de réaction (A.1.1.2) et la description des fonctions d'inhibition et de saturation (A.1.1.3).

L'annexe A.1.2. comprend la définition des variables du modèle (A.1.2.1), des paramètres stœchiométriques et cinétiques (A.1.2.2) et le calcul des variables composites (A.1.2.3).

Les conventions utilisées pour la nomenclature des variables, des taux de réaction et des divers paramètres sont indiquées en annexe A.1.3.

A.1.1. Equations du modèle A3TX

A.1.1.1. Matrice Peterson du modèle A3TX

Composés 1 à 11

Model:

GPS-X library:

Stoichiometry matrix:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
J	Rates	so2	sa	sf	sl	spo4	snh4	sno3	sn2	smg	sca	salk
	Units:	g COD	g COD	g COD	g COD	g P	g N	g N	g N	g Mg	g Ca	mole HCO3
1	fyseGEN			1-fssilyseGEN	fssilyseGEN	c1.P	c1.N			0.157*c1.P		c1.CH
2	rsaxsto2HET	c2.COD	-1									c2.CH
3	rsaxstoaxHET		-1					c3.COD	-c3.COD			c3.CH
4	rsfstoo2HET	c4.COD		-1		c4.P	c4.N			0.157*c4.P		c4.CH
5	rsfstooaxHET			-1		c5.P	c5.N	c5.COD	-c5.COD	0.157*c5.P		c5.CH
6	rsstogroo2HET	c6.COD				c6.P	c6.N			0.157*c6.P		c6.CH
7	rsstogroaxHET					c7.P	c7.N	c7.COD	-c7.COD	0.157*c7.P		c7.CH
8	rsendo2HET	c8.COD				c8.P	c8.N			0.157*c8.P		c8.CH
9	rsendaxHET					c9.P	c9.N	c9.COD	-c9.COD	0.157*c9.P		c9.CH
10	rsstoxheto2HET	c10.COD										c10.CH
11	rsstoxhetaxHET							c11.COD	-c11.COD			c11.CH
12	rsferHET		1	-1		c12.P	c12.N			0.157*c12.P		c12.CH
13	rsagroo2NIT	c13.COD				c13.P	c13.N	1/yNIT		0.157*c13.P		c13.CH
14	rsendo2NIT	c14.COD				c14.P	c14.N			0.157*c14.P		c14.CH
15	rsendaxNIT					c15.P	c15.N	c15.COD	-c15.COD	0.157*c15.P		c15.CH
16	rsphastoanPAO		-1			yxppxphaPAO				0.157*yxppxphaPAO		c16.CH
17	rspo4reJanPAO					c17.P				0.157		c17.CH
18	rsphalyso2PAO	c18.COD				c18.P	c18.N			0.157*c18.P		c18.CH
19	rsppsto2PAO	c19.COD				c19.P	c19.N			0.157*(-1*(1/yxppo2PAO)*tpbmGEN)		c19.CH
20	rsglysto2PAO	c20.COD				c20.P	c20.N			0.157*c20.P		c20.CH
21	rsendo2PAO	c21.COD				c21.P	c21.N			0.157*c21.P		c21.CH
22	rsphalysaxPAO					c22.P	c22.N	c22.COD	-c22.COD	0.157*c22.P		c22.CH
23	rsppstoaxPAO					c23.P	c23.N	c23.COD	-c23.COD	0.157*(-1*(1/yxppaxPAO)*tpbmGEN)		c23.CH
24	rsglystoaxPAO					c24.P	c24.N	c24.COD	-c24.COD	0.157*c24.P		c24.CH
25	rsendaxPAO					c25.P	c25.N	c25.COD	-c25.COD	0.157*c25.P		c25.CH
26	rsxhdp4preCAP					-1					(-2*40 1)/31	c26.CH
27	rsxhdp4redCAP					1					(2*40 1)/31	c27.CH
28	rsxhdp4preCAP										40 1/(3 *31)	c28.CH
29	rspreFEP					-1						c29.CH
30	rsredFEP					1						c30.CH

Conservation matrix:

COD	-1	1	1	1		-2.86						
N			fnsfGEN	fnsiGEN		1	1	1				
P			fpsfGEN	fpisGEN	1							
CH		-1/64			-1.5/31	1/14	-1/14			2/24.3	2/40.1	-1

COD
Nitrogen
Phosphorus
Alkalinity (charge)

A.1.1.1. Matrice Peterson du modèle A3TX (suite)

Composés 12 à 24

totallib		1	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
		Stoichiometry matrix:													
J	Rates	xs	xl	xsto	xHET	xpha	xpp	xgly	xPAO	xNIT	xhdp4	xhpo4	xfeoh	xFEP	
	Units:	g COD	g N	g COD	g COD	g COD	g P	g COD	g COD	g COD	g TSS	g TSS	g TSS	g TSS	
1	rlysGEN	-1													
2	rsaxsto2HET			ysaxstoHET											
3	rsaxstoaxHET			ysaxstoHET											
4	rsfxsto2HET			ysfxstoHET											
5	rsfxstoaxHET			ysfxstoHET											
6	rsstogroo2HET			-1/ysstogroHET	1										
7	rsstogroaxHET			-1/ysstogroHET	1										
8	rendo2HET		hoHET		-1										
9	rendaxHET		hoHET		-1										
10	rsstoxheto2HET			-1											
11	rsstoxhetaxHET			-1											
12	rferHET														
13	rgroo2NIT									1					
14	rendo2NIT		hoHET							-1					
15	rendaxNIT		hoHET							-1					
16	rsphaastoanPAO					ysaxphaPAO	-ysppphaPAO	-yglyxphaPAO							
17	rspo4relanPAO						-1								
18	rsphalyso2PAO					-1			1/yxphao2PAO						
19	rsppsto2PAO						1		-1/yxppo2PAO						
20	rsglysto2PAO							1	-1/yxglyo2PAO						
21	rendo2PAO								-bo2PAO/bso2PAO						
22	rsphalysaxPAO					-1			1/yxphaaxPAO						
23	rsppstoaxPAO						1		-1/yxppaxPAO						
24	rsglystoaxPAO							1	-1/yxglyaxPAO						
25	rendaxPAO								-baxPAO/bsno3PAO						
26	rsndpo4preCAP										6 78				
27	rsndpo4redCAP										-6 78				
28	rsnhpo4preCAP										-6 78	5 41			
29	rpreFEP													-3 45	4 87
30	rredFEP													3 45	-4 87

		Conservation matrix:														
	COD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	N	fnxsGEN	fnxGEN			fnbmGEN				fnbmGEN	fnbmGEN					COD
	P	fpxsGEN	fpoGEN			fpbmGEN		1		fpbmGEN	fpbmGEN	1/6 78	1/5 41			0 205
	CH			ccc												Alkalinity (charge)

A.1.1.2. Expression des taux de réaction

Rates	Process description	Process rate equations:
rlysGEN	Hydrolysis (lysis of xs) (GEN)	$k_{rllysGEN} * M_{xlysGEN} * x_{HET}$
rsaxstoo2HET	Aerobic storage of sa to xsto (HET)	$k_{rsaxstoHET} * M_{so2HET} * M_{saHET} * x_{HET}$
raaxstoaxHET	Anoxic storage of sa to xsto (HET)	$k_{raaxstoHET} * e_{taaxstoaxHET} * Iso2HET * M_{sno3HET} * M_{saHET} * x_{HET}$
rshstoo2HET	Aerobic storage of sf to xsto (HET)	$k_{rshstoHET} * M_{so2HET} * M_{sfHET} * x_{HET}$
rahsstoaxHET	Anoxic storage of sf to xsto (HET)	$k_{rahsstoHET} * e_{tahsstoaxHET} * Iso2HET * M_{sno3HET} * M_{sfHET} * x_{HET}$
rxstogroo2HET	Aerobic growth on xsto (HET)	$\mu_{xHET} * M_{so2HET} * M_{snh4nutHET} * M_{saikHET} * M_{xstoHET} * x_{HET}$
rxstogroaxHET	Anoxic growth on xsto (HET)	$\mu_{xHET} * e_{taxstogroaxHET} * Iso2HET * M_{sno3HET} * M_{snh4nutHET} * M_{saikHET} * M_{xstoHET} * x_{HET}$
rendo2HET	Aerobic endogenous respiration (HET)	$b_{o2HET} * M_{so2HET} * x_{HET}$
rendaxHET	Anoxic endogenous respiration (HET)	$b_{axHET} * Iso2HET * M_{sno3HET} * x_{HET}$
rxstoxheto2HET	Aerobic respiration of xsto (HET)	$b_{xsto2HET} * M_{so2HET} * x_{sto}$
rxstoxhetaxHET	Anoxic respiration of xsto (HET)	$b_{xstoaxHET} * Iso2HET * M_{sno3HET} * x_{sto}$
rferHET	Fermentation of sf to sa (HET)	$k_{rferHET} * Iso2HET * Iso3HET * M_{sferHET} * M_{saikHET} * x_{HET}$
rgroo2NIT	Nitrification (aerobic) (NIT)	$\mu_{NIT} * M_{so2NIT} * M_{snh4NIT} * M_{saikNIT} * x_{NIT}$
rendo2NIT	Aerobic endogenous respiration (NIT)	$b_{o2NIT} * M_{so2NIT} * x_{NIT}$
rendaxNIT	Anoxic endogenous respiration (NIT)	$b_{axNIT} * Iso2NIT * M_{sno3NIT} * x_{NIT}$
rxphastoanPAO	Storage of PHA (PAO)	$k_{rsamaxPAO} * M_{saPAO} * Iso2PAO * Iso3PAO * M_{xglyPAO} * M_{xppPAO} * M_{smgPAO} * x_{PAO}$
rspo4reJanPAO	Anaerobic maintenance (PAO)	$b_{xppanPAO} * Iso2PAO * Iso3PAO * M_{xppPAO} * M_{smgPAO} * x_{PAO}$
rxphalyso2PAO	Aerobic lysis of PHA (PAO)	$k_{rxphaPAO} * (x_{phaPAO})^{2/3} * M_{so2PAO} * M_{spo4nutPAO} * M_{snh4nutPAO} * M_{saikPAO} * I_{xphaminPAO} * x_{PAO}$
rxppstoo2PAO	Aerobic storage of poly-P (PAO)	$k_{rxppPAO} * (1 / (I_{xppPAO})) * M_{so2gppPAO} * M_{srxppPAO} * M_{smgPAO} * I_{xppinhPAO} * x_{PAO}$
rxglystoo2PAO	Aerobic glycogen formation (PAO)	$k_{xglyPAO} * ((x_{phaPAO})^{2/3} / (I_{xglyPAO})) * M_{so2PAO} * x_{PAO}$
rendo2PAO	Aerobic maintenance (PAO)	$b_{so2PAO} * M_{so2PAO} * M_{xphaPAO} * x_{PAO}$
rxphalysexPAO	Anoxic lysis of PHA (PAO)	$k_{rxphaPAO} * e_{taaxPAO} * (x_{phaPAO})^{2/3} * Iso2PAO * M_{sno3PAO} * M_{spo4nutPAO} * M_{snh4nutPAO} * M_{saikPAO} * I_{xppinhPAO} * I_{xphaminPAO} * x_{PAO}$
rxppstoaxPAO	Anoxic storage of poly-P (PAO)	$k_{rxppPAO} * e_{taaxPAO} * (1 / (I_{xppPAO})) * M_{srxppPAO} * Iso2PAO * M_{sno3gppPAO} * x_{PAO}$
rxglystoaxPAO	Anoxic glycogen formation (PAO)	$k_{xglyPAO} * e_{taaxPAO} * ((x_{phaPAO})^{2/3} / (I_{xglyPAO})) * Iso2PAO * M_{sno3PAO} * x_{PAO}$
rendaxPAO	Anoxic maintenance (PAO)	$b_{sno3PAO} * Iso2PAO * M_{sno3PAO} * M_{xphaPAO} * x_{PAO}$
rxhdpo4preCAP	xhdpo4 formation (CAP)	$k_{xhdpo4CAP} * p_{hiCAP} * s_{po4} * T_{2CAP} * s_{ca} * I_{xhdpo41CAP} * M_{saikCAP}$
rxhdpo4redCAP	xhdpo4 redissolution (CAP)	$((k_{xhdpo4CAP} * I_{xhdpo4CAP}) / (1.94 * 10^{10} * (14 - pH))) * (10^{2 * (14 - pH)}) / ((2 * CAP * s_{ca})) * M_{xhdpo42CAP}$
rxhapo4preCAP	xhapo4 (apatite) formation (CAP)	$k_{xhapo4CAP} * M_{xhdpo42CAP}$
rpreFEP	Iron phosphate formation (FEP)	$k_{rpreFEP} * s_{po4} * x_{feoh}$
rredFEP	Iron phosphate redissolution (FEP)	$k_{redFEP} * M_{saikFEP} * x_{fep}$

