

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE
CONCENTRATION GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Ing.

PAR
David PETIT

DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPROCHE D'ENLÈVEMENT DE L'AZOTE
AMMONIACAL DES EAUX USÉES DOMESTIQUES

MONTRÉAL, LE 21 SEPTEMBRE 2012

©Tous droits réservés, David Petit, 2012

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Frédéric Monette, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Yannic Éthier, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 24 AOÛT 2012

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, il est important de mentionner que j'ai été entouré, tout au long de ce projet, de personnes exceptionnelles qui m'ont poussé à aller plus loin et explorer de nouvelles avenues. Des gens passionnés dans leur domaine respectif.

Mon directeur, Frédéric Monette, qui m'a transmis le goût de la recherche scientifique et qui m'a offert de belles opportunités d'enseignement et de participation à des projets industriels. Merci pour ta bonne humeur, ton savoir, ta rigueur et ton amitié.

Mes parents, qui m'ont toujours motivé à franchir la porte suivante, qui m'ont appuyé peu importe les choix décidés et qui m'ont donné les moyens d'aller jusqu'au bout mes rêves.

Samir Lasfar qui m'a guidé et transmis les bases de cette thématique de recherche. Merci pour tes conseils et ton intelligence.

Ma douce moitié, Chantal, qui m'a motivé et fouetté dans les moments plus difficiles. Tu es mon exemple de détermination, de persévérance et de dévouement.

Jean-François Bergeron, président de NORDIKeau, qui m'a offert ses installations pour l'accomplissement de ce projet de recherche. Merci pour toute la latitude et la confiance que tu m'as accordé et que tu m'accordes toujours.

Rémy Bodineau, mon parrain d'ingénierie. Merci pour tes nombreux conseils, ton écoute et ta grande disponibilité. Je suis grandement comblé d'avoir un grand ingénieur comme toi à mes côtés.

Mes collègues et amis de la STEPPE qui ont rendu mon quotidien des plus agréables. Jérémie, Hugo, Jean-Baptiste, Ikram, Charles, Mathias, Guillaume, Rachid, Éric, Mirella,

VI

Pauline, Timothée, Michael et Maria. Merci pour les échanges enrichissants et les nombreux 5 à 7.

Je me considère privilégié de vous connaître et de vous côtoyer. Vous m'avez grandement appris et attisé mon goût du dépassement.

À mes parents,

DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPROCHE D'ENLÈVEMENT DE L'AZOTE AMMONIACAL DES EAUX USÉES DOMESTIQUES

David PETIT

RÉSUMÉ

Les préoccupations concernant les rejets d'effluents contenant de l'azote ammoniacal sont croissantes. En effet, les discussions et lignes directrices sur ces rejets s'accroissent de la part des décideurs canadiens et québécois. Bien qu'il existe différentes méthodes biologiques d'enlèvement de l'azote ammoniacal, peu d'entre elles sont efficaces dans des conditions d'eau usées froides tel que rencontrées au Québec. Du côté des méthodes physico-chimiques, elles présentent différents inconvénients dont la consommation de réactifs.

Dans cette perspective, le présent projet de recherche vise à étudier une nouvelle configuration de système de traitement décentralisé destiné au secteur résidentiel (système de traitement secondaire avancé) permettant l'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux. Le système devrait satisfaire les exigences de classification de système de traitement secondaire avancé afin de répondre à un réel besoin du marché. Pour ce faire, quatre unités pilotes conçues sous le principe d'un filtre granulaire percolateur ont été construites et alimentées par une eau usée synthétique. Le recours à une résine naturelle échangeuse d'ions (zéolite) est considéré. Le procédé consiste au captage et à la fixation des ions ammonium en régime continu sur la zéolite. En parallèle, les bactéries autotrophes fixées sur le média assurent la nitrification biologique tout en favorisant la biorégénération du média. Afin d'interpréter les différents phénomènes en jeu, une des quatre unités pilotes est composée exclusivement de pierre granitique servant d'unité témoin à l'étude. Les retombées envisagées de ce projet de recherche sont : (a) minimiser les risques de toxicité chronique et aiguë due à la présence de composés azotés dans les cours d'eaux; (b) développer un système fiable de traitement secondaire avancé décentralisé d'enlèvement d'azote ammoniacal. Les paramètres suivis en laboratoire sont l'azote ammoniacal (NH_4^+), les nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO), les matières en suspension (MES), l'alcalinité, le pH, la température et l'oxygène dissous (O_2).

Les résultats de ce projet suggèrent que les variations du débit surfacique journalier appliqué sur les filtres percolateurs influencent les phénomènes de nitrification et de fixation de l'azote ammoniacal sur la zéolite. En effet, pour des débits de 14,8 à 51,5 L/(m²·d), le filtre assure la nitrification selon un pourcentage moyen de 63 % de la charge à l'affluent. Par la suite, pour des débits de 42 à 114 L/(m²·d), la fixation prend le relais sur la nitrification pour une moyenne de 49 % de la charge d'entrée et finalement lorsque le débit surfacique journalier est supérieur à 100 L/(m²·d), le filtre laisse passer davantage d'azote ammoniacal qu'il nitrifie ou bien qu'il adsorbe. Par ailleurs, on constate que le filtre offre de meilleures performances (nitrification et/ou fixation) sur les 15 premiers centimètres de zéolite. En effet, sur 183 jours d'opération en continue des filtres, on enregistre un abattement moyen de 72 % de la charge

VIII

d'azote ammoniacal sur cette épaisseur. Concernant la matière organique (DBO_5), pour une concentration moyenne de $62 \text{ mg-O}_2/\text{L}$, les filtres dégradent entièrement cette portion dès la troisième semaine d'opération. La zéolite offre de meilleurs rendements que la pierre granitique. Un gain moyen de 25 % pour l'abattement de la DBO_5 est observé pour les 118 premiers jours d'opération. L'ensemble de la campagne expérimentale s'est déroulée à des températures oscillant entre 9 à 16°C . Aucun écart de température n'est observé entre la zéolite et le granite. Finalement, l'alcalinité, le pH, et l'oxygène dissous n'ont pas été des facteurs limitant dans le cadre de l'étude.

Mots clés : azote ammoniacal, eau, usée, nitrification, adsorption, zéolite, traitement, technologie, fixation, clinoptilolite, filtre.

DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE APPROCHE D'ENLÈVEMENT DE L'AZOTE AMMONIACAL DES EAUX USÉES DOMESTIQUES

David PETIT

ABSTRACT

Concerns discharges containing high concentrations of ammonia are increasing. Indeed, discussions and guidelines on these releases are accentuated by the decision makers in Canada and Quebec. Although, there are different biological methods to remove ammonia nitrogen, few of them are effective in cold wastewater as encountered in Quebec. In terms of physicochemical methods, there are various disadvantages, including reagents consumption, among others.

In this perspective, this research project aims to study a new decentralized treatment configuration for the residential sector (advanced secondary treatment system) allowing ammonia nitrogen removal in water. The system should meet the classification requirements of advanced secondary treatment system to meet up a real market need. To do so, four pilot units designed under the principles of a trickling filter have been built and powered by a synthetic wastewater. The use of a natural zeolite as an ion exchange resin is considered. The process is to capture and fasten ammonium ions in continuous operation mode on the zeolite. In parallel, the autotrophic bacteria attached to the media provide biological nitrification while favoring media bioregeneration. To interpret these phenomena involved, one of the four units is composed exclusively of granite stone used as the control unit of the study. The considered benefits of this research are: a) minimize risks of acute and chronic toxicity because of nitrogen compounds presence in streams; b) develop a reliable advanced secondary treatment decentralized for ammonia nitrogen removal. Parameters monitored in laboratory are ammonium nitrogen (NH_4^+), pH, nitrite (NO_2^-) and nitrate (NO_3^-), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), alkalinity, temperature and dissolved oxygen (O_2).

Results of this project suggest that variations in daily surface flow applied to zeolite filters influence nitrification and ammonia fixation on the media. Indeed, flow rates from 14,8 to 51,5 L / (m^2/d) ensure nitrification as an average percentage of 63% of influent load. Subsequently, for flow rates from 42 to 114 L / (m^2/d), fixing takes over on nitrification for an average of 49% of entry head and finally when the daily surface flow is greater than 100 L / (m^2/d), the filter is allowing more ammonia than it nitrified or adsorbs. Moreover, we see that the filter provides better performance (nitrification and/or fixation) on the zeolite first 15 cm. Indeed, over 183 days of filters continuous operation, there has been a 72% average reduction of ammonia nitrogen load on this thickness. Regarding organic matter (DBO_5), for an average concentration of 62 mg- O_2/L , filters degrade completely this portion from the third week of operation. Zeolite offers better efficiency than the granite stone. An average gain of 25% (for BOD_5) is observed for the first 118 days of operation. The entire

experimental campaign was conducted at temperatures ranging from 9 to 16 °C. No temperature difference is observed between zeolite and granite. Finally, alkalinity, pH, and dissolved oxygen were not limiting factors in this study.

Keywords: ammonia, water, wastewater, nitrification, adsorption, zeolite, treatment, technology, fixing, clinoptilolite, filter.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE | 1 |
| 1.1 Azote ammoniacal | 1 |
| 1.1.1 Problématique des rejets d'azote ammoniacal | 2 |
| 1.1.1.1 Toxicité chronique et aigüe..... | 2 |
| 1.1.1.2 Eutrophisation des milieux aquatiques | 4 |
| 1.1.2 Exigences de rejets réglementaires | 5 |
| 1.1.2.1 Azote ammoniacal | 5 |
| 1.1.2.2 Autres paramètres | 7 |
| 1.2 Nitrification biologique..... | 7 |
| 1.2.1 Facteurs affectant la nitrification biologique | 8 |
| 1.3 Dénitrification biologique..... | 9 |
| 1.3.1 Facteurs affectant la dénitrification biologique | 10 |
| 1.4 Technologie de traitement d'enlèvement de l'azote ammoniacal..... | 10 |
| 1.4.1 Traitement biologique pour l'azote ammoniacal..... | 11 |
| 1.4.2 Traitement physico-chimique pour l'azote ammoniacal | 11 |
| 1.4.3 Traitements centralisés..... | 12 |
| 1.4.3.1 Exemple de technologies existantes..... | 12 |
| 1.4.4 Traitements décentralisés..... | 15 |
| 1.4.4.1 Exemple de technologies existantes..... | 15 |
| 1.5 Zéolites..... | 18 |
| 1.5.1 Structure..... | 19 |
| 1.5.2 Capacité d'échange cationique (CEC)..... | 20 |
| 1.5.3 Sélectivité de la zéolite | 23 |
| 1.6 Application des zéolites pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux usées | 25 |
| CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODE..... | 27 |
| 2.1 Pilotes expérimentaux..... | 27 |
| 2.1.1 Matériaux granulaires | 29 |
| 2.1.2 Système d'alimentation | 31 |
| 2.1.3 Prise d'échantillonnage | 32 |
| 2.2 Eau synthétique..... | 33 |
| 2.2.1 Composition de l'eau synthétique minérale | 34 |
| 2.2.2 Composition de l'eau synthétique organique | 35 |
| 2.2.3 Caractéristiques de l'eau usée reconstituée | 36 |
| 2.3 Méthodes analytiques..... | 36 |
| 2.4 Planification des analyses | 37 |

| | | |
|--|--|----|
| CHAPITRE 3 | RÉSULTATS | 39 |
| 3.1 | Traitement de l'azote ammoniacal | 39 |
| 3.1.1 | Masse de zéolite et capacité d'échange cationique (CEC) | 40 |
| 3.1.2 | Suivi de l'azote ammoniacal aux prises d'échantillonnage T15 et Z15..... | 47 |
| 3.1.3 | Suivi de la nitrification..... | 49 |
| 3.1.4 | Suivi de la nitrification par la consommation de l'alcalinité..... | 53 |
| 3.2 | Suivi du pH et de l'oxygène dissous | 57 |
| 3.3 | Traitement de la matière organique | 61 |
| 3.3.1 | Suivi de la demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO ₅) | 61 |
| 3.3.2 | Abattement de la DBO ₅ | 64 |
| 3.3.3 | Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)..... | 66 |
| 3.3.4 | Abattement de la DCO | 69 |
| 3.3.5 | Rapport DCO / DBO ₅ | 71 |
| 3.4 | Suivi de la température | 71 |
| 3.5 | Dénitrification | 75 |
| 3.6 | Synthèse | 76 |
| CONCLUSION..... | | 79 |
| ANNEXE I VALEUR AIGÛE FINALE À L'EFFLUENT DE L'AZOTE AMMONIACAL TOTAL | | 83 |
| ANNEXE II COURBE GRANULOMÉTRIQUE DE LA FINE ZÉOLITE | | 85 |
| ANNEXE III COMPOSITION CHIMIQUE DE LA CLINOPTILOLITE..... | | 87 |
| ANNEXE IV SUIVI MASSIQUE DE L'AMMONIUM..... | | 89 |
| LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | | 91 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|-------------|--|
| Tableau 1.1 | Dépassement de la VAF selon les filières de traitements centralisées6 |
| Tableau 1.2 | Suivi de la nitrification sur un lit bactérien..... 14 |
| Tableau 1.3 | Valeurs de CEC de différents gisements de clinoptilolite21 |
| Tableau 1.4 | Revue de systèmes de traitement des eaux usées utilisant la zéolite pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal.....26 |
| Tableau 2.1 | Épaisseur de médias par unité pilote..... 28 |
| Tableau 2.2 | Caractéristiques de la clinoptilolite.....30 |
| Tableau 2.3 | Composition minérale de l'eau usée synthétique34 |
| Tableau 2.4 | Composition organique de l'eau usée synthétique35 |
| Tableau 2.5 | Caractéristiques de l'eau usée reconstituée36 |
| Tableau 2.6 | Matériels et méthodes pour les analyses en laboratoire.....37 |
| Tableau 2.7 | Fréquences d'analyses38 |
| Tableau 3.1 | Masse et volume de clinoptilolite par unité pilote41 |
| Tableau 3.2 | Suivi de l'enlèvement de l'azote ammoniacal par section du lit zéolitique44 |
| Tableau 3.3 | Débits surfaciques journaliers supérieurs à 100 L/(m ² ·d).....55 |
| Tableau 3.4 | Valeurs d'oxygène dissous60 |
| Tableau 3.5 | Suivi de la DBO ₅62 |
| Tableau 3.6 | Gradient d'enlèvement de la DBO ₅64 |
| Tableau 3.7 | Abattement de la DBO ₅ aux prises T15 et Z15.....65 |
| Tableau 3.8 | Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO).....67 |
| Tableau 3.9 | Gradient d'enlèvement de la DCO68 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Tableau 3.10 | Abatement de la DCO aux prises T15 et Z15 | 70 |
| Tableau 3.11 | Rapport de la DCO / DBO ₅ à l'affluent..... | 71 |
| Tableau 3.12 | Rapport de la DCO / NO ₃ ⁻ à la prise Z42..... | 76 |

LISTE DES FIGURES

| | | Page |
|-------------|--|------|
| Figure 1.1 | Proportion de NH_4^+ et de NH_3 en fonction du pH à 20°C | 3 |
| Figure 1.2 | Structure typique d'une zéolite..... | 19 |
| Figure 1.3 | Influence de la granulométrie d'une clinoptilolite | 23 |
| Figure 2.1 | Schéma de procédé | 27 |
| Figure 2.2 | Disposition des médias à l'intérieur des unités pilotes..... | 30 |
| Figure 2.3 | Schéma des prises d'échantillonnage | 33 |
| Figure 3.1 | Évolution de la masse cumulative d'ion ammonium (N-NH_4^+) introduite par unité pilote..... | 41 |
| Figure 3.2 | Azote ammoniacal selon la profondeur du lit zéolitique | 42 |
| Figure 3.3 | Rendement d'enlèvement de l'azote ammoniacal sur le filtre zéolitique ... | 46 |
| Figure 3.4 | Suivi de l'azote ammoniacal de 0 à 0,15 m de profondeur sur la clinoptilolite | 47 |
| Figure 3.5 | Comparaison des méthodes de suivi de la nitrification (pilote témoin, T15) | 49 |
| Figure 3.6 | Comparaison de la nitrification (mesures directes) aux prises T15 et Z15..... | 51 |
| Figure 3.7 | Suivi de la formation des nitrates aux prises T15 et Z15..... | 52 |
| Figure 3.8 | Formation des nitrites/nitrates (mesures directes) | 53 |
| Figure 3.9 | Comparaison de la nitrification (mesure de l'alcalinité) aux prises T15 et Z15..... | 55 |
| Figure 3.10 | Formation des nitrites/nitrates (mesure indirecte via l'alcalinité) selon la profondeur du lit zéolitique | 56 |
| Figure 3.11 | Comparaison des méthodes de suivi de la nitrification | 57 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 3.12 | Comparaison des performances de la zéolite (Z15) et du granite (T15) selon le suivi (a) de l'alcalinité et (b) du pH..... | 58 |
| Figure 3.13 | Évolution du pH selon la profondeur du lit zéolitique..... | 59 |
| Figure 3.14 | Enlèvement de la DBO ₅ selon la profondeur du lit zéolitique durant les trois premières semaines..... | 63 |
| Figure 3.15 | Enlèvement de la DCO selon la profondeur du lit zéolitique..... | 69 |
| Figure 3.16 | Évolution de la température à l'affluent..... | 72 |
| Figure 3.17 | Évolution de la température selon la profondeur du lit..... | 73 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

| | |
|---|-----------------------------------|
| 2D | Deux dimensions |
| 3D | Trois dimensions |
| Al | Atome d'aluminium |
| Al ₂ O ₃ | Alumine |
| AlO ₄ | Tétraèdre d'oxyde d'aluminium |
| Ba | Atome de baryum |
| BNQ | Bureau de Normalisation du Québec |
| C | Atome de carbone |
| C ₅ H ₇ NO ₂ | Isocyanoéthanoate d'éthyle |
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | Saccharose |
| Ca | Atome de calcium |
| CaCl ₂ | Chlorure de calcium |
| CaCO ₃ | Carbonate de calcium |
| CaO | Oxyde de calcium |
| Cd ²⁺ | Ion de cadmium |
| CEC | Capacité d'échange cationique |
| CH ₃ OH | Méthanol |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| Cs ⁺ | Ion de césium |
| Cu ²⁺ | Ion de cuivre |

XVIII

| | |
|---------------------------------|--|
| DBO | Demande biochimique en oxygène |
| DBO ₅ | Demande biochimique en oxygène à 5 jours |
| DCO | Demande chimique en oxygène |
| EDTA | Acide éthylène diamine tétraacétique |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> |
| Fe | Atome de fer |
| FeCl ₃ | Chlorure ferrique |
| Fe ₂ O ₃ | Oxyde de fer |
| GPH | Gallon US par heure |
| H | Atome d'hydrogène |
| H ⁺ | Ion d'hydrogène |
| H ₂ CO ₃ | Acide carbonique |
| H ₂ O | Molécule d'eau |
| H ₂ SO ₄ | Acide sulfurique |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| HCO ₃ ⁻ | Ion bicarbonate |
| HR | <i>High range</i> |
| K | Atome de potassium |
| K ₂ HPO ₄ | Phosphate de potassium dibasique |
| K ₂ O | Oxyde de potassium |
| L.D. | Limite de détection |
| Li | Atome de lithium |
| LR | <i>Low range</i> |

| | |
|----------------------------------|---|
| MBBR | <i>Moving bed biofilm reactor</i> |
| MDDEP | Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs |
| MES | Matière en suspension |
| mL/min | Millilitre par minute |
| Mg | Atome de magnésium |
| MgSO ₄ | Sulfate de magnésium |
| MgO | Oxyde de magnésium |
| Mn | Atome de manganèse |
| MnO | Oxyde de manganèse |
| MnSO ₄ | Sulfate de manganèse |
| Mo | Atome de molybdène |
| MVES | Matière volatile en suspension |
| N | Atome d'azote |
| N ₂ | Azote moléculaire |
| N ₂ O | Oxyde de nitreux |
| N ₂ O ₃ | Trioxyde d'azote |
| N ₂ O ₅ | Pentaoxyde de diazote |
| Na | Atome de sodium |
| Na ⁺ | Ion de sodium |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| NaHCO ₃ | Bicarbonate de soude |
| Na ₂ MoO ₄ | Molybdate de sodium |