A.1.1.3. Fonctions de saturation et d'inhibition

Saturation and Inhibition function equations:	Saturation and Inhibition functions
Hydrolysis	
$M_{XslySGEN} = (x_s / (x_{HET})) / (k_{XslySGEN} + x_s / (x_{HET}))$	Saturation function for X_S / X_H for hydrolysis
Heterotrophs	
$M_{so2HET} = so_2 / (k_{so2HET} + so_2)$	Saturation function for O_2 for heterotrophs
$I_{sno3HET} = k_{sno3HET} / (k_{sno3HET} + sno_3)$	Inhibition function for NO_3 for heterotrophs
$I_{so2HET} = k_{so2HET} / (k_{so2HET} + so_2)$	Inhibition function by O_2 for heterotrophs
$M_{saHET} = sa / (k_{saHET} + sa)$	Saturation function for VFA (SA) for heterotrophs
$M_{salkHET} = salk / (k_{salkHET} + salk)$	Saturation function for alkalinity for heterotrophs
$M_{sfHET} = sf / (k_{sfHET} + sf)$	Saturation function for fermentable substrate (SF) for heterotrophs
$M_{sfferHET} = sf / (k_{sfferHET} + sf)$	Saturation function for SF for fermentation for heterotrophs
$M_{snh4nutHET} = snh_4 / (k_{snh4nutHET} + snh_4)$	Saturation function for NH_4 for heterotrophs
$M_{sno3HET} = sno_3 / (k_{sno3HET} + sno_3)$	Saturation function for NO_3 for heterotrophs
$M_{spo4nutHET} = spo_4 / (k_{spo4nutHET} + spo_4)$	Saturation function for o- PO_4 for heterotrophs
$M_{XstoHET} = (x_{sto}/(x_{HET})) / (k_{XstoHET} + (x_{sto}/(x_{HET})))$	Saturation function for X_{sto}/X_h for heterotrophs
Phosphorus accumulating organisms	
$I_{so2PAO} = k_{so2PAO} / (k_{so2PAO} + so_2)$	Inhibition function by O_2 for PAOs
$I_{xppinhPAO} = (f_{ppmaxPAO} - f_{ppPAO}) / (1.05 * f_{ppmaxPAO} - f_{ppPAO})$	Inhibition function for SA in the presence of both SA & SF for PAOs
$I_{xphaminPAO} = (f_{phaPAO} - f_{phaminPAO}) / (k_{xphainhPAO} + f_{phaPAO})$	Inhibition function of PHA lysis for minimal fraction of PHA in PAO
$M_{spxppPAO} = spo_4 / (k_{spxppPAO} + spo_4)$	Saturation function for P content of PAO for the storage as poly-P for PAOs
$M_{saPAO} = sa / (k_{saPAO} + sa)$	Saturation function for VFAs (SA) for PAOs
$M_{salkPAO} = salk / (k_{salkPAO} + salk)$	Saturation function for alkalinity for PAOs
$M_{snh4nutPAO} = snh_4 / (k_{snh4nutPAO} + snh_4)$	Saturation function for NH_4 for PAOs
$M_{sno3PAO} = sno_3 / (k_{sno3PAO} + sno_3)$	Saturation function for NO_3 for PAOs
$M_{sno3gppPAO} = sno_3 / (k_{sno3PAO} * gppPAO + sno_3)$	Saturation function for NO_3 for anoxic storage of poly-P for PAOs
$I_{sno3PAO} = k_{sno3PAO} / (k_{sno3PAO} + sno_3)$	Inhibition function for NO_3 for PAOs
$M_{so2PAO} = so_2 / (k_{so2PAO} + so_2)$	Saturation function for O_2 for PAOs
$M_{so2gppPAO} = so_2 / (k_{so2PAO} * gppPAO + so_2)$	Saturation function for O_2 for aerobic poly-P storage for PAOs
$M_{spo4nutPAO} = spo_4 / (k_{spo4nutPAO} + spo_4)$	Saturation function for o- PO_4 for PAOs
$M_{smgPAO} = smg / (k_{smgPAO} + smg)$	Saturation function for magnesium for PAOs
$M_{xphaPAO} = xpha / (k_{xphaPAO} + xpha)$	Saturation function due to the maximum amount of PHA storable for PAOs
$M_{xppPAO} = xpp / (k_{xppPAO} + xpp)$	Saturation function for poly-P storage for PAOs
$M_{xglyPAO} = xgly / (k_{xglyPAO} + xgly)$	Saturation function for glycogen storage for PAOs

A.1.1.3. Fonctions de saturation et d'inhibition (suite)

Nitrifiers	
$M_{so2NIT} = so2 / (k_{so2NIT} + so2)$	Saturation function for O2 for nitrifiers
$I_{so2NIT} = k_{so2NIT} / (k_{so2NIT} + so2)$	Inhibition function for O2 for nitrifiers
$M_{snh4NIT} = snh4 / (k_{snh4NIT} + snh4)$	Saturation function for NH4 for nitrifiers
$M_{sno3NIT} = sno3 / (k_{sno3NIT} + sno3)$	Saturation function for NO3 for nitrifiers
$M_{spo4nutNIT} = spo4 / (k_{spo4NIT} + spo4)$	Saturation function for o-PO4 for nitrifiers
$M_{salkNIT} = salk / (k_{salkNIT} + salk)$	Saturation function for alkalinity for nitrifiers
Metal phosphate precipitation	
$I_{xhdpo41CAP} = I_{xhdpo41CAP} / (I_{xhdpo41CAP} + xhdpo4 / (xTSS))$	Inhibition function for xhdpo4
$M_{xhdpo42CAP} = (xhdpo4 / (xTSS)) / (I_{xhdpo42CAP} + (xhdpo4 / (xTSS)))$	Saturation function for xhpo4 and xhapo4
$M_{so2phCAP} = so2 / (k_{so2phCAP} + so2)$	Saturation function for pH by oxygen for calcium phosphate precipitation
$M_{salkCAP} = salk / (k_{salkCAP} + salk)$	Saturation function for alkalinity for xhdpo4
$M_{salkFEP} = salk / (k_{salkFEP} + salk)$	Saturation function for alkalinity for iron phosphate redissolution
FRACTIONS & EQUATIONS	
PAOs	
$f_{xphaPAO} = xpha / (xPAO)$	Fraction of PHA in the PAOs
$f_{xppPAO} = xpp / (xPAO)$	Fraction of poly-P in the PAOs
$f_{xglyPAO} = xgly / (xPAO)$	Fraction of glycogen in the PAOs
Precipitation	
$pH = phancon + M_{so2phCAP} * (pho2con - phancon)$	pH estimated between its anaerobic and aerobic values using a saturation function with O2
$phiCAP = (f1CAP / f2CAP) * (10^{-(pH - 7.2)}) * (1 / (1 + ((f1CAP / f2CAP) * 10^{-(pH - 7.2)})))$	Fraction of HPO_4^{2-}

A.1.2.1. Variables du modèle A3TX (suite)

ASM3-TUD GPS-X Typical Value Units Reference

Variable	Units	Typical Value	Reference
COMPOSITE VARIABLES			
Organic Matter (COD, BOD, TSS)			
soluble carbonaceous BOD ₅	g/m ³		
particulate carbonac. BOD ₅	g/m ³		
total carbonac. BOD ₅	g/m ³		
soluble carbonaceous BOD ₂₀	g/m ³		
particulate carbonac. BOD ₂₀	g/m ³		
total carbonac. BOD ₂₀	g/m ³		
soluble biodegradable COD (substrate)	g/m ³		
soluble COD	g/m ³		
particulate COD	g/m ³		
total COD	g/m ³		
volatile suspended solids	g/m ³		
suspended solids	g TSS / m ³		
Nitrogen			
soluble TKN	g/m ³		
particulate TKN	g/m ³		
total Kjeldahl nitrogen (TKN)	g/m ³		
total N	g/m ³		
Phosphorus			
xip	g/m ³		
soluble TP	g/m ³		
total phosphorus (TP)	g/m ³		
PAOs			
xphaPAO			
poly-P content of active biomass xPAO			
glycogen content of active biomass xPAO			
Precipitation of P			
phiCAP			
Correction coefficient for the activity of ions for calcium phosphate precipitation			
pH			
Stoichiometric coefficients for composite variables (ATTENTION: for biomass, not wastewater)			
fbodcod	g/g		
CBOD ₅ to CBOD ₂₀ ratio - INF			
Sol. carbonac. BOD ₂₀ / carbonac. BOD ₅ (sbod20 / bod20)			
ni	g/g		
VSS/TSS ratio - INF			
icv	g/g		
Particulate COD to VSS ratio - INF			
inh	g/g		
NH ₄ / TKN (anh4 / lkn)			
fbodcod	g/g		
carbonac. BOD / COD (bod / cod)			
fxs	g/g		
slowly biodegrad. organic matter / particul. COD (xs / xcod)			
frbh	g/g	1.42	
biomass COD / particul. COD (xb / xcod)			
fral	g/g		
inert soluble matter / soluble COD (si / scod)			
fbod	g/g		
inert-order rate (base e) for soluble carbonac. BOD (Metcalf & Eddy, 1991)			
fbodp	g/g	0.4	
first-order rate (base e) for particulate carbonac. BOD			

X1755

A.1.2.2. Paramètres stœchiométriques et cinétiques

ASM3-TUD Reference	GPS-X	at 10°C	at 20°C (or default)	Units
	STOICHIOMETRIC AND KINETIC PARAMETERS			
	<i>General: Heterotrophs, PAOs and Autotrophic nitrifiers</i>			
	<i>Stoichiometric & Kinetic - Composite variables (GEN)</i>			
icv	fcodvss_con	Particulate COD to VSS ratio - GEN, a constant value for the reactor and its effluent as long as the reactor is not empty		1.48 g COD/g VSS
	fbod5bod20	Total CBOD ₅ to total CBOD ₂₀ ratio - GEN		0.66 g BOD/g BOD
	fsbod20scod	Soluble CBOD20 / soluble COD ratio - GEN		0.95 g BOD/g COD
	fxbod20xcod	Particulate CBOD20 / particulate COD ratio - GEN		0.95 g BOD/g COD
	ksbod	Soluble CBOD rate constant (base e) - GEN		0.30 d ⁻¹
	kobod	Particulate CBOD rate constant (base e) - GEN		0.20 d ⁻¹
	<i>Stoichiometric - General (GEN)</i>			
fnbm	fnbmGEN	N content of active biomass - GEN		0.07 g N / g COD
fnSF	fnSFGEN	N content of fermentable substrate S _F - GEN		0.03 g N / g COD
fnSI	fnSIGEN	N content of inert soluble COD S _I - GEN		0.01 g N / g COD
fnXI	fnXIGEN	N content of inert particulate COD - GEN		0.02 g N / g COD
fnXS	fnXSGEN	N content of slowly biodegradable substrate X _S - GEN		0.04 g N / g COD
fpbm	fpbmGEN	P content of active biomass - GEN		0.02 g P / g COD
fpSF	fpSFGEN	P content of fermentable substrate S _F - GEN		0.01 g P / g COD
fpSI	fpSIGEN	P content of inert soluble COD S _I - GEN		0.00 g P / g COD
fpXI	fpXIGEN	P content of inert particulate COD - GEN		0.01 g P / g COD
fpXS	fpXSGEN	P content of slowly biodegradable substrate X _S - GEN		0.01 g P / g COD
fSI	fxsIIysGEN	Fraction of soluble inert COD (S _I) resulting from the lysis of X _S - GEN		0.00 g COD / g COD
	<i>Kinetic - General (GEN)</i>			
k _h	krhysGEN	Max specific rate for hydrolysis of the particulate substrate - GEN		2.00 3.00 d ⁻¹
K _X	koxhysGEN	Satur. coeff. for hydrolysis of particulate COD - GEN		1.00 1.00 g COD / g COD
	m _{Xsly} GEN	Monod satur. function for X _S / X _{u,GT} for hydrolysis - GEN		

A.1.2.2. Paramètres stœchiométriques et cinétiques (suite)

ASM3-TUD Reference	GPS-X		at 10°C	at 20°C	Units
	STOICHIOMETRIC AND KINETIC PARAMETERS				
	Heterotrophs			(or default)	
	Stoichiometric - Heterotrophs (HET)				
f_{xi}	$f_{xlysHET}$	Fraction of inert (endog.) COD generated by het. active biomass lysis		0.10	g COD / g COD
Y_H	$y_{xstgroHET}$	Yield coeff. for aerobic growth of heterotr. on x_{sto}		0.63	g COD / g COD
Y_{sto}	$y_{saxstoHET}$	Yield coeff. for aerobic storage of s_a as x_{sto} (heterotrophs)		0.80	gCOD/gCOD
Y_{sto}	$y_{sfxstoHET}$	Yield coeff. for aerobic storage of s_f as x_{sto} (heterotrophs)		0.80	gCOD/gCOD
β	f_{iHET}	Fraction of partic. inert COD (xi) resulting from the endo. resp. of x_{HET}		0.28	
	Kinetic - Heterotrophs (HET)				
k_{sto}	$k_{rmaxstoHET}$	Rate constant for s_a storage by heterotrophs	2.50	5.00	g COD/g COD / d
k_{sto}	$k_{rmaxstoHET}$	Rate constant for s_f storage by heterotrophs	2.50	5.00	g COD/g COD / d
μ_H	μ_{HET}	Max growth rate of heterotr. on x_{sto}	1.00	2.00	g COD/g COD / d
q_b	$k_{rferHET}$	Max specific rate of fermentation by heterotr.	1.50	3.00	d^{-1}
η_{NO3}	$e_{tagroaxHET}$	Reduction factor for growth of heterotr. by denitrification	0.80	0.80	-
η_{NO3}	$e_{tastoxHET}$	Reduction factor for anoxic storage of s_f and s_a to x_{sto} by heterotrophs	0.8	0.8	
b_{HO2}	b_{o2HET}	Aerobic endogenous respiration rate of the heterotrophs	0.1	0.2	gCOD/gCOD/d
b_{HNO}	b_{axHET}	Anoxic endogenous respiration rate of the heterotrophs	0.05	0.1	gCOD/gCOD/d
b_{STOO2}	$b_{xsto2HET}$	Aerobic endogenous respiration rate of X_{sto} by the heterotrophs	0.1	0.2	gCOD/gCOD/ d
b_{STONO}	$b_{xstoaxHET}$	Anoxic endogenous respiration rate of X_{sto} by the heterotrophs	0.05	0.1	gCOD/gCOD/ d
K_{O2}	k_{so2HET}	Satur. / inhib. coeff. for O_2 for heter. (electron acceptor)	0.20	0.20	g O_2 / m^3
	M_{so2HET}	Monod satur. function for O_2 for heterotr.			
	I_{so2HET}	Inhibition function by O_2 for heterotr.			
K_A	k_{saHET}	Satur. coeff. For storage of S_A by heterotrophs	2.00	2.00	g COD / m^3
K_F	k_{sfHET}	Satur. coeff. For storage of S_F by heterotrophs	2.00	2.00	g COD / m^3
	M_{saHET}	Monod satur. function for S_A for heterotr.			
	M_{sfHET}	Monod satur. function for S_F for heterotr.			
K_b	$k_{sferHET}$	Satur. coeff. for fermentation of S_F	20.00	20.00	g COD / m^3
	$M_{sferHET}$	Monod satur. function for S_F for fermentation for heterotr.			
K_{NH4}	$k_{snh4nutHET}$	Satur. coeff. for NH_4 as nutrient for heterotr.	0.01	0.01	g N / m^3
	$k_{spo4nutHET}$	Satur. coeff. for PO_4 as nutrient for heterotr.	0.01	0.01	g P / m^3
	$M_{snh4nutHET}$	Monod satur. function for NH_4 as nutrient for heterotr.			
K_{NO3}	$k_{sno3HET}$	Satur. / inhib. coeff. for nitrate (to N_2) for heterotr.	0.50	0.50	g N / m^3
	$M_{sno3HET}$	Monod satur. function for NO_3 for heterotr.			
	$I_{sno3HET}$	Inhibition function by NO_3 for heterotr.			
K_{ALK}	$k_{salkHET}$	Satur. coeff. for ALK for heterotr.	0.10	0.10	mole HCO_3^- / m^3
	$M_{salkHET}$	Monod satur. function for ALK for heterotr.			
K_{sto}	$k_{xstoHET}$	Saturation constant for x_{sto} by heterotrophs	1.00	1.00	g COD / g COD
	$M_{xstoHET}$	Monod satur. function for x_{sto} for growth on x_{sto} (heterotr.)			

A.1.2.2. Paramètres stœchiométriques et cinétiques (suite)

ASM3-TUD Reference	GPS-X			
			at 10°C	at 20°C
	Phosphorus accumulating organisms			
	Stoichiometric - Phosphorus accumulating organisms (PAO)			
	gppPAO	Nitrate sensitivity factor for poly-P formation	0.10	-
K _{MAX}	fxppmaxPAO	Max ratio of X _{pp} / X _{PAO} in PAO	0.36	0.36 g P / g COD
f _{XI}	yxliysPAO	Yield of particulate inert COD generated by PAO biomass lysis	0.10	g COD / g COD
Y _{PHA}	ysaxphaPAO	PHA stored per acetate consumed	1.50	g COD/g COD
Y _{PHAO}	yxphao2PAO	Aerobic yield coeff. for PHA (PHA consumed/biomass formed)	1.44	g COD/g COD
Y _{PHANO}	yxphaaxPAO	Anoxic yield coeff. for PHA (PHA consumed/biomass formed)	1.76	g COD/g COD
Y _{PO4}	yxppxphaPAO	PP requirement (PO ₄ release) per PHA stored by PAO	0.36	g P / g COD
	fxphaminPAO	Min ratio of X _{phn} / X _{PAO} in PAO	0.05	
Y _{PP0}	yxppo2PAO	Aerobic yield coeff. for poly-P (poly-P formed / biomass formed)	4.49	g P/g COD
Y _{PPNO}	yxppaxPAO	Anoxic yield coeff. for poly-P (poly-P formed / biomass formed)	2.61	g P/g COD
Y _{GY}	yxglyxphaPAO	Glycogen consumed per acetate stored as PHA	0.50	g COD/g COD
Y _{GLYO}	yxglyo2PAO	Aerobic yield coeff. for glycogen (glycogen formed/biomass formed)	1.27	g COD/g COD
Y _{GLYNO}	yxglyaxPAO	Anoxic yield coeff. for glycogen (glycogen formed/biomass formed)	1.59	g COD/g COD
	Kinetic - Phosphorus accumulating organisms (PAOs)			
m _{an}	bxppanPAO	Rate of poly-P degradation for anaerobic maintenance	0.05	g P/g COD/d
m _{PACO}	bo2PAO	Rate of biomass (xPAO) consumption for aerobic maintenance	0.07	g COD/g COD/d
m _{O2}	bso2PAO	Rate of O ₂ consumption for aerobic maintenance	0.06	g COD/g COD/d
m _{PAONO}	baxPAO	Rate of biomass (xPAO) consumption for anoxic maintenance	0.06	g COD/g COD/d
m _{NO}	bsno3PAO	Rate of NO ₃ consumption for anoxic maintenance	0.02	g N/g COD/d
q _{SMAX}	krsamaxPAO	Maximum rate of VFA storage by PAO	9.67	g COD/g COD/d
k _{PHA}	krxphaPAO	PHA consumption rate	7.55	g COD/g COD/d
k _{PP}	krxppPAO	Poly-P synthesis rate	0.11	g P/g COD/d
k _{GLY}	krxglyPAO	Glycogen formation rate	0.15	g COD/g COD/d
η _{NO3}	etaaxPAO	Reduction factor for anoxic activity of PAO	0.80	-
K _{O2}	kso2PAO	Satur. / inhib. coeff. for O ₂ (el. accept.) for PAO	0.20	0.20 g O ₂ / m ³
	Mso2PAO	Monod satur. function for O ₂ (el. accept.) for PAO		
	Iso2PAO	Inhib. function for O ₂ (el. accept.) for PAO		
K _A	ksaPAO	Satur. coeff. for S _A for PHA storage by PAO	4.00	4.00 g COD / m ³
	MsaPAO	Monod satur. function for S _A for PHA storage by PAO		
K _{PS}	kspxppPAO	Satur. coeff. for P for storage of poly-P by PAO	0.25	0.25 g P / m ³
	MspxppPAO	Monod function for P in storage of PP by PAO		
K _P	kspo4nutPAO	Satur. coeff. for P as nutrient for PAO	0.20	0.20 g P / m ³
	Mspo4nutPAO	Monod satur. function for P as nutrient for PAO		
K _{NH4}	ksnh4nutPAO	Satur. coeff. for NH ₄ as nutrient for PAO	0.05	0.05 g N / m ³
	Msnh4nutPAO	Monod satur. function for NH ₄ as nutrient for PAO		
K _{NO3}	ksno3PAO	Satur. coeff. for NO ₃ (el. accept.) for PAO	1.40	g N / m ³
	Msno3PAO	Monod satur. function for NO ₃ (el. accept.) for PAO		
	ksmgPAO	Satur. coeff. for magnesium for PAO	5	g Mg / m ³
	MsmgPAO	Monod satur. function for magnesium for PAO		
K _{ALK}	ksalkPAO	Satur. coeff. for alkalinity for PAO	0.10	0.10 mole HCO ₃ ⁻ / m ³
	MsalkPAO	Monod satur. function for alkalinity for PAO		
	lxphainhPAO	Inhib. coeff. for minimal fraction of PHA in PAO	0.01	
K _{PHA}	lxphaPAO	Satur. coeff. for PHA for PAO	0.01	0.01 g COD / m ³
	MxphaPAO	Monod satur. function for PHA for PAO		
K _{PP}	lxppPAO	Satur. coeff. for poly-P storage by PAO	0.01	0.01 g P / m ³
	MxppPAO	Monod saturation function for poly-P storage by PAO		
K _{IPP}	lxppinhPAO	Inhibition coeff. for PP storage	0.02	0.02 g COD / g COD
	bxppinhPAO	Inhibition function for PP storage		
K _{gly}	lxglyPAO	Satur. coeff. for glycogen in storage of PHA by PAO	0.01	0.01 g COD / m ³
	MxglyPAO	Monod function for glycogen in storage of PHA by PAO		

A.1.2.2. Paramètres stœchiométriques et cinétiques (suite)