XX

| | |
|-------------------------------|---|
| Na ₂ O | Oxyde de sodium |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| NH ₃ | Ammoniac non ionisé |
| NH ₄ ⁺ | Ion ammonium |
| NH ₄ Cl | Chlorure d'ammonium |
| NO | Oxyde d'azote |
| NO ₂ ⁻ | Nitrite |
| NO ₃ ⁻ | Nitrate |
| NT | Azote totale |
| NTK | Azote Kjeldhal |
| O | Atome d'oxygène |
| O ₂ | Oxygène moléculaire |
| O ₂ dissous | Oxygène dissous |
| OMAE | Ouvrage municipal d'assainissement des eaux |
| P | Atome de phosphore |
| P ₂ O ₅ | Pentoxyde de phosphore |
| Pb ²⁺ | Ion de plomb |
| PEHD | Polyéthylène haute densité |
| pH | Potentiel hydrogène |
| Ka | Constante d'acidité |
| PO ₄ ³⁻ | Ion phosphate |
| PT | Phosphore total |
| PVC | Polychlorure de vinyle |

| | |
|------------------|--|
| R^2 | Coefficient de détermination |
| s | Coefficient de sélectivité |
| S | Atome de soufre |
| SAGR | <i>Submerged Attached Growth Reactor</i> |
| Si | Atome de silicium |
| SiO ₂ | Dioxyde de silicium |
| SiO ₄ | Tétraoxyde de silicium |
| Sr | Atome de strontium |
| T | Température |
| TiO ₂ | Dioxyde de titane |
| V | Volume de l'échantillon |
| VAF | Valeur aigüe finale |
| Zn ²⁺ | Ion de zinc |

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

| | |
|----------------|-----------------|
| % | Pourcentage |
| °C | Degré Celsius |
| Å | Angstrom |
| d | Jour |
| g | Gramme |
| g-N | Gramme d'azote |
| kg | Kilogramme |
| L | Litre |
| m | Mètre |
| m ² | Mètre carré |
| m ³ | Mètre cube |
| meq | Milliéquivalent |
| mL | Millilitre |
| mg | Milligramme |
| mm | Millimètre |
| pm | Picomètre |
| um | Micromètre |

INTRODUCTION

La croissance démographique mondiale, particulièrement depuis la fin du 19^e siècle apporte une pression sur les ressources et les matières premières et engendre certaines problématiques. Par exemple, un accroissement des activités agricoles est observé afin de répondre à la forte demande alimentaire mondiale. L'extraction de matière première dans le secteur minier fait partie des préoccupations des sociétés, spécialement celles des pays émergents. Les populations se concentrent autour de grands centres urbains et consomment davantage de biens et services. Ces différentes activités engendrent le rejet de charges polluantes importantes (composés organiques et inorganiques) dans l'environnement. Parmi celles-ci, l'apport excessif de nutriments dans les milieux récepteurs est préoccupant. L'azote, élément vitale des organismes, se retrouve rejeté par les activités anthropiques. Par exemple, on retrouve de fortes charges d'azote sous différentes formes à l'intérieur des eaux d'exhaure provenant du dynamitage, dans les pesticides agricoles ou encore dans les effluents des stations d'épuration municipales. Cette dernière constitue la première source de rejet de composés azotés dans l'environnement au Canada (Environnement Canada, 2003).

En Europe par exemple, de nombreuses variantes de procédés de traitement biologique de l'azote sont utilisés. En revanche, au Canada et particulièrement en régions nordiques, les procédés de traitement proposés ne répondent pas aux attentes en termes de rejets de la part des instances gouvernementales. Les basses températures enregistrées durant la saison hivernale rendent les eaux froides (inférieure à 10 °C) et les traitements biologiques actuellement proposés ne parviennent pas à offrir des rendements satisfaisants. De ce fait, un apport excessif de composés azotés dans l'environnement contribue à accentuer les phénomènes d'eutrophisation et de toxicité chronique, voire aigüe, sur les organismes présents dans les milieux aquatiques.

Procédé proposé

Il existe deux réalités dans le domaine de l'assainissement des eaux usées. D'une part, les populations regroupées à l'intérieur de municipalités de moyenne à grande taille possèdent habituellement des systèmes de traitement centralisés des eaux usées. D'autre part, une grande proportion de municipalités et de communautés n'ont pas les ressources économiques nécessaires pour implanter des solutions de traitement des eaux centralisées (réseaux de collecte et stations de traitement). De ce fait, plusieurs propriétaires fonciers se tournent vers des systèmes de traitement décentralisés.

Le procédé développé propose une nouvelle approche au traitement de l'azote ammoniacal contenue dans les eaux usées domestiques dans un contexte de traitement décentralisé. Le système développé se veut une alternative aux systèmes de traitement secondaire avancé (élément épurateur classique, filtre à sable, etc.). Le procédé est installé à la sortie d'un traitement primaire (fosse septique) et cherche à respecter les exigences de rejets en vigueur pour la DBO et les MES tout en assurant l'abattement de l'azote ammoniacal. Il est conçu suivant les caractéristiques d'un filtre granulaire percolateur. L'eau usée est introduite sur la surface de l'unité, percole ensuite au travers de médias granitiques et zéolitiques de différentes granulométries pour être enfin collectée à la base des unités et acheminée vers un système de collecte sanitaire. L'aspect novateur du procédé repose sur l'introduction d'une résine échangeuse d'ions naturelle (clinoptilolite) qui fixe l'ammonium dans le système afin que les bactéries nitrifiantes présentes sur cette résine assurent la nitrification. Le présent projet de recherche visait à tester ce procédé à l'échelle pilote dans un environnement contrôlé (température, composition physico-chimique de l'eau) afin de bien isoler les différents phénomènes en cause.

Objectif

L'objectif général lié à la réalisation des présents travaux consiste à tester une nouvelle configuration de système de traitement secondaire avancé décentralisé afin d'abattre l'azote ammoniacal d'une eau usée domestique. Pour atteindre cet objectif général, les objectifs spécifiques suivants sont considérés :

1. déterminer la cinétique d'adsorption/nitrification sur un filtre zéolitique percolateur versus un filtre granulaire percolateur (unité témoin);
2. déterminer la cinétique d'enlèvement de l'azote ammoniacal selon différentes épaisseurs de média zéolitique;
3. déterminer l'impact spécifique de la zéolite sur l'enlèvement de différents paramètres tels la DBO₅, les MES, les nitrites et nitrates et l'alcalinité;
4. identifier les principaux mécanismes *in situ* mis en jeu dans les traitements.

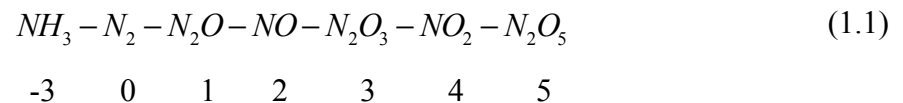
Afin d'atteindre ces objectifs, le premier chapitre regroupe l'état des connaissances sur les thématiques étudiés tels la compréhension du rôle de l'azote ammoniacal et de ses conséquences dans l'environnement, la réglementation s'y rattachant ainsi que la nitrification et dénitrification biologique, les systèmes de traitements biologiques et physico-chimiques de l'azote ammoniacal, la structure de la zéolite, sa capacité d'échange cationique ainsi que sa sélectivité ionique. Au second chapitre, le matériel utilisé et les méthodes suivies seront décrits. Le troisième chapitre exposera les résultats obtenus sur l'ensemble de la campagne expérimentale, avec interprétations au fil de leur présentation. Finalement, une conclusion assortie de recommandations complètera le document.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE

1.1 Azote ammoniacal

L'azote représente un élément chimique essentiel à la vie biologique terrestre. Par exemple, la fixation de l'azote atmosphérique par les bactéries ou les algues pour la production de protéines ou encore la fixation de nitrates comme nutriment par les organismes végétaux constituent des activités essentielles à la croissance et au développement des organismes vivants. L'azote se présente sous plusieurs degrés d'oxydation dans l'environnement (Sawyer *et al.*, 1978) tel que le présente l'équation 1.1.

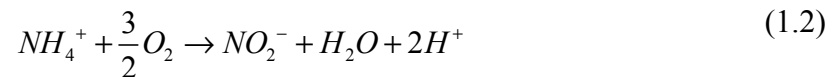


Toutes ces formes d'oxydation de l'azote représentent des défis pour l'ingénieur environnemental. Dans le domaine de la production d'eau potable et de l'épuration des eaux usées, l'ingénieur doit porter une attention particulière aux concentrations d'azote ammoniacal afin d'apporter des solutions de traitement en respect avec la réglementation en vigueur. L'azote ammoniacal (NH_3 / NH_4^+) est généralement un bon indicateur de pollution organique (présence d'azote organique) en amont d'un écosystème aqueux à l'étude. En effet, l'azote ammoniacal est le résultat de la décomposition organique d'organismes vivants (animales ou végétales) ou bien apportés par les déjections animales (matières fécales et urine). Les principaux apports d'azote dans l'environnement se retrouvent dans les effluents d'eaux usées municipales sous formes principalement organique et ammoniacal (urée, acide urique ou ammonium). Un individu rejette de 9 à 12 g-N/d (Edeline, 1993) ou encore une moyenne de 10 g-N/d (MDDEP, 2011).

1.1.1 Problématique des rejets d'azote ammoniacal

Un déversement d'eaux usées contenant de l'azote ammoniacal vers un milieu récepteur engendre certaines problématiques pour les écosystèmes environnants. La consommation d'oxygène dissous pour la transformation de l'ammonium par les micro-organismes constitue une problématique importante (équations 1.2 et 1.3).

Nitritation :



Nitratation:



D'autres enjeux tels la toxicité aiguë et chronique des cours d'eau ainsi que l'eutrophisation et la dystrophisation sont tributaires des concentrations élevées en azote ammoniacal. Par ailleurs, on dénombre certains cas de méthémoglobinémie chez de jeunes enfants ayant consommé de l'eau souterraine ou de surface contenant de fortes concentrations en ions nitrates (EPA, 2006).