ASM3-TUD Reference	GPS-X		at 10°C	at 20°C	Units
Nitrifiers					
Stoichiometric - Nitrifiers (NIT)					
Y _A	yNIT	Yield coeff. for nitrifiers per NH ₄ used		0.24	g COD / g N
f _{..}	fxlysnIT	Fraction of inert COD (endog. residue) generated by nitrifiers lysis		0.10	g COD / g COD
Kinetic - Nitrifiers (NIT)					
mu _A	muNIT	Maximum specific rate of nitrification	0.35	1.00	d ⁻¹
baO ₂	bo2NIT	Rate of aerobic endogenous respiration for xNIT	0.05	0.15	gCOD/gCOD/d
baN _O	baxNIT	Rate of anoxic endogenous respiration for xNIT	0.02	0.05	gCOD/gCOD/d
K _{s,2}	kso2NIT	Satur. coeff. for O ₂ (el. accept.) for nitrifiers	0.50	0.50	g O ₂ / m ³
	Mso2NIT	Saturation function for O ₂ for nitrifiers			
KN ₃	ksno3NIT	Satur. coeff. for NO ₃ (el. accept.) for nitrifiers	0.50	0.50	g N / m ³
	Msn3NIT	Satur. function for NO ₃ (el. accept.) for nitrifiers			
	kspo4NIT	Satur. coeff. for PO ₄ as substrate for nitrifiers	1.00	1.00	g P / m ³
K _{s,4}	ksnh4NIT	Satur. coeff. for NH ₄ as substrate for nitrifiers	1.00	1.00	g N / m ³
	Msnh4NIT	saturation function for NH ₄ as substrate for nitrifiers			
K _{s,5}	ksalkNIT	Satur. coeff. for ALK for nitrifiers	0.50	0.50	mole HCO ₃ / m ³
	MsalNIT	Saturation function for alkalinity for nitrifiers			
Precipitation of phosphate with metals					
Kinetic - Phosphorus Precipitation (PME)					
Calcium phosphate precipitation					
kHDP	knhdpo4CAP	Maximum rate constant for hydroxydicalcium phosphate formation or redissolution	0.45	0.29	gCa/m ³ /d
kHAP	knhpo4CAP	Rate constant for hydroxyapatite formation	31.50	15.50	g P / m ³ / d
KHDP1	loxhdpo41CAP	Saturation coefficient for the precipitation of xhdpo4	0.03	0.03	gP/ gTSS
KHDP2	loxhdpo42CAP	Saturation coefficient for the dissolution of xhdpo4 and precipitation of xhpo4	0.0000300	0.0000300	gP/ gTSS
	lxhdpo41CAP	Inhibition function for the precipitation of xhdpo4			
	Mxhdpo42CAP	Saturation function for the dissolution of xhdpo4 and precipitation of xhpo4			
	ksalkCAP	Satur. coeff. for ALK for xhdpo4	0.10	0.10	mole HCO ₃ / m ³
	MsalCAP	Saturation function for alkalinity for xhdpo4			
	bxhdpo4CAP	Solubility product of HDP	1.00E-22	2.51E-23	gP gCa/m ⁴ /d
	f1CAP	Activity coefficient for monovalent ions; value at ionic strength I = 0.01	0.9	0.9	-
	f2CAP	Activity coefficient for bivalent ions; value at ionic strength I = 0.01	0.66	0.66	-
	pho2con	pH under aerobic conditions		7.7	pH units
	phancon	pH under anaerobic conditions		7.0	pH units
	kso2phCAP	Saturation coefficient to calculate the pH according to the oxygen concentration		0.1	g O ₂ / m ³
	Mso2phCAP	Saturation coefficient to calculate the pH according to the oxygen concentration			
Iron phosphate precipitation					
kPRE	krpreFEP	Rate constant for iron-phosphate precipitation	1.0	1.0	m ³ (gFe(OH) ₃) / d
kRED	krredFEP	Rate constant for iron-phosphate redissolution	0.6	0.6	d ⁻¹
	ksalkFEP	Saturation coefficient of alkalinity for iron-phosphate redissolution	0.5	0.5	mole HCO ₃ / m ³
	MsalFEP	Saturation function of alkalinity for iron-phosphate redissolution			

Temperature coefficient variables

Where appropriate for some kinetic parameters, an Arrhenius temperature variable name is created which is named "arr(var. name)"

For example, "arrmuHET" is the Arrhenius temperature coefficient for muH, the max growth rate of heterotrophs

The Arrhenius constant is calculated by: $Arr_T = (k_T / k_{T_2})^{(1 / (T_1 - T_2))}$

The reaction rate is corrected by multiplying by the following factor: $Arr^{(T - 20)}$.

The temperature range for applying the Arrhenius temperature coefficient should be bounded between a min and a max value.

A.1.2.3. Calcul des variables composites

Composite variables vector for GPS-X:

Organic Matter (COD, BOD, TSS)	
scod	$sa + sf + si$
xcod	$xi + xs + xpha + xHET + xPAO + xNIT$
cod	$xcod + scod$
sbod20	$fsbod20scod \cdot (scod - si)$
xbod20	$fxbod20xcod \cdot xcod$
bod20	$sbod20 + xbod20$
sbod5	$sbod20 \cdot \text{EXP}(-ksbod \cdot 5)$
xbod5	$xbod20 \cdot \text{EXP}(-kxbod \cdot 5)$
bod5	$xbod5 + sbod5$
xvss	$xcod / fcodvss$
xtnvss	$xinvss + xfeoh + xFEP + xhapo4 + xhdpo4$
xtss	$xvss + xtnvss$
Nitrogen	
stkn	$snh4 + sf \cdot fnsfGEN + si \cdot fnsiGEN$
xtkn	$xi \cdot fnxiGEN + xs \cdot fnxsGEN + (xHET + xPAO + xNIT) \cdot fnbmGEN$
tkn	$xtkn + stkn$
tn	$tkn + sno3$
Phosphorus	
xtp	$xs \cdot fpxsGEN + xi \cdot fpxiGEN + (xHET + xPAO + xNIT) \cdot fpbmGEN + xpp + xhdpo4 / 6.78 + xhapo4 / 5.41 + xFEP \cdot 0.205$
stp	$spo4 + sf \cdot fpsfGEN + si \cdot fpsiGEN$
tp	$xtp + stp$

ss	$sa + sf$
----	-----------

A.1.3. Nomenclature

Naming convention for variables in GPS-X

The general convention for naming variables for all GPS-X biological models, excluding anaerobic digestion but including phosphorus precipitation, is presented below.

As much as possible, the Recommended notation for wastewater treatment processes (Grau et al, 1982; Water Research, 16:1499-1505) was used.

The name "variable" refers to components that change dynamically (ex. oxygen) as well as parameters (ex. yield) that are normally constant.

Variable name structure:

A variable name can be composed of 3 parts, an optional prefix, a descriptive name and a suffix "P-descr-SUF"

The prefix is an optional single character, in upper case, and used to define:

- M Monod-type saturation function
- I Inhibition function

The descriptive name defines the function of the variable (see naming convention below):

As much as possible, the name of the variable used in the reference document presenting the model was used

The descriptive part of the variable name is always expressed in lower case; ex. snh_4 for NH_4

The suffix is composed of 3 upper case letters that characterizes the group of microorganism or the type of reaction (ex. phosphorus precipitation) involved

Microorganisms are indented to indicate that they belong to the above (sub-)category(ies).

Other sub-categories may be added as needed.

GEN	General; used when a coefficient applies to more than one group of microorganisms (ex. HET, PAO, NIT)
HET	Heterotrophic microorganisms (includes fixed biomass and non-PAO denitrifiers)
PAO	Phosphorus accumulating organisms (PAO)
PO2	Strict aerobic PAOs
PDN	Denitrifying PAO (use NO_x when O_2 absent but can use O_2 when it is present)
GAO	Glycogen accumulating microorganisms - G bacteria (does not include PAO that also store glycogen)
FIL	Filamentous microorganisms
FDO	Low DO filamentous microorganisms
FFM	Low F/M filamentous microorganisms
HIG	Higher microorganisms (ex. protozoa, rotifers)
AUT	Autotrophs (including not only nitrifiers but also others such as iron and sulfur bacteria)
NIT	Nitrifiers (autotrophs)
NNH	Ammonia oxidizers
NNO	Nitrite oxidizers
MEP	Metallic salt for phosphorus precipitation
FEP	Iron salt for phosphorus precipitation
FE2P	Iron salt Fe^{2+} for phosphorus precipitation (more or less useful as Fe^{2+} is transformed into Fe^{3+})
FE3P	Iron salt Fe^{3+} for phosphorus precipitation
ALP	Aluminum salt for phosphorus precipitation
CAP	Calcium salt involved in phosphorus precipitation

Notes:

Floc forming microorganisms are not specified but can be estimated as a composite variable, by adding the biomass of the appropriate groups of microorganisms.

CONVENTION FOR DESCRIPTIVE NAME (based as much as possible on Grau et al., 1982)

The descriptive name can be made of 4 parts: a) a function descriptor (optional),
b) a substrate (to product; opt.), c) a microbial or chemical activity (opt.) and
d) the redox conditions (opt.)

Examples:

- " snh_4 " is ammonia, a soluble component
- " Mso_2NIT " is the Monod saturation function (M) for nitrifying autotrophs (N) for oxygen (so_2)
- " kso_2NNH " is the half saturation coefficient for oxygen for ammonia oxidizers
- " $ysfsaHET$ ", consists of "y", "sf", "sa" and "HET", and is the yield of fermentation of sf into sa by the heterotrophs
- " $arrksnh_4NIT$ ", consists of "arr", "k", " snh_4 " and "NIT", and is the Arrhenius coefficient for the half-saturation coefficient of ammonia for nitrifiers

a) Function descriptors:

arr	Arrhenius temperature constant
eta	correction factor
f	fraction
k	rate, saturation constant
mu	max growth rate
q	max specific rate
r	rate
y	yield

A.1.3. Nomenclature (suite)

b) Substrates, products (or biomass; no need to specify the type of biomass if it is the same as that of the suffix)

State or composite variables (see also the complete list)

gch4	methane gas
gco2	carbon dioxide gas
sca	calcium
si	soluble inert organic matter
snh4	ammonia
sno2	nitrite
sno3	nitrate
snox	nitrate + nitrite
so2	oxygen as electron acceptor
stox	soluble toxic chemical
xi	particulate inert organic matter
xpha	poly- β -hydroxyalcanoates
xpo4	phosphate
xpp	polyphosphates
<i>Others</i>	
bm	biomass
s	soluble
x	particulate, biomass

c) Microbial or chemical activity

den	denitrification
end	endogenous respiration, maintenance
fer	fermentation
inh	inhibition
lim	limited (for P limited conditions)
lys	lysis, hydrolysis
nut	nutrient used for growth (for NH ₄ , NO ₃ and PO ₄ as nutrients)
pre	precipitation (for metal - P precipitation)
red	redissolution (for metal - P precipitation)
rel	release (for P from PAO)
slo	storage

d) Redox conditions

an	anaerobic
ax	anoxic
o2	aerobic (not "so2" which is soluble O ₂ as electron acceptor)

A.1.4. Remarque

Le facteur d'équivalence des nitrates relativement à la DCO est différent pour la nitrification et la dénitrification. Dans la matrice de conservation il a été fixé à -2,86 mg DCO/mg N (dénitrification) et par conséquent le coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans la réaction de nitrification (c13,COD) calculé à partir de cette matrice est faux. L'expression de ce coefficient est corrigée manuellement dans un des fichiers générés par le Model Developer en remplaçant la valeur de -2,86 mg DCO/mg N par celle de -4,57 mg DCO/mg N.