1.1.1.1 Toxicité chronique et aiguë

Tel que discuté précédemment, l'azote ammoniacal se présente sous deux formes, soit l'ion ammonium (NH_4^+) et l'ammoniac non ionisé (NH_3) en équilibre selon l'équation 1.4.



L'équilibre des concentrations entre ces deux molécules est dépendant du pH, de la température et de la concentration en ammoniac total (Environnement Canada, 2003). Les

fractions d'ammoniac non ionisé sont alors déterminées en fonction du pH à l'aide de l'équation 1.5.

$$\text{Fraction d'ammoniac non ionisé} = \frac{1}{1+10^{(pKa-pH)}} \quad (1.5)$$

La valeur de pKa de l'équation 1.4 est fonction de la température et elle est déterminée selon l'équation 1.6 où T représente la température en Kelvin (Gazette du Canada, 2010).

$$pKa = 0,0902 + \frac{2730}{T} \quad (1.6)$$

On constate que la fraction d'ammoniac non ionisé augmente lorsque la température et le pH augmentent. À titre d'exemple, la variation des fractions des deux formes d'azote ammoniacal (NH_4^+) et l'ammoniac non ionisé (NH_3) à 20°C est illustrée à la Figure 1.1.

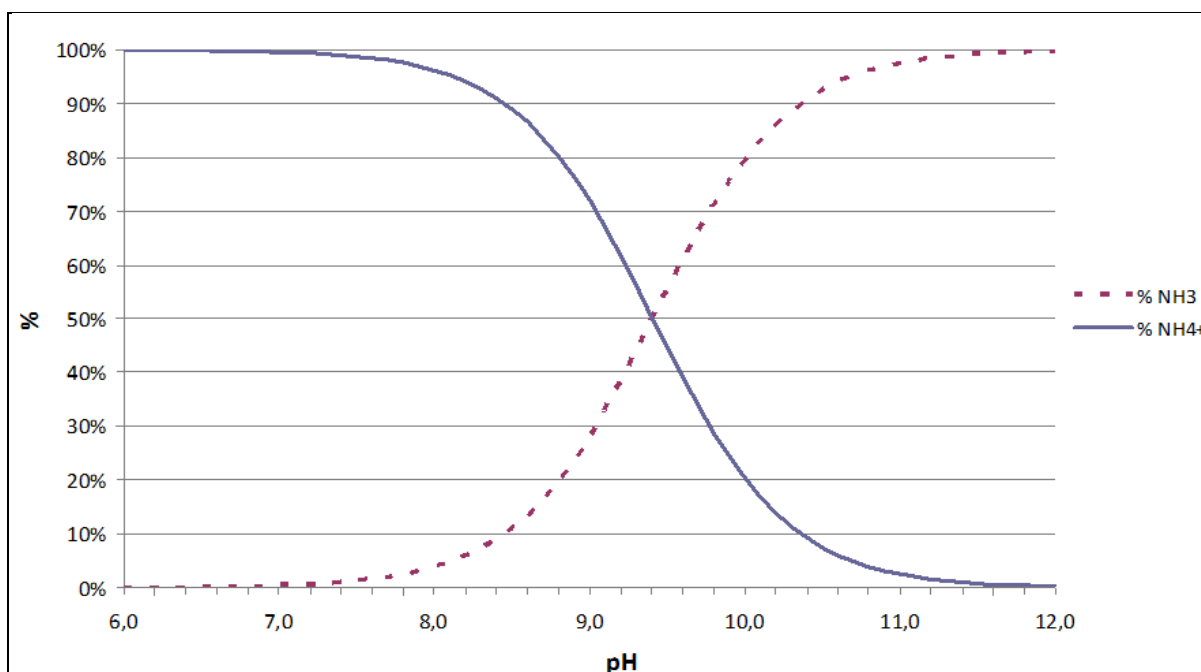


Figure 1.1 Proportion de NH_4^+ et de NH_3 en fonction du pH à 20°C

La connaissance de la concentration d'azote ammoniacal non ionisé est capitale, car cette forme d'azote est responsable des problèmes de toxicité de la vie aquatique des milieux récepteurs. L'ammoniac non ionisé dissous dans l'eau est en mesure de traverser les membranes des poissons et entrer dans le système sanguin par ses propriétés liposolubles (Environnement Canada, 2003). La toxicité globale imputable aux concentrations d'azote ammoniacal dans un milieu se définit sous deux formes, soit la toxicité aiguë et la toxicité chronique. Des concentrations au-delà de valeurs seuils chroniques peuvent causer une diminution de la capacité de diffusion de l'oxygène du système respiratoire des poissons. Au-delà de valeurs seuils aiguës, des troubles neurologiques et un épaissement de la membrane des branchies peuvent être constatées (Environnement Canada, 2003).

Finalement, on note que les valeurs de toxicité critique se retrouvent le plus souvent directement à l'émissaire des eaux usées au contact avec les eaux du milieu récepteur durant la période estivale. En effet, les eaux naturelles étant plus chaudes et leurs pH avoisinant 8,5 à 9,0 favorise la transformation de l'azote ammoniacal vers sa forme non ionisé. Certains modèles de dilution (Sheilbley *et al.*, 2003) peuvent apporter des précisions sur l'étendu de ce polluant dans le milieu environnant.

1.1.1.2 Eutrophisation des milieux aquatiques

Les cyanobactéries ont un grand pouvoir de stockage de nutriments (azote et phosphore). En effet, de grandes quantités d'azote ammoniacal et de polyphosphates peuvent être assimilées lorsqu'ils sont présents en excès dans le milieu (Makou et Georgakanis, 2011). De plus, plusieurs espèces de cyanobactéries ont la capacité de fixer l'azote gazeux atmosphérique via la nitrogénase (enzyme) afin d'assimiler un surplus d'azote ou lorsque le milieu est déficient en azote ammoniacal (Lavoie *et al.*, 2007). Ces processus d'assimilation contribuent à favoriser une croissance excessive de végétaux dans le milieu aquatique. Lorsque ces végétaux meurent et se décomposent, les réactions d'oxydation amènent un appauvrissement du milieu (diminution de l'oxygène dissous). Le déversement d'eaux usées (domestiques ou

industrielles) partiellement traitées ou non traitées dans les cours d'eau, l'intensification de l'agriculture (utilisation de fertilisants) ou encore l'augmentation des activités récréotouristiques sont autant de causes favorisant l'eutrophisation anthropique d'un cours d'eau (Environnement Canada, 2003).

1.1.2 Exigences de rejets réglementaires

1.1.2.1 Azote ammoniacal

Au Canada, un projet de règlement limite à une valeur de 0,016 mg N-NH₃/L les rejets d'azote ammoniacal non ionisé dans l'eau à tout point situé à 100 mètres du point d'entrée où l'effluent est rejeté dans cette eau à partir du point de rejet final (Gazette du Canada, 2010). En revanche, la Stratégie pancanadienne pour la gestion des effluents d'eaux usées municipales (février 2009) n'impose aucune exigence de rejet en azote ammoniacal. Cependant, il est suggéré d'analyser l'azote ammoniacal total ainsi que l'azote Kjeldahl (azote ammoniacal + azote organique) sur une base journalière, hebdomadaire, bi-mensuelle ou mensuelle selon la taille de l'ouvrage municipal d'assainissement des eaux (OMAE).

Au Québec, il n'existe aucune exigence de rejet aux stations d'épuration municipales concernant l'azote ammoniacal. Toutefois, afin de déterminer le potentiel toxique sur un milieu, le MDDEP utilise la mesure de la valeur aigüe finale (VAF) à l'effluent de la station avant dilution qui correspond à la concentration d'azote ammoniacal causant la mortalité de 50 % des organismes sensibles exposés. Ce facteur est tributaire des conditions de température et de pH du milieu. De plus, le MDDEP établit des concentrations maximales de rejets selon la période de l'année et la valeur de pH du milieu (Annexe I).

La Tableau 1.1 présente les résultats de dépassement de la valeur aigüe finale à l'effluent des stations de traitement selon les différentes filières de traitements centralisés au Québec. Ces données ont été obtenues à partir de 42 951 analyses d'azote ammoniacal et de pH des eaux de stations d'épuration québécoises durant les années 2008 à 2010.

Tableau 1.1 Dépassement de la VAF selon les filières de traitements centralisées
Adapté de MAMROT, (2010)

| Type de station | Nombre de stations | Nombre de stations où le nombre d'analyses dépassant la VAF ^a (en %) est : | | | |
|----------------------------|--------------------|---|--------|-----------|--------|
| | | Nul | < 10 % | 10 à 50 % | > 50 % |
| Boues activées | 51 | 41 | 9 | 1 | - |
| Disques biologiques | 25 | 15 | 2 | 5 | 3 |
| Biofiltration | 9 | 4 | 5 | - | - |
| Étangs aérés | 513 | 133 | 144 | 212 | 24 |
| Étangs à rétention réduite | 49 | 10 | 15 | 24 | - |
| Étangs non aérés | 46 | 31 | 4 | 10 | 1 |
| Divers | 33 | 22 | 9 | 2 | - |
| Physico-chimique | 13 | 7 | 5 | 1 | - |

a : Valeur aigüe finale (VAF)

De son côté, l'EPA utilise des concentrations maximales en azote ammoniacal total en ce qui à trait aux deux types de toxicité. Ces concentrations seuils sont définies en fonction du pH et de la température et selon la présence ou non de moules d'eau douce et de poissons de jeune âge dans le milieu récepteur (équation 1.7 à 1.10) (USEPA, 2009).