ANNEXE 2

CARACTÉRISATION DES AFFLUENTS

A.2.1 Affluent α

CONCENTRATION			Estimée	Connue
so2	Oxygène dissous (DCO négative)	mg DCO /L	0	
sa	Matière organique soluble fermentée (ex: acides gras volatils)	mg DCO /L	51	51
sf	Matière organique soluble fermentable (déjà biodégradée)	mg DCO /L	300	
si	Matière organique soluble inerte	mg DCO /L	48	
spo4	Phosphore soluble inorganique (principalement orthophosphate)	mg P/L	25	
snh4	NH ₄ + NH ₃	mg N/L	58	58
sno3	Nitrate et nitrite	mg N/L	0	0
sn2	Azote gazeux (N ₂)	mg N/L	0	
snd	Azote soluble biodégradable	mg N/L	7	
sni	Azote soluble inerte	mg N/L	6	
xnd	Azote particulaire biodégradable	mg N/L	20	
xni	Azote particulaire inerte	mg N/L	9	
smg	Ions magnésium	mg Mg /L	15	
sca	Ions calcium	mg Ca /L	86	86
salk	Alcalinité	mmol HCO ₃ ⁻ / L	8	
xs	Substrat particulaire lentement biodégradable	mg DCO /L	410	
xi	Matière organique particulaire inerte	mg DCO /L	70	
xHET	Biomasse hétérotrophe	mg DCO /L	100	
xpha	Poly-beta-hydroxyalkanoates (PHA) des PAO	mg DCO /L	0	
xpp	Polyphosphates des PAO	mg P/L	0	
xgly	Glycogène des PAO	mg DCO /L	0	
xPAO	Organismes accumulant les polyphosphates (PAO)	mg DCO /L	0	
xNIT	Organismes autotrophes nitrifiants	mg DCO /L	0	
xhdp04	Phosphate d'hydroxydicalcium (complexe intermédiaire)	mg TSS/L	0	
xhapo4	Hydroxyapatite (précipité final de phosphate de calcium)	mg TSS/L	32	
xfeoh	Hydroxyde ferreux	mg TSS/L	0	
xFEP	Phosphate ferreux	mg TSS/L	0	
xinvss	Matières non volatiles en suspension (sauf composés métalliques)	mg TSS/L	40	
STOECHIOMÉTRIE				
fcodvss	Rapport DCO particulaire sur MVES	mg DCO/ mg TSS	1.48	
fsbod20scod	Rapport DBO20 soluble sur DCO soluble	mg DCO/ mg DCO	0.95	
fxbod20xcod	Rapport DBO20 particulaire sur DCO particulaire	mg DCO/ mg DCO	0.95	
ksbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 soluble sur DBO20 soluble	d ⁻¹	0.08	
kxbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 part. sur DBO20 part.	d ⁻¹	0.08	

fpbmGEN	Fraction de P dans la biomasse active	mg P/ mg DCO	0.02	
fpsfGEN	Fraction de P dans le substrat fermentable sf	mg P/ mg DCO	0.01	
fpsiGEN	Fraction de P dans la DCO soluble inerte si	mg P/ mg DCO	0	
fpxiGEN	Fraction de P dans la DCO particulaire inerte xi	mg P/ mg DCO	0.01	
fpxsGEN	Fraction de P dans le substrat lentement biodégradable xs	mg P/ mg DCO	0.01	

VARIABLES COMPOSÉES

Matière organique (DCO, DBO, MES)

sbod5	BDO ₅ soluble	mg DCO /L	254.0848	
xbod5	BDO ₅ particulaire	mg DCO /L	369.3463	
bod5	BDO ₅ totale	mg DCO /L	623.4312	606
sbod20	BDO ₂₀ soluble	mg DCO /L	379.05	
xbod20	BDO ₂₀ particulaire	mg DCO /L	551	
bod20	BDO ₂₀ totale	mg DCO /L	930.05	
ss	DCO soluble biodégradable	mg DCO /L	351	
scod	DCO soluble	mg DCO /L	399	
xcod	DCO particulaire	mg DCO /L	580	
cod	DCO totale	mg DCO /L	979	1016
xvss	Matières volatiles en suspension	mg TSS/L	391.8919	
xtss	Matières en suspension	mg TSS/L	463.8919	468

Azote

stkn	NTK soluble	mg N/L	71	
xtn	NTK particulaire	mg N/L	29	
tn	Azote total Kjeldahl (NTK)	mg N/L	100	98
tn	Azote total	mg N/L	100	

Phosphore

xtp	Phosphore particulaire total	mg P/L	12.71497	
stp	Phosphore soluble total	mg P/L	28	
tp	Phosphore total (TP)	mg P/L	40.71497	38

A.2.2 Affluent δ

CONCENTRATION			Estimée	Connue
so2	Oxygène dissous (DCO négative)	mg DCO /L	0	
sa	Matière organique soluble fermentée (ex: acides gras volatils)	mg DCO /L	30	30
sf	Matière organique soluble fermentable (déjà biodégradée)	mg DCO /L	110	
si	Matière organique soluble inerte	mg DCO /L	60	60
spo4	Phosphore soluble inorganique (principalement orthophosphate)	mg P/L	42	42
snh4	NH ₄ + NH ₃	mg N/L	65	65
sno3	Nitrate et nitrite	mg N/L	0	0
sn2	Azote gazeux (N ₂)	mg N/L	0	
snd	Azote soluble biodégradable	mg N/L	4	
sni	Azote soluble inerte	mg N/L	3	
xnd	Azote particulaire biodégradable	mg N/L	15	
xni	Azote particulaire inerte	mg N/L	4	
smg	Ions magnésium	mg Mg /L	52	
sca	Ions calcium	mg Ca /L	80	80
salk	Alcalinité	mmol HCO ₃ ⁻ / L	8	
xs	Substrat particulaire lentement biodégradable	mg DCO /L	30	
xi	Matière organique particulaire inerte	mg DCO /L	30	
xHET	Biomasse hétérotrophe	mg DCO /L	150	
xpha	Poly-beta-hydroxyalkanoates (PHA) des PAO	mg DCO /L	0	
xpp	Polyphosphates des PAO	mg P/L	0	
xgly	Glycogène des PAO	mg DCO /L	0	
xPAO	Organismes accumulant les polyphosphates (PAO)	mg DCO /L	0	
xNIT	Organismes autotrophes nitrifiants	mg DCO /L	0	
xhdpo4	Phosphate d'hydroxydicalcium (complexe intermédiaire)	mg TSS/L	0	
xhapo4	Hydroxyapatite (précipité final de phosphate de calcium)	mg TSS/L	20	
xfeoh	Hydroxyde ferreux	mg TSS/L	0	
xFEP	Phosphate ferreux	mg TSS/L	0	
xinvss	Matières non volatiles en suspension (sauf composés métalliques)	mg TSS/L	20	
STOECHIMÉTRIE				
fcodvss	Rapport DCO particulaire sur MVES	mg DCO/ mg TSS	1.75	1.75
fsbod20scod	Rapport DBO20 soluble sur DCO soluble	mg DCO/mg DCO	0.95	
fbod20xcod	Rapport DBO20 particulaire sur DCO particulaire	mg DCO/mg DCO	0.95	
ksbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 soluble sur DBO20 soluble	d ⁻¹	0.2	
lxbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 part. sur DBO20 part.	d ⁻¹	0.09	
fpbmGEN	Fraction de P dans la biomasse active	mg P/ mg DCO	0.02	
fpsfGEN	Fraction de P dans le substrat fermentable sf	mg P/ mg DCO	0.01	
fpsiGEN	Fraction de P dans la DCO soluble inerte si	mg P/ mg DCO	0	

fpxiGEN	Fraction de P dans la DCO particulaire inerte xi	mg P/ mg DCO	0.01
fpxsGEN	Fraction de P dans le substrat lentement biodégradable xs	mg P/ mg DCO	0.01

VARIABLES COMPOSÉES

Matière organique (DCO, DBO, MES)

sbod5	BDO ₅ soluble	mg DCO /L	69.89709	60
xbod5	BDO ₅ particulaire	mg DCO /L	127.2068	140
bod5	BDO ₅ totale	mg DCO /L	197.1039	200
sbod20	BDO ₂₀ soluble	mg DCO /L	190	
xbod20	BDO ₂₀ particulaire	mg DCO /L	199.5	
bod20	BDO ₂₀ totale	mg DCO /L	389.5	
ss	DCO soluble biodégradable	mg DCO /L	140	
scod	DCO soluble	mg DCO /L	200	200
xcod	DCO particulaire	mg DCO /L	210	210
cod	DCO totale	mg DCO /L	410	410
xvss	Matières volatiles en suspension	mg TSS/L	120	120
xtss	Matières en suspension	mg TSS/L	160	160

Azote

stkn	NTK soluble	mg N/L	72	72
xtkn	NTK particulaire	mg N/L	19	20
tkn	Azote total Kjeldahl (NTK)	mg N/L	91	92
tn	Azote total	mg N/L	91	92

Phosphore

xtp	Phosphore particulaire total	mg P/L	7.296858	6
stp	Phosphore soluble total	mg P/L	43.1	44
tp	Phosphore total (TP)	mg P/L	50.39686	50

A.2.3 Affluent ε

CONCENTRATIONS			Estimée	Connue
so2	Oxygène dissous (DCO négative)	mg DCO /L	0	
sa	Matière organique soluble fermentée (ex: acides gras volatils)	mg DCO /L	28	28
sf	Matière organique soluble fermentable (déjà biodégradée)	mg DCO /L	92	
si	Matière organique soluble inerte	mg DCO /L	50	50
spo4	Phosphore soluble inorganique (principalement orthophosphate)	mg P/L	35	35
snh4	NH ₄ + NH ₃	mg N/L	85	85
sno3	Nitrate et nitrite	mg N/L	0	0
sn2	Azote gazeux (N ₂)	mg N/L	0	
snd	Azote soluble biodégradable	mg N/L	4	
sni	Azote soluble inerte	mg N/L	3	
xnd	Azote particulaire biodégradable	mg N/L	6	
xni	Azote particulaire inerte	mg N/L	1	
smg	Ions magnesium	mg Mg /L	43	43
sca	Ions calcium	mg Ca /L	50	50
salk	Alcalinité	mmol HCO ₃ ⁻ / L	8	
xs	Substrat particulaire lentement biodégradable	mg DCO /L	30	
xi	Matière organique particulaire inerte	mg DCO /L	30	
xHET	Biomasse hétérotrophe	mg DCO /L	70	
xpha	Poly-beta-hydroxyalkanoates (PHA) des PAO	mg DCO /L	0	
xpp	Polyphosphates des PAO	mg P/L	0	
xgly	Glycogène des PAO	mg DCO /L	0	
xPAO	Organismes accumulant les polyphosphates (PAO)	mg DCO /L	0	
xNIT	Organismes autotrophes nitrifiants	mg DCO /L	0	
xhdpo4	Phosphate d'hydroxydicalcium (complexe intermédiaire)	mg TSS/L	0	
xhapo4	Hydroxyapatite (précipité final de phosphate de calcium)	mg TSS/L	13	
xfeoh	Hydroxyde ferreux	mg TSS/L	0	
xFEP	Phosphate ferreux	mg TSS/L	0	
xinvss	Matières non volatiles en suspension (sauf composés métalliques)	mg TSS/L	0	
STOECHIO MÉTRIE				
fcodvss	Rapport DCO particulaire sur MVES	mg DCO/ mg TSS	2.15	2.15
fsbod20scod	Rapport DBO20 soluble sur DCO soluble	mg DCO/ mg DCO	0.82	0.82
fixbod20xcod	Rapport DBO20 particulaire sur DCO particulaire	mg DCO/ mg DCO	0.96	0.96
ksbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 soluble sur DBO20 soluble	d ⁻¹	0.2	0.2
kxbod	Constante (base e) pour le rapport DBO5 part. sur DBO20 part.	d ⁻¹	0.09	0.09
fpbmGEN	Fraction de P dans la biomasse active	mg P/ mg DCO	0.02	
fpsfGEN	Fraction de P dans le substrat fermentable sf	mg P/ mg DCO	0.01	

fpsiGEN	Fraction de P dans la DCO soluble inerte si	mg P/ mg DCO	0
fpxiGEN	Fraction de P dans la DCO particulaire inerte xi	mg P/ mg DCO	0.01
fpxsGEN	Fraction de P dans le substrat lentement biodégradable xs	mg P/ mg DCO	0.01

VARIABLES COMPOSÉES

Matière organique (DCO, DBO, MES)

sbod5	BDO ₅ soluble	mg DCO /L	51.28239	50
xbod5	BDO ₅ particulaire	mg DCO /L	79.57599	80
bod5	BDO ₅ totale	mg DCO /L	130.8584	130
sbod20	BDO ₂₀ soluble	mg DCO /L	139.4	140
xbod20	BDO ₂₀ particulaire	mg DCO /L	124.8	125
bod20	BDO ₂₀ totale	mg DCO /L	264.2	265
ss	DCO soluble biodégradable	mg DCO /L	120	
scod	DCO soluble	mg DCO /L	170	170
xcod	DCO particulaire	mg DCO /L	130	130
cod	DCO totale	mg DCO /L	300	300
xvss	Matières volatiles en suspension	mg TSS/L	60.46512	58
xtss	Matières en suspension	mg TSS/L	73.46512	67

Azote

stkn	NTK soluble	mg N/L	92	92
xtn	NTK particulaire	mg N/L	7	7
tkn	Azote total Kjeldahl (NTK)	mg N/L	99	99
tn	Azote total	mg N/L	99	99

Phosphore

xtp	Phosphore particulaire total	mg P/L	4.402957	5
stp	Phosphore soluble total	mg P/L	35.92	35
tp	Phosphore total (TP)	mg P/L	40.32296	40

ANNEXE 3
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A.3.1 Phase A : suivi régulier

Jour	Affluent											
	o-PO4	P total		NH4	NO3	NTK		DCO		MES	MVES	MiES
	mg P/L		mg N/L					mg DCO/L		mg /L		
	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Totale Filtrée				
9	37	65.5	41	91.3	0	109.8	91.3	468	226	212	184	28
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												0
17	36.3	36.3		97	0.2	113	101	350	228	90.7	73	17.7
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24	30.7	42.3		101	0.05			446	240	88	77	11
25												
26												
27												
28												
29												
30	30	44			0.17	116	102	540.7	208	218	167	51
31	30.6	40.7		105	0.16			425	220	114	100	14
32												
33	30.5	40.6			0.1			565	277	107.5	87.5	20
34												
35	29.3	41.5		94	0			375	122	91	77	14
36	33					117	99	362	198	124	87.5	36.5
37	31.4	47.2	37.6	97	0.1			360	183	110	93.8	16.2
38	31.4			75.6	0.1	114		328	132	90	76	14
39												
40	34	42.6			0.1			407	237	73.8	55	18.8
41	34					115	103	338	276	88.7	70	18.7
42	32	39.8			0.1			429	222	97.5	78.8	18.7
43	32.8	42.2			0.1	100	88.4	370	295	68.75	62.5	6.25
44	32.4			83.4	0.1			432	265	147		

A.3.1 Phase A : suivi régulier (suite)

Jour	Effluent										
	o-PO4	P total		NH4	NO3	NTK		DCO		MES	MVES
	mg P/L			mg N/L				mg DCO/L		mg /L	
	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Totale	Filtrée		
9	9.25	9.6	8.6					59.6	50.9	13	
10	8.5				77.4			36.5	22	13.3	8.2
11	8.18				74.3						
12	7.97				74			<10	<10		
13	8.05	8.5			75.1			<10	<10		
14	8.04				75.7			11.1			
15	7.47			0.7	75			38.2			
16	7.5				72.7			64.3	58.9		
17	7.3			0	75.8			98.7	58	17	13.5
18	6.9				77			76	58		
19	6.7				74			57	37		
20	6.15				70			70.7	60	22.5	13
21	5.4				63.5			66.7	57		
22	5.2				62			<10	<10	17	11
23	4.7				57.6			23	8		
24	4.3			0	65			<25	<25		
25	4.25				68.5			38	46	17.5	10.8
26											
27	3.8				60						
28	3.6										
29		3.95									
30	3.3				66.4	2.2		48.1	69.4	11.8	8.4
31	3.3				59			43	43	12	7.4
32	3.2				70.6			52.7	33		
33	3.6	3.94			69			62.8	53	9	6.5
34	3.7				64.4			60	56		
35	3.7			0	61.1			58	52	13.2	7.2
36	4.5				56			6	0		
37	4.9				75			40.9	44	18	10.8
38	4.9				69.8	0		50.4	51.7		
39	5.9				77.8			44.8	42.8		
40	6.8				76.4			76.5			
41	7.7	10.5			75.8			26		24.8	13.5
42	8.5				69.4			59.6			
43	9.2				62.5			35.6			
44	10.1	12			57.8			76		23	

A.3.1 Phase A : suivi régulier (suite)

Boues purgées												
	α-PO4	P total		NH4	NO3	NTK		DCO		MES	MIES	MVES
	mg P/L			mg N/L				mg DCO/L		mg /L		
Jour	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Totale	Filtrée			
9												
10												
11												
12												
13	8.7	233.2	7		66.8			58		2200	825	1375
14	9.5	196.1			70.7			2085	32	2480	1140	1340
15	8.9	162.18		0.7	68.5			1850	43.5	2150	1020	1130
16	8.3	212			64.2			1585	50	2290	1220	1070
17	8.1	201.4		0	70.5			1110	34	2355	1090	1265
18	7.65	199.28			70.5			1485	71	2430	1270	1160
19	7.1	210.94			70			1850	76	2251	1196	1055
20	7.3	199.28			60.5			1623	72	2302	1195	1107
21	6.5	190.8			59			1500	64	2315	1165	1150
22	6	204.58			58.5			1500	<10	2186	1188	998
23	5.9	196.1			54.9			1509	20	2126	841	1285
24	6.7	233.2			68			1355	<25	2012	1036	976
25	4.3	228			57			1395	41	2042	1084	958
26												
27												
28												
29												
30	3.3	202.5			62.8			986.8	39.5	2225	1235	990
31	3.6	204			59			1224	47	2248	1300	948
32	3.5	219			67.4			1189	29	2268	1314	954
33												
34		211				63	0	1305	55	2264	1328	936
35	4.1	201		0	61.2			1225	48	2144	1256	888
36	5.3	206			65	68		1053	16	2164	1274	890
37	4.8	206			70.2			820	56	1928	1094	834
38	5.2	220			69.8	60.6		1096	37.8	2016	1186	830
39	5.9				72.3			1088	60	2120	1242	878
40										2118	1292	826
41		211				57		1147	22	2000	1172	828
42	8.7	215			69.1			948	53	1990	1166	824
43	9.1	220			61	58.8		1095	38	2006	1168	838
44	10	198			55.7			970	66	1862		

A.3.1 Phase A : suivi régulier (suite)

Jour	Purge	Eff.	Chaux	NaAc	AN.	HCl	qO2	Bilans								
	Volumes						mg DCO /cycle	P			N			DCO		
	L		mL		L	mL		mg P			mg N			mg DCO		
								IN	OUT	OUT/IN	IN	OUT	IN-OUT	IN	OUT	OUT/IN
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16	0.53	3.7	38	82	4.356	6.4										
17	0.575	3.8	38	82	4.501	6.4										
18	0.57	3.8	38	82	4.496	6.4		163.4	143.5	0.88	508.7	380.9	127.7	2044.5	794.9	
19	0.58	3.8	38	82	4.506	6.4		163.2	139.8	0.86	508.1	380.4	127.7	2042.8	916.9	
20	0.59	3.9	38	82	4.616	6.4		163.6	147.8	0.90	509.2	365.9	143.4	2046.3	1044.4	
21	0.6	3.85	38	82	4.576	6.4	65.7	167.6	141.6	0.84	521.7	355.7	165.9	2084.8	949.6	
22	0.6	3.9	41	82	4.629	6.4		166.1	135.3	0.81	517.1	329.6	187.6	2070.8	1952.9	0.94
23	0.6	3.9	37	76	4.619	6.4	91.4	168.0	143.0	0.85	523.1	320.0	203.1	2089.3		
24	0.6	3.9	29	75	4.610	6.6		167.7	136.0	0.81	522.0	313.1	208.9	2495.0	2191.7	0.88
25	0.6	3.9	38	76	4.620	6.4		195.0	156.7	0.80	520.9	336.5	184.4	2482.6		
26								195.4	153.4	0.78	522.1	342.7	179.4	2104.1	678.5	
27																
28																
29																
30	0.6	3.77	31	81	4.494	11.8		197.8	136.4	0.69	521.4	330.8	190.6	2890.9	447.5	
31	0.6	3.77	35	71	4.488	12.1	96	182.7	137.3	0.75	520.6	298.8	221.9	2314.5	2149.1	0.93
32	0.6	3.77	35	74	4.487	8		182.6	146.3	0.80	520.5	347.8	172.7	2329.2	616.7	
33	0.59	3.76	35	70	4.463	8.2									236.1	
34	0.59	3.76	31	74	4.466	11		181.3	139.3	0.77	518.1	279.3	238.8	2100.5	587.2	
35	0.6	3.75	37	74	4.470	9	77	185.5	134.5	0.72	518.5	306.6	211.9	2097.6	1899.2	0.91
36	0.6	3.8	35	87	4.540	17.8		188.4	140.7	0.75	531.1	292.6	238.5	2141.5	246.7	
37	0.57	3.85	36	87	4.562	18		214.4	136.3	0.64	529.1	367.5	161.6	2141.0	348.5	
38	0.52	3.85	38	90	4.513	15		212.1	133.3	0.63	496.4	336.5	159.9	1992.7	490.6	
39	0.52	3.9	33	85	4.554	17		214.1	23.0	0.11	528.3	372.5	155.8	485.6	474.1	
40	0.505	3.83	35	85	4.472	17		190.5	26.0	0.14	518.8	323.2	195.6	2308.8	-41.5	
41	0.502	3.8	35	86	4.444	21		189.3	145.8	0.77	515.5	318.5	197.1	1991.7	337.6	
42	0.51	3.82	35	86	4.470	19		177.9	149.8	0.84	518.5	331.3	187.2	2407.9	391.0	
43	0.515	3.73	35	86	4.403	36		185.8	152.5	0.82	510.7	295.7	215.0	2120.7	329.1	
44	0.525	3.65	35	86	4.315	28		182.1	147.8	0.81	500.5	272.0	228.5	2355.6	395.9	

A.3.2 Phase B : suivi régulier

Jour	Affluent												
	o-PO4		P total		NH4	NO3		NTK		DCO		MES	MVES
	mg P/L				mg N/L				mg DCO/L		mg /L		
	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Totale	Filtrée				
46	31.6	38.3			0.1			374	200.9				
47	32.6	40.5			0.1			530	221				
48	32.1				0.1			366	246	129	100		
49	32.4	39			0.1	96.3	84.6	412	254	78.3	66.7		
50	33.3			81.2	0.1			434	282	68.8	61.25		
51	32.7	40.2			0.1	101		396	206	100	82		
52	32.9			80.6	0.2			550	254	38	33.7		
53	32.5				0.1			356	233				
54	32.8				0			402	236				
55	33	41.5			0	100	85	448	193	81.3	68		
56	33.3			82.6	0			338	215				
57	32.7	38.6						409	262	83.3	68.3		
58													
59		40						420	267				
60	31				0.15			402	235				
61													
62	29.7	38.7			0			401	247	117	96.3		
63	31.3			77.5	0			363	190.5				
64	30.4				0	93.5	81.7	424	256	92	72		
65	31.9				0			534	224				
66	31.35				0			478	324				
67													
68													
69	32.5			80.9	0			442	247	145	112		
70	31.1	40.6	34.3					532	237				
71	32.6				0.1			443	261	83.3	72		
72	32.6			81.2	0.1			358	248				
73													
74													
75													
76	31.7			81.8	0	95.8	82.9	312	214				
77	32.45				0			284	197	51	40		
78	33.5			84.56	0			407	251				
79	33				0			327	273				
80	28.4	38.7			0			470	270				
81													
82													
83	32.9	39.4		87.9	0			301	222				
84	34.8				0			333	296				
85	34.3				0			383	277				
86	34.3				0			371	307				
87	34.2				0			261	235				
88													
89	35.3				0								
90	35.3	47.3		74.5	0	101	80.1	500	243				
91	32.5				0			369	219	104	82		
92	35.9	46		70	0			506	288				
93	37.3				0			546	250				

A.3.2 Phase B : suivi régulier (suite)