Toxicité chronique (mg-N/L) :

Présence de moules d'eau douce

$$0,811 \cdot \left(\frac{0,0489}{1+10^{7,204-pH}} + \frac{6,95}{1+10^{pH-7,204}} \right) \cdot \text{MIN}(12,09; 3,539 \cdot 10^{0,036 \cdot (25-T)}) \quad (1.7)$$

Absence de moules d'eau douce

$$0,826 \cdot \left(\frac{0,0489}{1+10^{7,204-pH}} + \frac{6,95}{1+10^{pH-7,204}} \right) \cdot \text{MIN}(12,09; 6,018 \cdot 10^{0,036 \cdot (25-T)}) \quad (1.8)$$

Toxicité aigüe (mg-N/L) :

Présence de moules d'eau douce et de poissons de jeune âge

$$0,744 \cdot \left(\frac{0,0676}{1+10^{7,688-pH}} + \frac{2,912}{1+10^{pH-7,688}} \right) \cdot (0,3443 \cdot 10^{0,028 \cdot (25-MAX(T,7))}) \quad (1.9)$$

Absence de moules d'eau douce et de poissons de jeune âge

$$0,814 \cdot \left(\frac{0,0676}{1+10^{7,688-pH}} + \frac{2,912}{1+10^{pH-7,688}} \right) \cdot (2,260 \cdot 10^{0,028 \cdot (25-MAX(T,7))}) \quad (1.10)$$

Finalement, l'EPA et le comité américain sur les critères de la qualité de l'eau recommande de ne pas dépasser une concentration de 0,02 mg N-NH₃/L (Jorgensen, 2002) tandis que le conseil des communautés européennes suggère une valeur 0,05 mg N-NH₃/L accompagnée d'une valeur seuil de 0,5 mg N-NH₃/L (Woods, 1997).

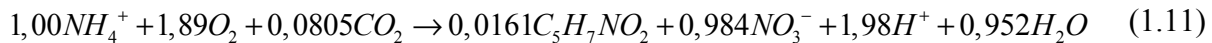
1.1.2.2 Autres paramètres

Au Québec, les exigences de rejets aux stations varient selon le milieu récepteur sensible, la saison d'opération ou encore le type de traitement en place. D'une façon générale, des exigences sur la demande biochimique en oxygène carbonée à cinq jours, les matières en suspension, le phosphore total ainsi que les coliformes fécaux régissent les concentrations de polluants aux effluents. Par le contexte climatique canadien (température moyenne variant entre -23°C à 27°C excluant les territoires) (Environnement Canada, 2006), les exigences de rejets varient selon les saisons afin que les traitements biologiques rencontrent leurs objectifs. Le ralentissement métabolique des micro-organismes épuratoires durant la saison froide (décembre à mars) rendent les traitements biologiques moins performants, en particulier ceux relatifs à la nitrification.

1.2 Nitrification biologique

L'azote ammoniacal présent dans les systèmes environnementaux est métabolisé par voie biologique par des bactéries autotrophes et/ou hétérotrophes. Dans une première étape, les *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* de la famille des Nitrobacteraceae sont les principaux

organismes autotrophes accomplissant les processus de nitrification biologique conventionnelle. Celle-ci s'accomplit en deux temps. Les bactéries du genre *Nitrosomonas* oxydent l'ammonium en nitrite (nitritation) tandis que celles du genre *Nitrobacter* transforment les nitrites en nitrates (nitratisation). L'équation 1.11 présente la réaction globale de nitrification incluant la croissance cellulaire :



1.2.1 Facteurs affectant la nitrification biologique

La présence d'oxygène dissous dans le milieu aqueux est indispensable à l'accomplissement de la nitrification biologique. Une concentration minimale de 2 mg-O₂/L devrait être maintenue dans le milieu. En deçà de cette valeur, des pertes significatives de rendement sont à prévoir (Grady *et al.* 1999). Par ailleurs, Hanaki *et al.* (1990) rapporte que l'oxydation des nitrites est fortement inhibée lorsque l'oxygène dissous est de 0,5 mg-O₂/L tandis que les bactéries nitritantes ne s'en voient pas affectées.

D'autres facteurs tout aussi importants viennent limiter l'efficacité de la nitrification. Le pH du milieu doit être maintenu entre des valeurs de 7,5 à 8,6 (Hyungseok *et al.*, 1998). La nitrification amène également la production d'acide libre (H⁺) dans la solution. De ce fait, l'alcalinité se consomme rapidement par la réaction à raison de 7,14 mg CaCO₃/mg N-NH₄⁺ oxydé en nitrates entraînant une acidification du milieu et conduisant éventuellement à l'inhibition des bactéries nitrifiantes. Lorsque les eaux usées municipales typiques ne possèdent pas assez d'alcalinité pour favoriser une nitrification à long terme, il est nécessaire de prévoir un apport externe d'alcalinité, par exemple par ajout de chaux vive ou de bicarbonates de soude.

La température joue un rôle de premier plan dans la nitrification. Les bactéries nitrifiantes se développent dans une plage de température de 4 à 45°C, mais le taux de croissance optimale est de 90 % lorsque la température demeure entre 15 à 30°C (McVeigh, 1999). Cependant, à

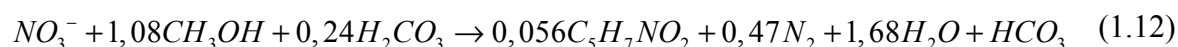
5°C, la réaction est fortement ralentit (Milandinovic, 2007). Plus précisément, les bactéries du genre *Nitrobacter* sont favorables à la production de nitrates pour des températures entre 10 et 20°C. Par contre, lorsque la température est comprise entre 20 et 25°C, on enregistre une diminution de la nitratisation au détriment de la nitritation. Finalement, cette dernière est favorisée pour des températures au-delà de 25°C (Balmelle *et al.*, 1992).

Le rapport DBO₅/N-NTK influence l'efficacité de la réaction de nitrification. Effectivement, la matière organique présente dans une eau usée sera d'abord dégradée par les bactéries hétérotrophes. Celles-ci consomment plus rapidement l'oxygène dissous du milieu que les bactéries autotrophes nitrifiantes pour accomplir leur métabolisation (Metcalf et Eddy, 2003). Selon Caselles-Ossorio *et al.* (2006), l'application d'un taux faible à modérer de matières organiques (4-12 g-DCO/(m²-d)) sur la première couche d'un lit filtrant est suffisante pour consommer la totalité de l'oxygène dissous disponible dans le milieu. Les bactéries hétérotrophes remportent la compétition pour l'assimilation de l'oxygène dissous et de ce fait, ralentisse et voir empêchent la nitrification biologique de se produire (Okabe, 2005).

1.3 Dénitrification biologique

Une fois l'azote ammoniacal oxydée et transformée en nitrates, d'autres bactéries dites dénitrifiantes poursuivent la transformation des formes d'azote vers la forme gazeuse (N₂). Ces bactéries opèrent dans des conditions anoxiques, c'est-à-dire en absence d'oxygène libre, mais en présence d'oxygène lié aux nitrates. Certaines bactéries dénitrifiantes sont hétérotrophes et nécessitent une source organique de carbone tandis que d'autres effectuent une dénitrification autotrophe utilisant l'hydrogène ou encore le soufre. On représente fréquemment la réaction de dénitrification hétérotrophe en utilisant le méthanol (CH₃OH) comme source de carbone organique (équation 1.12).

Dénitrification hétérotrophe



1.3.1 Facteurs affectant la dénitrification biologique

Comme le démontre l'équation 1.12, la dénitrification hétérotrophe produit des bicarbonates et ainsi augmente l'alcalinité dans la solution (3,57 mg-CaCO₃/mg de nitrate dénitrifié). Toutefois, les bactéries nitrifiantes consomment davantage d'alcalinité que les bactéries dénitrifiantes en produisent.

La source de carbone ainsi que le rapport DCO/N-NO₃⁻ viennent influencer le rendement de la dénitrification. En effet, en conditions d'environnement contrôlé en laboratoire (eau synthétique maintenue à 28°C) et avec connaissance des sources externes de carbone (acétate, méthanol et glucose), Ge *et al.* (2012) ont montré que la dénitrification s'opère dans un rapport DCO/N-NO₃⁻ égale à 1, mais la production de nitrites est de 5 à 10 fois plus élevée lorsque le rapport est de 15. De plus, Li *et al.* (2002) ont observé que le taux de dénitrification est de 90 % en présence de 47 mg N-NO₃⁻/L et d'un ratio DCO/N de 6,2 à l'intérieur d'un marais artificiel à écoulement horizontal.

La température optimale pour un taux de dénitrification de 1,0 kg-N/(m³·d) en présence de méthanol se situe entre 12 et 15°C (Koch *et al.*, 1997). Cependant, Isaka *et al.* (2012) montrent que le taux de dénitrification augmente avec une élévation de la température jusqu'à 43°C. En deçà de 5°C, la réaction de dénitrification est fortement ralenti (Richardson *et al.*, 2004). Finalement, il est suggéré de maintenir le pH entre 6,5 et 8,5 afin d'assurer la dénitrification autotrophe (Grady *et al.*, 1999; Songliu, 2009).

1.4 Technologie de traitement d'enlèvement de l'azote ammoniacal

Plusieurs technologies d'enlèvement d'azote ammoniacal sont utilisées en traitement des eaux usées. On dénombre des technologies physiques, chimiques, biologiques ou des combinaisons de celles-ci.

1.4.1 Traitement biologique pour l'azote ammoniacal

Les traitements biologiques sont largement utilisés à travers le monde. En présence ou en absence d'oxygène, les différentes bactéries (autotrophes, hétérotrophes) dégradent les composés organiques (C, H, O, N, P, S) constituant les eaux usées. Le résultat de cette métabolisation résulte en une portion bioaccumulée (dégradation assimilative) dans les tissus cellulaires des bactéries et une autre par le passage vers une forme gazeuse, NO, N₂O ou N₂ (dégradation dissimilative). Il existe une panoplie de systèmes de traitement biologique. Ils peuvent être classés de plusieurs façons comme par exemple selon leur degré d'aération (teneur en oxygène dissous) ou bien selon les caractéristiques de leur milieu de croissance (culture fixée ou en suspension, percolateur ou submergé, à média naturel ou synthétique, etc.). Par ailleurs, les traitements biologiques occupent une place importante dans le contexte québécois avec plus de 90 % des stations d'épurations municipales (MAMROT, 2011), sans compter le nombre important d'unités de traitement décentralisées.

1.4.2 Traitement physico-chimique pour l'azote ammoniacal

Il existe plusieurs techniques d'enlèvement de l'azote ammoniacal par voie physico-chimique. L'extraction à l'air, la séparation membranaire, la réduction des nitrites et nitrates par électroréduction, la chloration au point critique ainsi que les résines échangeuses d'ions font parties de ces types de traitements physico-chimiques.