Jour	Effluent									
	o-PO4	P total		NH4	NO3	NTK	DCO		MES	MVES
	mg P/L		mg N/L			mg DCO/L		mg /L		
	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Totale	Filtrée		
46	12.6					13	108.8	88		
47	10.6	14.7				30.5	91	56		
48	9.8					28.5	74	60.8		
49	11.7					33.7	90.7			
50	11.8					36.1	64.6	48.4	27.8	16.6
51	12.1	15.1				40.9	76.7			
52	11.6			0		40.3	62	52.9	22.5	14.2
53	12.2					41	66			
54	11.8					32.8	74	46		
55	11.3	15.2				27	70	52	25	16
56	12.1					27	75			
57	11.4	14.2				25.9	86	73	23.3	16.3
58	11.3					25.3	89	76		
59	12.1	15.2				22.95	85	76		
60	11.9					15	95	64.7		
61	10.7					17.2	88	65		
62	11.8					17.5	80	54	44	29.3
63	11.95			0			76			
64	11.34	15.3				15	119	74	49	39
65	10.8					15	99	61.8		
66	11.8	14.4					105	91		
67	12.47					21.7				
68	12.66									
69	13			0		27.7	94.5	71	43.3	32.7
70	12.6	15.2	13.7			24.6	102	65		
71	12.87					23.3	78	60	46	38.5
72	12.8			0		23.8	111	88		
73	12.6					31.7				
74										
75	13.2					38				
76	12.9	17.6				38	91	55		
77	12.7					47.2	106	76	50	36
78	11.5			0		53.3	98	77		
79	12.5					30	79	49		
80	12.8	17				33.8	89	64		
81	12.8					29.7				
82	12.5					43.2				
83	13.1			0		38.6	128	67	104.5	72
84	10.7					46.2	125	65		
85	10.6	19.7				50	127	83		
86	11.1					39.7	79	48		
87	11.6					51.5	105	75		
88										
89	12.5					58.6				
90	13.2			0		59	93	53.6		
91	12.4					58	127	90.6	50	29
92	12	16.5		0		54.9	98	80		
93	12.2					44.5	69	61	34	23

A.3.2 Phase B : suivi régulier (suite)

Jour	Boues purgées									Volume lors de la purge L	
	o-PO4	P total	NH4	NO3	NTK	DCO		MES	MIES		MVES
	mg P/L		mg N/L			mg DCO/L		mg /L			
	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Total	Totale	Filtrée				
46											16.84
47		207						1846	1042	804	17.34
48		217						1839	1057	782	17.34
49	10.7	174		28.5	61	960	84	1546	857	689	17.60
50		190						1668	888	780	17.48
51	11.9	180		35.4	63.3	762	63.4	1653	900	753	17.43
52		181						1585	837	748	17.40
53	12.1	182		37.7		1039	54	1628	860	768	17.44
54		172						1614	840	774	17.43
55		156			64.4			1552	784	768	17.38
56	11.9	157.0		23.9		1015	74	1612	774	838	17.33
57		154						1584	792	792	17.33
58								1552	732	820	17.26
59		160						1598	742	856	17.25
60		164						1718	792	926	15.08
61		142						1494	672	822	16.55
62		140						1426	640	786	17.40
63	11.95	125.0		16.4		1209	53	1442	604	838	17.36
64		113.7			81.2			1390	552	838	17.42
65								1372	538	834	17.23
66		112						1374	522	852	17.39
67								1729	667	1062	13.41
68								1756	669	1087	13.41
69	12.1	205		25.9				1722	638	1084	13.38
70								1714	624	1090	13.39
71	13.55	124		20.3		1528	60	1676	562	1114	13.41
72								1614	536	1078	13.40
73								1581	546	1035	13.40
74											
75											
76		110			88.6			1494	504	990	13.19
77								1596	552	1044	13.22
78	12.1	118		41.1		1332	85	1530	536	994	13.26
79								1172	400	772	16.86
80	12.1			28.5				1248	410	838	16.78
81								1122	380	742	16.72
82								1218	384	834	13.71
83		82.2						1028	352	676	17.32
84								1310	458	852	14.17
85	12.1	84.7		39.1		949	78	1060	354	706	16.83
86	11.7			38.7				1124	398	726	16.01
87		80.9						1062	370	692	17.62
88								1150	414	736	17.47
89								1088	414	674	17.42
90		95.4			63			1114	418	696	17.32
91								1104	408	696	17.30
92		99						1210	446	764	17.32
93	12.8			43.4		1160	74	1288	502	786	17.32

A.3.2 Phase B : suivi régulier (suite)

Jour	Purge	Eff	Volumes				Aff	HCl	qO2	Bilans								
			L		mL					P			N			DCO		
			mg DCO		mg P					mg N			mg DCO					
			IN	OUT	OUT/IN	IN				OUT	IN-OUT	IN	OUT	OUT/IN				
46	0.00	3.84	34	89	3.62	100				167	160	0.96	396	162	234	509479	429	
47	0.50	3.84	86	89	4.11	54				168	165	0.98	399	154	245	486016	346	
48	0.50	3.84	36	85	4.14	78				174	144	0.83	429	182	247	628836	412	
49	0.48	4.12	0	110	4.46	35				173	150	0.87	432	187	245	611755	301	
50	0.48	4	33	107	4.27	66				170	146	0.86	425	209	216	628666	299	
51	0.48	3.95	35	110	4.21	78				170	146	0.86	423	205	218	623604	236	
52	0.48	3.92	34	109	4.19	68				170	146	0.86	423	205	218	623604	236	
53	0.49	3.95	31	129	4.19	83	128			169	142	0.84	422	178	244	736979	374	0.00
54	0.48	3.95	37	129	4.18	88				171	134	0.78	413	153	260	737151	316	
55	0.48	3.9	34	129	4.13	86				169	134	0.79	408	146	262	736680	2464	0.00
56	0.48	3.85	34	129	4.08	86	120			157	129	0.82	407	142	265	748366	2439	0.00
57	0.48	3.85	37	131	4.07	88	122			155	128	0.82	401	138	263	719841	362	
58	0.48	3.78	31	126	4.01	90				161	134	0.83	403	129	274	731293	343	
59	0.48	3.77	34	128	4.03	58				74	103	1.39	186	66	119	741747	420	
60	0.48	1.6	35	130	1.86	56				134	115	0.86	335	95	240	736645	342	
61	0.48	3.07	34	129	3.35	40				162	127	0.78	419	111	308	736978	298	
62	0.48	3.92	34	129	4.19	51				161	119	0.74	419	39	380	702606	171	
63	0.48	3.88	38	123	4.15	49				163	115	0.70	394	106	288	702885	334	
64	0.48	3.94	34	123	4.21	53				156	112	0.72	376	103	273	697548	343	
65	0.48	3.75	35	122	4.02	50				162	111	0.69	391	48	344	686001	245	
66	0.49	3.9	34	120	4.19	49				163	109	0.67	393	170	223	703108		
67	0.05	7.6	35	123	4.20	50												
68	0.05	4.3	33	123	4.20	52												
69	0.05	4.33	34	121	4.18	48				162	73	0.45	391	125	265			
70	0.23	4.16	34	121	4.18	52				170	110	0.65	391	127	264			
71	0.25	4.165	35	121	4.20	52				171	94	0.55	393	122	271			
72	0.25	4.15	35	121	4.19	53				170	93	0.55	391	124	268			
73	0.22	4.18	36	121	4.19	47				170	90	0.53	392	154	238			
74										0	0		0	0	0			
75										0	0		0	0	0			
76	0.15	4.04	36	121	3.97	58				161	87	0.54	380	169	211			
77	0.28	3.94	33	121	4.024	46				163	101	0.62	385	217	169			
78	0.23	4.026	35	123	4.0584	40				165	98	0.59	389	244	144			
79	0.25	7.61	34	122	7.665	34				154	163	1.06	364	260	104			
80	0.20	7.58	34	122	7.588	34				155	152	0.98	364	279	85			
81	0.22	7.5	34	116	7.531	34				155	153	0.99	383	248	135			
82	0.21	4.5	34	116	4.5247	36				155	101	0.65	383	219	164			
83	0.22	8.1	34	116	8.1347	36				158	156	0.99	383	338	45			
84	0.23	0.94	32	38	0.995	100				39	34	0.88	95	70	26			
85	0.23	3.6	34	123	3.6425	26				144	90	0.63	349	209	140			
86	0.21	2.8	35	123	2.824	31				111	73	0.66	271	138	132			
87	0.22	4.4	35	121	4.4332	31				175	104	0.60	425	255	170			
88	0.21	4.26	35	116	4.2816	33				169	101	0.60	410	21	389			
89	0.22	4.2	34	116	4.2283	42				167	101	0.60	405	268	137			
90	0.23	4.09	33	116	4.1339	37				196	103	0.52	418	265	153			
91	0.23	4.075	33	116	4.11175	40				194	102	0.52	415	259	156			
92	0.22	4.1	34	117	4.1253	40				190	89	0.47	417	247	170			
93	0.22	4.095	34	116	4.1264	40				190	89	0.47	417	206	211			

A.3.3 Phase C : suivi régulier

Jour	Affluent													MES	MVES
	o-PO4	P total		NH4	NO3	NTK		AGV	DCO		DBO5				
	mg P/L	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Filtré	Totale	Filtrée	Totale	Filtrée			
95	41.6	50.2	44.6	64.7	0.9	88.8	69.7		449	265			194	141	
96	41.8				0.1										
97									390	205			204	141	
98	40.3				0.2				435						
99	21.5				0.2				345				214	135	
100	41.6	60.8			0				477	299	234	74			
101	43.5	50.7		69.7	0			54.1	400	216					
102															
103	42.5				0.1										
104	41			64	0.15				511	221					
105	41.5	51.8			0.1	90.1	72.8		484	214					
106	42.6				0.1				467	247					
107	42.4			65.8	0			43.6	467	236					
108	41.3	51	48.5		0	94	75		410	204					
109															
110															
111	40.9				0				426	211					
112	33.3			66.4	0				381	190					
113	37.9		52.8		0.1				506	223					
114	39.8				0	91.8	71.7		426	133	210	43			
115	40.8				0.1				505	205					
116															
117	40.5	53		68	0.3			12.5	476	234					
118	42.7				0.2			7.7	428	223			167	129	
119	41				0.1	91.8	71.7		389	149					
120	42.5	51.4		68.4	0				417	195					
121	42.1				0				429	188			111	99.5	
122	41.1	50			0.1			0	413	157					
123															
124	41.5				0				360	168					
125	26.2			65	0				314	138					
126	38.2	52.4			0.1			35.3	442	221	210				
127	39.1				0				321	106			92	79	
128	43	51.1		68.3	0	94.1		34.3	464	233					
129	43.3				0			25.4	405	222					
130	43				0				416	216					
131															
132	43.3			68	0	95.2	76		368	148			154	118	
133	42.8	49			0			25.6	338	183					
134	43.6				0				335	182	146	62			
135	42.1	49.8			0	89.6	74	29.8	370	202					
136	42.05			65	0				361	183			55	52.5	
137	37.3				0			27.7							
138															
139	36.4			81.8	0				312	167					
140	34.85	43.2			0	86.2	85.1	1.1	274	162					
141	32.9				0				307	189					
142	33.5	39.6			0			28.7	325	195			58.5	56	
143	32.5			84	0	99.1	94.1		358	197	130	45			
144	32.7	37.1	35.3		0			29.5	304	178					
145	32.66				0				285	194					
146	32.4			86.8	0				337	216			70.5	64	
147	32.4	36.6			0	100	93.5		282	170					
148	32.2			88	0				333	167			92	78	
149	32.8	40.7	36		0			26.1	476	206	136	56			
150	30.53			85.7	0	99.1	89		235	140					
151															
152	31.9				0			29.3	275	183					
153	31.9	37	34.9		0				278	162			62	49	
154	32.07			84.6	0	99.7	92.4		278	174	162	51			
155	33.2	36.6	34		0				262	117					
156	33.16				0				169	88			50	43	

A.3.3 Phase C : suivi régulier (suite)