L'extraction à l'air nécessite des produits chimiques (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) et engendre un coût énergétique pour le barbotage et le contrôle de la température. La séparation membranaire nécessite une main-d'œuvre qualifiée pour assurer un constant entretien des membranes afin d'éviter le colmatage et leur dégradation prématurée. Le coût de remplacement des membranes est également non négligeable. L'électroréduction nécessite un contrôle du pH du milieu à traiter et une optimisation des concentrations en nitrites/nitrates de la solution à traitée (Koparal *et al.*, 2002). De plus, un coût énergétique pour la différence

de potentiel appliquée et un coût imputable au remplacement des cathodes/anodes (Bachagha *et al.*, 2011) est à considérer pour cette filière de traitement. Finalement, la chloration au point critique nécessite un ajout de produit chimique au système (chlore). La principale préoccupation de cette technique réside dans la production de sous-composés résiduels dont certains sont cancérigènes (ex. : trihalométhanes) ou encore peuvent avoir des impacts sur les milieux récepteurs (ex. : chloramines).

Les résines échangeuses d'ions présentent une autre alternative aux technologies physico-chimiques. La principale résine utilisée dans le domaine du traitement et de l'assainissement de l'eau est la zéolite, soit naturelle, synthétique ou modifiée. Le principe réactionnel est simple. On place la résine en solution aqueuse et au passage des polluants anioniques ou cationiques indésirables, la résine échange un ion pour adsorber le polluant. Un avantage marqué du traitement par échange d'ions est que l'on peut fournir à un système une capacité de stockage d'un polluant à traiter. Cependant, cette réserve vient à terme avec l'épuisement de la disponibilité de l'ion échangeur. À cette étape, une régénération de la résine devient nécessaire. L'ajout de produits chimiques (soude caustique, bicarbonate de soude, etc.) doit être envisagé.

1.4.3 Traitements centralisés

Cette catégorie de traitement est envisagée lorsque la densification de population d'une municipalité est importante. Les systèmes peuvent traiter de plus grandes charges aux affluents. Au Québec, 739 des 1112 municipalités ont recourt à des traitements centralisés (MAMROT, 2010).

1.4.3.1 Exemple de technologies existantes

Le système de traitement par boues activées est employé un peu partout sur la planète. On note 51 installations municipales au Québec (MAMROT, 2010). De façon générale, ce système se compose d'un réacteur biologique et d'un décanteur secondaire. Les eaux usées

sont acheminées dans le réacteur biologique et mélangées à la biomasse présente en suspension grâce au système d'aération mécanique. Les conditions (aération, substrat, biomasse active) peuvent s'avérer propices à l'abattement de l'azote ammoniacal par nitrification. Les eaux usées sont ensuite acheminées au décanteur secondaire afin d'évacuer le filtrat et de retourner une partie de la biomasse vers le réacteur biologique. L'enlèvement de l'azote ammoniacal s'avère difficile étant donné que les bactéries autotrophes et hétérotrophes évoluent dans le même milieu et que la croissance des autotrophes est plus lente que celle des hétérotrophes (Wiesmann, 1994). Par ailleurs, Wisemann (1994) suggère de conserver un ratio DCO/microorganismes très bas de l'ordre de 0,15 g DCO/(g MVES·d) afin d'obtenir une oxydation complète de l'azote ammoniacal pour une concentration de 0,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d). Dytczak *et al.* (2007) montre que le taux de nitrification pour ce type de traitement est de $2,95 \pm 0,26$ mg N-NH₄⁺/(g MVES·h).

Le lit bactérien a fait ses preuves depuis la fin du 19^e siècle. Ce système est composé de couches de pierres (graviers, argiles) ou bien de médias plastiques (Lekang et Kleppe, 2000). Le système de distribution de l'eau usée s'opère en continu à l'aide d'un bras rotatif mécanisé au dessus du filtre et l'eau percole au travers des pores par gravité. De cette façon, la flore bactérienne fixée à la surface des pierres demeure constamment humectées favorisant son développement et son efficacité. Un système collecteur installé au fond de l'unité récupère la biomasse détachée des médias de supports bactériens et l'effluent traité. Une recirculation peut être envisagée afin de diluer l'eau brute à l'entrée. Étant donné que la première couche externe du biofilm est favorisée (celle en contact avec les polluants), les bactéries à proximité du média de support débutent la phase de respiration endogène. De ce fait, le biofilm vient à se détacher du média (phénomène de désquamation) et percole jusque dans le fond de l'unité. Ce processus permet ainsi le renouvellement bactérien sur les médias et assurent ainsi la performance du système. Persson *et al.* (2002) ont modélisé le suivi de la nitrification sur une installation de traitement des eaux usées suédoise comprenant six lits bactériens de 7,2 mètres de hauteur remplis de médias plastiques (240 m²/m³) desservant 784 000 équivalents habitants (Tableau 1.2). L'enlèvement de l'azote ammoniacal varie de 72,4 à 87,2 % selon la période de l'année. La température de l'affluent semble davantage affecter la nitrification que

la concentration d'alcalinité, la présence de matière organique ou le taux de charge hydraulique. De plus, Persson *et al.* (2002) montre que l'épaisseur du biofilm fixée sur le média plastique diminue avec la profondeur du lit bactérien.

Tableau 1.2 Suivi de la nitrification sur un lit bactérien
Adapté Persson *et al.* (2002)

| | 16 avril | | 3 août | | 14 décembre | |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|----------|
| | Affluent | Effluent | Affluent | Effluent | Affluent | Effluent |
| Température (°C) | 10,6 | - | 18,8 | - | 13,1 | - |
| Charge hydraulique (m/d) | 50,7 | - | 155 | - | 117 | - |
| Ammonium (g-N/m ³) | 12,3 | 3,4 | 7,1 | 1,0 | 6,8 | 0,87 |
| Alcalinité (mol/m ³) | 2,2 | 1,2 | 2,2 | 1,2 | 1,9 | 0,85 |
| DCO (g/m ³) | 19,1 | 18,2 | 21,9 | 19,6 | 24,9 | 23,4 |

Le système de traitement SAGR^{MC} (*Submerged Attached Growth Reactor*) de la société Nelson Environmental Inc. se considère comme une avancée dans des conditions d'eaux froides pour le retrait de l'azote ammoniacal d'un effluent d'étang aéré municipal. Ce filtre à écoulement horizontal est composé de deux bassins en série remplis d'un granulat insoluble (1,5 mètre d'épaisseur) recouvert d'écorce ou de mousse servant d'isolant (0,2 mètre d'épaisseur). Un système d'aération à grosses bulles assure un apport d'oxygène dissous suffisant à la nitrification biologique. Avec un débit de 20 m³/d et des taux de charges massiques de 5,8 g NTK/(m³·d), 4,4 g N-NH₄⁺/(m³·d) et 163,0 g DBO₅/(m²·d), le système offre les performances épuratoires intéressantes concernant l'enlèvement de l'azote ammoniacal. Du 13 janvier au 21 avril 2010, le système a retiré 94,7 % de NTK (32 à 1,7 mg/L) et 99,8 % de NH₄⁺ (25 à 0,04 mg-N/L) pour une eau à 0,76°C de moyenne (MDDEP, 2012). Cependant, il est à noter que le système n'a pas encore été éprouvé sur une longue période. De plus, l'alcalinité présente à l'affluent (537 mg CaCO₃/L) se trouve en excès et la DBO₅C à 44 mg/L favorisent la réaction de nitrification biologique.

1.4.4 Traitements décentralisés

Les technologies décentralisées sont habituellement des procédés physico-biologiques nécessitant très peu de suivi et d'entretien de la part du propriétaire. De plus, ces technologies sont assujetties à aucun suivi lorsque les débits sont inférieurs à 3240 L/d (majorité des cas). Par contre, ces technologies sont certifiées par des classes de performance allant de 1 à 5 selon les rendements aux effluents pour la DBO₅, les MES, les coliformes fécaux ainsi que le phosphore total par le Bureau de Normalisation du Québec (BNQ). Aucun standard de performance pour l'azote ammoniacal n'est requis pour ces petits systèmes de traitement décentralisés. Par ailleurs, les traitements décentralisés doivent tenir compte du milieu récepteur soit la nature du sol en place (granulométrie, perméabilité), les écosystèmes sensibles aux polluants rejetés, une distance minimale avec la remontée de la nappe phréatique ou encore la proximité des eaux de surface environnantes. De plus, le choix de traitement et de son point de rejet doivent prendre en considération les risques à la santé publique (organismes pathogènes, nitrates, etc.).

1.4.4.1 Exemple de technologies existantes

Le filtre à sable intermittent enfouis est un système de traitement utilisé depuis plus de 100 ans pour les eaux d'origines domestiques (Healy *et al.*, 2007). Il est placé à la sortie d'une fosse septique et est composé d'environ 60 à 90 cm de sable déposé sur un gravier où des conduites de récupération de l'eau traitée sont installées. Le taux de charge hydraulique recommandé est de 40 L/(m²·d) et peut être augmenté à 160 L/(m²·d) si une recirculation est envisagée (Bernier, 2001). L'alimentation s'exécute en doses sous faible pression appliquées sur le dessus du filtre. L'aération est assurée par des événements verticaux. Le rendement de ce type de traitement est supérieur à d'autres systèmes équivalents tels le marais artificiel ou le biofiltre à tourbes. White (1995) enregistre un abattement de 92 % pour le carbone organique et de 91 % pour l'azote ammoniacal. La dénitrification est difficile à réaliser pour ce type de traitement en raison du faible rapport DBO₅/N-NO₃⁻ dans la portion inférieure du

filtre (Healy *et al.*, 2007). Van Buuren *et al.* (1999) suggère un ratio DCO:N d'environ 4:1 à 5:1 pour un accomplir une dénitrification optimale.

Le marais artificiel est un système composé d'un lit de sol, de gravier ou de sable maintenu en conditions submergées, dont la surface est aménagée de plantes. Le milieu favorise ainsi une interception de certains polluants par filtration et l'établissement d'une flore bactérienne à la surface des granulats ou des milieux racinaires des plantes contribuant à l'épuration. Les principales variantes de marais pour l'épuration d'eaux usées d'origines domestiques sont le marais à écoulement en surface, le marais à écoulement horizontal sous la surface et le marais à écoulement vertical (Bernier, 2001). Ces systèmes sont habituellement positionnés à la sortie d'une fosse septique ou encore à la suite d'un autre marais. Avec un taux de charge hydraulique moyen de 50 L/(m²·d) en condition submergé, le marais à écoulement horizontal réussi à abattre l'azote de 42,8 à 50 % pour la forme NTK et de 32,9 à 50 % pour la forme ammoniacal dans des eaux usées d'origines domestiques au Danemark et au Québec (Bernier, 2001).

Le système de biofiltration Biosor^{MD} – 350, développé au Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ), est composé de matériaux filtrants multicouches (copeaux et sciure de bois, tourbe et écorce) d'environ 2 mètres d'épaisseur sur lesquels se fixent le biofilm (MDDEP, 2010). Un ou plusieurs de ces filtres percolateurs sont placés en parallèle à la suite d'une fosse septique. Un système d'aération à contre-courant assure une présence suffisante d'oxygène dissous nécessaire aux réactions biologiques. Pour un taux de charge hydraulique de 350 L/(m²·d) et un taux de charge massique moyen de 45 g-DBO₅/(m²·d), le système assure des performances de 87,7 % pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal (21,1 à 2,6 mg N/L) pour une température moyenne de 15,5°C durant 17 semaines d'essai (MDDEP, 2012). Il est important de souligner que 13 des 17 semaines enregistrent des températures inférieurs à 10°C et que la DBO₅ moyenne à l'affluent est de 130 mg/L. Par contre, aucune mesure d'alcalinité n'a été relevée.

Le système Enviro-Septic^{MD} est un système de traitement situé à la suite d'une fosse septique et éprouvé depuis 1987 aux États-Unis. Il se compose de conduites de PEHD à parois ondulées recouvertes d'un système de membrane multicouches de polypropylène non tissés dont une des membranes fibreuses afin de favoriser le développement d'une biomasse fixe. Des performances longitudinales dans les conduites assurent l'évacuation des eaux usées vers un sable filtrant recouvrant la conduite. L'apport d'oxygène est assuré par un évent. Des essais se sont déroulés sur une période de sept mois avec un taux de charge hydraulique moyen de 119 L/(d·conduite) et un taux de charge massique moyen de 20 g DBO₅C/(d·conduite). Durant cette période, le système a réussi à abattre une moyenne à 94,7 % pour l'azote Kjeldalh (47 à 2,5 mg/L) et de 87,9 % pour l'azote ammoniacal (28 à 3,4 mg- N/L) (MDDEP, 2012). Aucune référence sur la température d'essai, ni sur la concentration d'alcalinité n'ont été relevée. Par ailleurs, la concentration en DBO₅C à l'affluent était de 168 mg/L représentative de l'effluent d'une fosse septique pour des eaux d'origines domestiques.

Finalement, le lit à massif de zéolite a été conçu selon la réglementation décrite dans l'arrêté français du 24 décembre 2003 (Journal officiel de la république française, 2003). Celui-ci est utilisé à la suite d'une fosse septique et se compose de deux couches de zéolites (chabazite) de granulométries différentes, soit une couche de granulométrie 2 à 5 mm déposée sur une couche de granulométrie 0,5 à 2 mm pour une épaisseur totale minimale de 50 cm après tassement. Le lit doit posséder une superficie minimale de 5 m². Une conduite de récupération des eaux traitées est noyée dans un gravier arrondi à la base du système. L'aération est assurée par des événements verticaux et un système de répartition des débits est positionné au dessus du système. De plus, l'arrêté français du 7 septembre 2009 (Journal de la république française, 2009) suggère l'utilisation de ce type de traitement lorsque la charge organique est inférieure à 1,2 kg/d de DBO₅ et que les conditions de sols ne permettent pas l'infiltration. Le lit à massif de zéolite assure le respect des normes de rejets de 40 mg/L en DBO₅, 120 mg/L en DCO et 30 mg/L pour les MES. Toutefois, aucun rendement n'est indiqué concernant le retrait de l'azote ammoniacal.

1.5 Zéolites

Les zéolites sont utilisées depuis plus d'un siècle, mais leur application en milieu industriel s'est accrue au milieu du 20^e siècle spécialement dans le domaine nucléaire. On note l'utilisation d'une zéolite naturelle, la clinoptilolite, pour retirer des isotopes de césium et de strontium des eaux usées provenant du site de Tchernobyl (Borai *et al.*, 2009). De plus, elle est maintenant utilisée pour la décontamination des sols par les métaux et ainsi favorise une diminution du taux de mortalité de nouvelles plantations (Buondonno *et al.*, 2005). Par ailleurs, l'application des zéolites comme adsorbant de l'ammonium des eaux usées domestiques, municipales et industrielles a fait l'objet de nombreuses recherches (Misaelides *et al.*, 1999). Les premières démonstrations de l'utilisation d'une zéolite naturelle (clinoptilolite) dans une application à grande échelle d'abattement de l'ammonium d'eaux usées urbaines et rurales sont enregistrées en 1999 (Ames et Mercer, 1999). Les facteurs venant influencer les propriétés et les rendements des zéolites sont le pH et la température de la solution, la présence d'agents inhibiteurs, la compétition avec d'autres cations (sélectivité de la zéolite), la dimension du polluant à retirer selon les diamètres des pores et des canaux constituants des zéolites (ossature de la zéolite), la densité anionique du média zéolitique, la surface spécifique, la concentration initiale du polluant en solution à retirer, le temps de contact avec le polluant ou encore la disponibilité des sites à combler à la surface de la zéolite (variation du gradient de concentration) (Misaelides, 2011). Des pertes de rendement de l'ordre de 35 à 40 % ont été observé sur la capacité de saturation d'une clinoptilolite aux métaux lourds en solution lorsque les températures varient de 22°C à 2°C (Woinarski *et al.*, 2006). Par ailleurs, il est démontré que les zéolites possèdent une affinité (sélectivité) plus grande face aux ions monovalents qu'aux ions bivalents (Caputo *et al.*, 2007). Ainsi, l'utilisation d'une clinoptilolite est favorable à l'adsorption de l'ammonium en solution. Finalement, l'avantage de l'utilisation des zéolites naturelles réside dans leur faible coût d'achat et leur grande disponibilité (répartition géographique) et leur abondance à l'échelle mondiale.

1.5.1 Structure

Les zéolites sont des formations sédimentaires de grande importance. Elles possèdent une structure de la famille des aluminosilicates. Il existe de nombreux types de zéolites telles la chabazite, la phillipsite, la modernite, la clinoptilolite, la laumonite, etc. De toutes ces formes, la zéolite la plus connue, disponible, étudiée et utilisée à ce jour demeure la clinoptilolite. Le point commun de ces différentes formes se trouve dans la structure et la composition moléculaire. Cette structure de type cristalline est composée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 lié par des ponts oxygènes (Rehakova, 2004) et disposé en feuillets tout comme les argiles. Le diamètre des pores est de l'ordre du angström tandis que le diamètre d'un atome est de l'ordre de dizaines de picomètres (diamètre d'un atome d'azote à 65 pm). La Figure 1.2 illustre la structure 3D d'une zéolite. (Zabukovec *et al.*, 2006; Anderson, 2001).

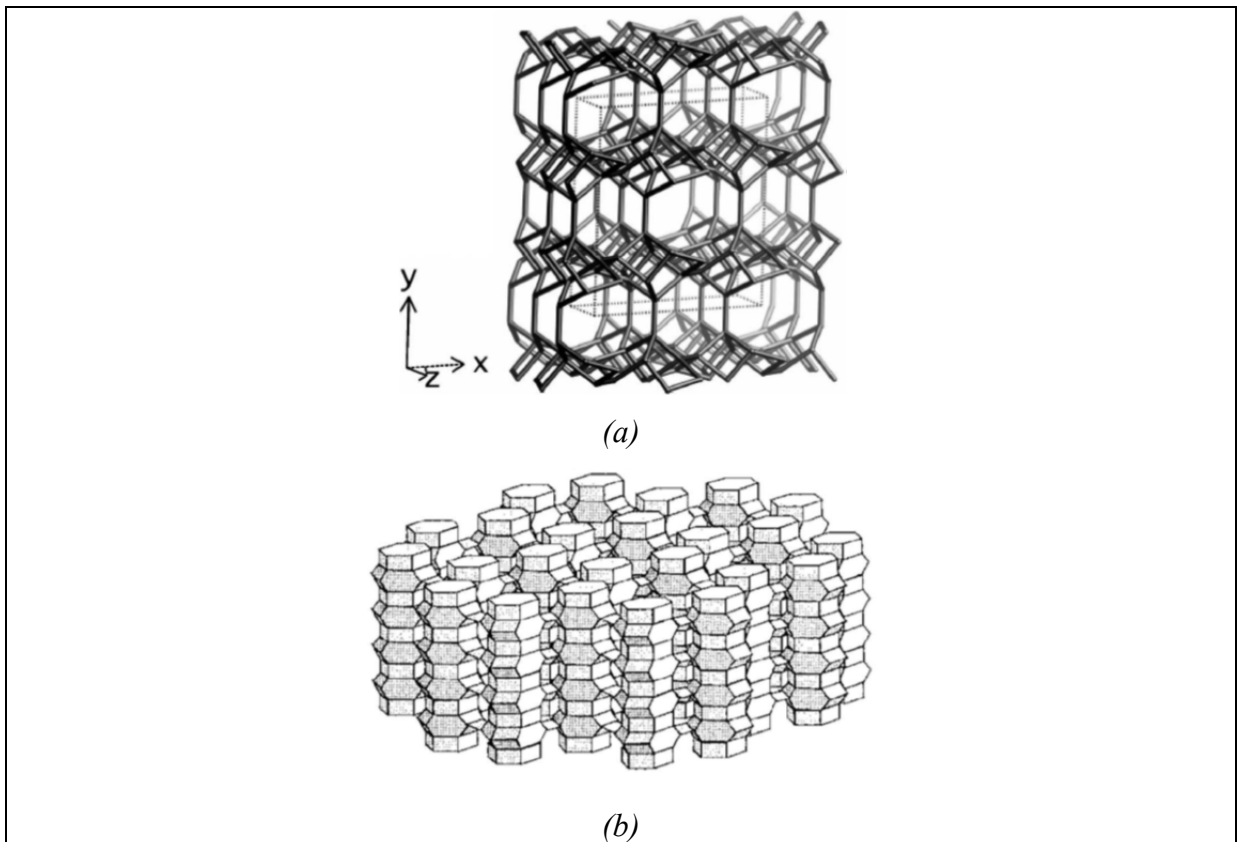


Figure 1.2 Structure typique d'une zéolite
(a) Tirée de Zabukovec *et al.* (2006) (b) Tirée d'Anderson (2001)

La dimension des canaux microscopiques présentés en x, y et z varie entre 2,6 à 7,6 angström. On distingue, entre autres, les différentes formes de zéolites par le ratio Si/Al. Celui-ci est indicateur de la dimension des pores et du cadre structural interne de la zéolite. De façon générale, ce ratio est supérieur à 1 (plus grande proportion de silicium), ce qui confère à la zéolite une plus grande résistance thermique (Tomazovic *et al.*, 1996). De façon générale, on présente la forme moléculaire d'une zéolite selon l'équation 1.13 (Wang et Peng, 2010).



où « M » prend la forme (Na, K, Li) combiné ou non de (Ca, Mg, Ba, Sr), « n » est la charge du cation, « y/x » = 1 à 6 et « p/x » = 1 à 4.