Jour	Effluent											
	o-PO4	P total		NH4	NO3	NTK		DCO		DBO5	MES	MVES
	mg P/L	mg P/L		mg N/L		mg N/L		mg DCO/L		mg/L		
Filtré	Total	Filtré	Filtré	Filtré	Total	Filtré	Totale	Filtrée	Totale			
95	12.6				1.8							
96	10.4				2.5							
97	10.7				1.9							
98				0	1.7			79	74		14	8.75
99	11				7.3			72	43			
100	10.1			0	6.2			51.5	53.8		12.5	7.5
101	9.4				2.9			44.5	55.5	2.6		
102	9.7				0.5			48	45			
103	9.7				2							
104	9.9	11.5		0	1.8			57	59			
105	9.7				0.7	1.1		87	71		7.4	4.3
106	9.2				0.13			64	67			
107	9.4			0	0.1			65	59			
108	9.8				1.9	6.3		74	76.5		7.5	4.5
109	7.8				3							
110	7.8				2.8							
111	8.5				1.3			57	56			
112	7.7	9.4		0	2.5			55	58			
113	8.9				1.3			65	64			
114	9.9				0.1	1.1		60	63	2.5		
115	7.7				0.1			67	63			
116	8.5				1							
117	8.1			0	1.7			66	62			
118	9.1				3.5			66.7	65			
119	8.6	9.9			6.6	0.6	1.1	77	70			
120	10.2			0	6.4			68	63			
121	10.5	11.8			5.9			69	66		5	3
122	9				6.8			54	43			
123	8.9				6.8							
124	8.2	10.5			5.07			65	53			
125	8.05			0	6.85			53.7	47		6	3.3
126	9.55				6.64			72	75	5		
127	10.5	12.4			0.05			40	35			
128	10.6			0	0	3	1	76	75			
129	10.4	11.8			0			75	71			
130	11.25				0			63	58			
131	8				0							
132	8.1	9		0	0	0.8		53	44			
133	8.26				0			50	42			
134	7.1	8			0			76	69			
135	6.65				0			61	52			
136	7.27	9.6			0	2.2	1.1	62	53		5.6	3.7
137	7.17				0							
138	6.95				0							
139	6.5	7		0	0			48	54			
140	6.24				0	1.1	0.6	52.6	54.1			
141	5.2	6.3			0			69.5	63			
142	4.82				0			58	42.4		7.3	4.2
143	3.8	4.4		0	0	1.7		54.4	54.5	3		
144	3.18				0			59	47			
145	4.2				0			46.6	36.6			
146	3.7	4.5			0			72	68.7		12.5	7
147	3.2			0	0	1.4	1.1	49.4	47			
148	5.5	6.5			0			65	63		5	3.2
149	3.3				0			44	42	3.6		
150	3.25	4.4		0	0	0	0	55	46			
151	3.68				0							
152	3.84				0			50	45			
153	4.01				0			49.5	40		14.1	7.1
154	3.98	5.5	4.6	0	0	1.4	0.56	58	55			
155	3.7				0			45.5	38			
156	3.46	5.1	3.8		0			37	33		17.7	8.9

A.3.3 Phase C : suivi régulier (suite)

Jour	Boues purgées												
	o-PO4		P total		NO3		NTK		DCO		MES	MIES	MVES
	mg P/L		mg N/L		mg DCO/L						mg/l		
	Filtré	Total	Filtré	Total	Filtré	Total	Filtré	Total	Filtré	Total			
95											5530	2342	3188
96											5110	2170	2940
97	10.6				7.1			3571	54		4862	2090	2772
98		379									4948	2176	2772
99		424									4226	1942	2284
100	10.4	316			6.8			3100	50		4210	1904	2306
101		315									4084	1928	2156
102											4032	1872	2160
103											4028	1922	2106
104		309									3770	1802	1968
105		304			182						4026	1806	2220
106		299									3758	1814	1944
107	9.8	303			0.17			2615	78		3656	1724	1932
108					173.6						3628	1750	1878
109											3816	1768	2048
110		312									3672	1764	1908
111											3568	1774	1794
112	8	301			0.3			2335	69		3554	1732	1822
113		315									3660	1774	1886
114		292			171						3584	1748	1836
115		293									3588	1742	1846
116											3610	1774	1836
117		316									3578	1734	1844
118		312									3586	1728	1858
119		317			169						3640	1702	1938
120		315									3486	1714	1772
121		295									3452	1676	1776
122		305									3468	1662	1806
123								2294	62		3408	1666	1742
124		312									3412	1676	1736
125		285									3292	1626	1666
126		307									3356	1630	1726
127		297									3354	1600	1754
128		301			159						3278	1594	1684
129	10.3	298			0			2143	67		3244	1556	1688
130		308									3558	1590	1968
131											3452	1612	1840
132		301			163						3426	1618	1808
133		298									3498	1648	1850
134	6.5	305			0			2299	69		3536	1682	1854
135		313			166						3332	1586	1746
136		322									3496	1638	1858
137	7	310			0			2134	50		3530	1630	1900
138		316									3354	1550	1804
139		303									3436	1600	1836
140	6.1	305			0	160		2173	45.4		3384	1538	1846
141		300									3242	1532	1710
142		302						2225	48.7		3396	1596	1800
143		285			150						3194	1528	1666
144		270									3084	1502	1582
145		269									3108	1518	1590
146		265			137.2						3116	1496	1620
147		263			142			2033	44		3008	1470	1538
148	3.3	268			9.3			1867	63		3070	1500	1570
149		281									2966	1478	1488
150		273			138						3004	1506	1498
151	3.9				0						3092	1554	1538
152		280									2928	1464	1464
153		264									2902	1440	1462
154	4.13	269			0	132	1.7	1721	47		2858	1386	1472
155	3.96	252									2950	1410	1540
156	3.49	266						1454	39		2888	1406	1482

A.3.3 Phase C : suivi régulier (suite)

Jour	Purge Effi		CaHAcAm		HCl	qO2	Bilans						
	Volumes						P		N		DCO		
	L	ml	L	ml	mg DCO	mg P	mg N	mg DCO	IN	OUT	IN	OUT	IN
95	0.54	3.33	1193.34	53		167			296	104	192	2178	1345
96	0.51	3.334	1173.64	23		183			328	101	227	669	1194
97	0.49	3.435	1173.72	23		186			335	96	239	2118	1610
98	0.24	2.7717	232.92	51		147	91	0.62	263	48	215	1402	689
99	0.495	3.1535	1003.49	25		212	245	1.15	314	113	201	1774	1586
100	0.49	3.434	1203.72	21		186	189	1.01	335	110	224	2458	1517
101	0.48	3.433	1253.68	21		187	183	0.98	332	97	235	2190	1250
102	0.455	3.5439	1263.78	53		191			340	85	256	721	973
103	0.49	3.4429	1253.73	49		193			336	96	240	715	1109
104	0.485	3.4534	1203.73	53		189	190	1.00	336	94	241	2592	1287
105	0.49	3.4435	1253.72	51		189	182	0.97	335	92	243	2515	1402
106	0.5	3.4434	1233.74	47		189	181	0.96	351	91	260	2451	1326
107	0.48	3.4335	1213.70	51		188	178	0.95	348	88	260	2421	1033
108	0.24	2.836	642.91	29		148			274	47	227	1560	447
109	0.465	3.4234	1213.69	39		188			339	91	248	692	792
110	0.49	3.4535	1243.74	40		191	180	0.94	343	95	249	709	856
111	0.5	3.4134	1223.71	48		189			340	91	249	2276	1077
112	0.5	3.534	1223.81	36		194	183	0.94	350	96	254	2149	926
113	0.5	3.57534	1223.88	43		198	189	0.96	356	92	264	2659	948
114	0.48	3.58534	1213.86	48		197	174	0.88	354	82	272	2337	871
115	0.48	3.5734	1213.86	37		197	168	0.85	354	82	272	2640	895
116	0.48	3.6234	1233.91	38		199			358	86	273	704	654
117	0.53	3.5534	1233.88	45		206	196	0.95	356	97	259	2549	1028
118	0.49	3.5934	1213.88	50		205	186	0.90	356	96	259	2351	940
119	0.45	3.5934	1213.84	42		204	178	0.87	353	100	253	2187	894
120	0.49	3.5534	1323.83	41		197	191	0.97	352	106	246	2353	964
121	0.485	3.5634	1213.84	51		197	185	0.94	352	103	249	2339	952
122	0.495	3.5835	1213.88	39		194	183	0.94	356	108	248	2295	925
123	0.49	3.5536	1223.84	41		192	183	0.95	353	107	246	698	704
124	0.49	3.5434	1223.83	44		191	190	0.99	352	101	251	2076	925
125	0.495	3.5134	1213.81	41		190	169	0.89	350	108	242	1888	910
126	0.49	3.5435	1223.83	42		201	184	0.92	352	106	245	2391	959
127	0.5	3.5834	2093.78	58		193	193	1.00	347	85	262	2408	842
128	0.51	3.6834	2093.88	63	117	198	199	1.00	365	92	273	2998	2913
129	0.475	3.7235	2473.86	52		197	185	0.94	363	87	277	2977	824
130	0.485	3.6534	2433.82	43		195	192	0.99	359	88	271	2977	806
131	0.5	3.6635	2423.85	37		197	0		366	90	276	1384	600
132	0.5	3.6534	2423.84	39		196	183	0.94	361	84	276	2796	792
133	0.5	3.65	2283.82	48	101	187	182	0.97	360	84	275	2597	2450
134	0.49	3.6735	2403.85	34		189	179	0.95	362	83	280	2663	927
135	0.495	3.6634	2393.84	42		191	184	0.96	344	90	254	2788	927
136	0.49	3.65534	2393.82	53		190	193	1.01	342	89	253	2746	921
137	0.485	3.6535	2373.81	50		165	176	1.07	342	89	253	1356	602
138	0.5	3.6534	2393.83	46		165	184	1.11	343	91	252	1367	636
139	0.5	3.635	2383.79	40		164	177	1.08	339	91	248	2543	815
140	0.5	3.62537	2393.81	42		164	178	1.08	315	84	231	2408	883
141	0.505	3.6435	2413.84	29	106.5	166	174	1.05	317	85	232	2561	2710
142	0.495	3.6535	2423.84	27		152	172	1.13	317	83	234	2633	913
143	0.49	3.5935	2423.78	22		150	155	1.04	375	80	295	2736	781
144	0.49	3.64535	2423.85	10		143	148	1.04	381	80	302	2554	789
145	0.5	3.5235	2423.73	17		138	150	1.08	369	81	288	2444	783
146	0.485	3.5835	2413.78	14		140	145	1.03	374	73	302	2651	821
147	0.485	3.58535	2423.79	8		139	144	1.04	379	74	305	2451	642
148									0	0	0	0	0
149	0.48	3.5235	2423.71	0.01715		151	158	1.05	371	73	298	3147	542
150	0.5	3.546	2383.70	0.0167		151	152	1.01	367	69	298	2231	617
151	0.5	3.535	2393.70	0.023		151			367	69	298	1367	424
152	0.53	3.535	2383.74	0.01575		152	164	1.08	371	73	298	2390	656
153	0.505	3.5134	2383.72	0.023	67.3	138	149	1.08	369	70	299	2395	1716
154	0.515	3.4835	2393.70	0.0165		136	158	1.15	369	73	297	2397	581
155	0.5	3.1835	2393.39	0.0173	74.6	124	143	1.16	338	70	267	2255	1779
156	0.51	3.0635	2403.28	0.02	62.3	120	151	1.26	327	72	255	1926	1447

A.3.4 Analyses de calcium, magnésium et potassium

Jour	Affluent			Effluent			Purge		
	mg Ca/L	mg K/L	mg Mg/L	mg Ca/L	mg K/L	mg Mg/L	mg Ca/L	mg K/L	mg Mg/L
Phase A									
4	100								
14	100	250	13	77	242	12.5			
21							55.8	243	13.2
29	89.1	245	12.3	49.5	247	12			
41	93.4	256	12.1						
Phase B									
44	82.6	255	33.7						
51	83.7	256	44.9						
63				90.3	232	49.7			
70	82.9	258	43	94.8	238	50.4	94.8	236	48.4
Phase C									
94	80.1	267	52						
96				72.3	235	35			
105				83.2	257	48.5			
117	80.5	254	51						
126				79	248	48.7			
133	79.5	244	48	74	239	49			
135				74.2	234	48.2			
143	50.2	220	43.5						
146				59.3	210	43.4			
153				60	206	41.9			
156	50	218	44						