1.5.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est caractérisée par la capacité d'une résine (par exemple la zéolite) à échanger un ion positif avec un ion de même signe du milieu aqueux dans laquelle elle baigne. Afin de réaliser ces échanges d'ions, la résine doit posséder une capacité d'adsorption intrinsèque sur les sites (pores) la constituant. Pour déterminer la capacité d'adsorption selon la masse d'une résine et selon la concentration du polluant à adsorber, plusieurs modèles ont été présentés dont un des plus validés, l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Selon Karadag *et al.* (2006), les données de CEC recueillies en conditions expérimentales de variation de température, de temps de contact et de concentration initiale d'une solution correspondent très bien au modèle théorique de Langmuir. Par ailleurs, d'autres études démontrent que le modèle d'adsorption de Freundlich répond bien aux résultats expérimentaux (Wen, 2006).

Wang et Peng (2010) ont répertorié différentes capacités d'échange cationique de l'ammonium d'une clinoptilolite selon leur situation géographique. Les CEC varie de 2,7 à 26,9 mg/g.

Tableau 1.3 Valeurs de CEC de différents gisements de clinoptilolite
Adapté de Wang et Peng (2010)

| Provenance | CEC (mg/g) |
|------------------|------------|
| Nouvelle-Zélande | 7,1-8,6 |
| Croatie | 13,6 |
| Chine | 2,7-3,2 |
| Chine | 20,2-26,3 |
| Turquie | 14,5-15,4 |
| Canada | 18,4-22,9 |
| États-Unis | 18,5 |
| Ukraine | 6,6-21,5 |
| Chili | 11,4-14,8 |
| Iran | 17,8 |

Il a été démontré que l'efficacité d'une clinoptilolite à capter l'ammonium est favorisée lorsque l'échange sur son site d'adsorption s'accomplit avec un ion sodium. (Cooney *et al.*, 1999). En effet, la clinoptilolite confirme une affinité prédominante pour l'ion sodium au détriment des ions calcium et potassium (Sprynskyy *et al.*, 2005). Par ailleurs, Lebedynets *et al.* (2004) ont déterminé que la CEC pour l'ammonium est favorisée lorsque la concentration initiale d'une solution synthétique en ammonium est augmentée, lorsque la masse d'adsorbant (zéolite) est diminué (variation du gradient de concentration) ou encore lorsque le débit à l'affluent est diminué. De plus, les valeurs théoriques de la CEC pour l'adsorption de l'ammonium d'une clinoptilolite mesurées en condition statique sont habituellement inférieures à celle mesurées en condition dynamique (Sprynskyy *et al.*, 2005). Ceci s'explique par le fait que la valeur du gradient de concentration est toujours plus grande entre

le milieu et la zéolite en raison du renouvellement constant de la solution en condition dynamique.

Auerbach *et al.* (2003) ont proposé que l'échange cationique avec une zéolite entourée d'un biofilm bactérien s'accomplisse en trois étapes. D'abord, l'ion adsorbé doit traverser par diffusion la couche externe (biofilm) du grain de zéolite. Cette couche est constituée de l'agglomération de bactéries et d'un polymère dit extracellulaire (PEC). Ensuite, l'ion doit trouver un canal récepteur (diamètre compatible) dans la structure interne. C'est le phénomène de diffusion interne. Finalement, l'ion trouve un site d'adsorption et échange de position avec l'ion échangeur en place.

Afin d'augmenter la capacité d'échange cationique initiale de la zéolite face à l'ion à adsorbé, il est possible de conditionner la zéolite. Un prétraitement au chlorure de sodium (NaCl) augmenterait la CEC d'une clinoptilolite. Sprynskyy *et al.* (2005) enregistrent des gains de plus de 3 % après trois heures de contact avec l'ion ammonium (50 mg-N-NH₄⁺/L et débit de 6 mL/min) en comparaison avec une clinoptilolite n'ayant subi aucun prétraitement sous des conditions statiques. D'autres techniques telles le conditionnement sous haute température (110°C et 300°C) n'apportent aucune valeur ajoutée au rendement tandis que le contact avec l'acide chlorhydrique (HCl) vient diminuer le rendement en modifiant les propriétés intrinsèques de la clinoptilolite (perte des ions aluminium dans la structure cristalline). Un prétraitement à l'hydroxyde de sodium (NaOH) accompagné d'une élévation de température augmente la CEC jusqu'à des valeurs de 38,6 mg/g (Watanabe *et al.*, 2005). La granulométrie influence aussi la CEC. Tel que présenté à la Figure 1.3, une granulométrie plus faible augmente la CEC sous essais dynamiques. (Sprynskyy *et al.*, 2005). L'efficacité d'enlèvement en pourcentage est représentée en ordonnée.

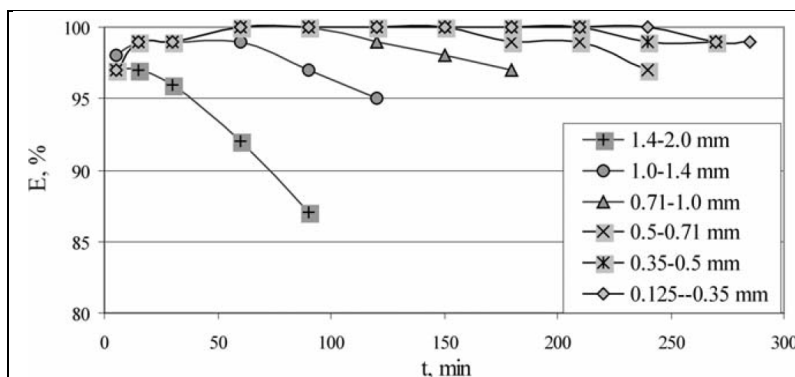


Figure 1.3 Influence de la granulométrie d'une clinoptilolite sur l'adsorption de l'ammonium (50 mg N-NH₄⁺/L et 6 mL/min)
Tirée de Sprynskyy *et al.* (2005)

1.5.3 Sélectivité de la zéolite

Outre la capacité d'échange cationique, la zéolite possède une forme d'inclusion/exclusion face à différents ions présents en solution. La sélectivité d'une zéolite représente sa préférence à échanger un cation par rapport à un ou d'autres cations présents dans la même solution. De façon générale, on représente l'échange ionique selon la sélectivité par l'équation 1.14 (Caputo *et al.*, 2005).

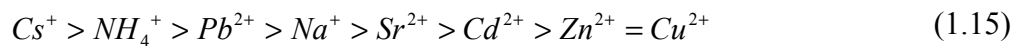


où $A^{z_A^+}$ est le cation à adsorber en solution de valence z_A , $B^{z_B^+}$ est le cation présent initialement dans la zéolite de valence z_B et L^- représente la portion structurale anionique de la zéolite.

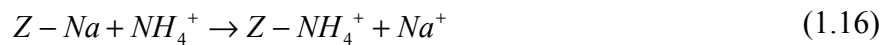
Afin de déterminer la sélectivité d'une zéolite face à un ion plutôt qu'à un autre, on utilise un outil mathématique appelé coefficient de sélectivité (s). Cette notion fait référence au ratio des concentrations de cations A et B présents en solution (libre) et sur la zéolite (adsorbé). La sélectivité ionique est définie par plusieurs facteurs dont les principaux sont la force d'attraction pour sa sphère d'hydratation, la force d'attraction électrostatique entre l'ion (cation) et la zéolite et la taille du cation par rapport aux canaux et pores (structure)

constituants la zéolite. Si la valeur du coefficient de sélectivité est plus grande que le rapport z_A/z_B , alors la zéolite préfère l'ion A à l'ion B, si le résultat est égal, alors les ions possèdent un comportement neutre face à la zéolite et finalement si le coefficient est plus petit, la zéolite est davantage sélective face à l'ion B.

Tel qu'abordé précédemment, la clinoptilolite possède une grande sélectivité face à l'ammonium. On retrouve dans la littérature une séquence de sélectivité défini à l'équation 1.15 (Caputo *et al.*, 2007). Cette séquence est valide à une concentration égale des éléments dans un milieu.



La réaction d'échange avec l'ammonium peut se présenter dans sa forme simplifiée tel que défini par l'équation 1.16.



La composition moléculaire standard d'une clinoptilolite $((Na, K, Ca)_{2-3} Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O)$ présente l'ion sodium échangeur faisant partie intégrante de la zéolite. Une fois l'ammonium échangé et adsorbé, la régénération de la clinoptilolite peut s'effectuer par voie chimique/biologique à l'aide d'un cation échangeur et de bactéries nitrifiantes. La biorégénération consomme de l'alcalinité par la libération d'ion H^+ en solution (produit de la nitrification). L'équation 1.17 présente l'échange cationique combinée à la nitrification.



1.6 Application des zéolites pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux usées

Plusieurs auteurs ont étudié des applications de différentes zéolites dans des systèmes de traitement des eaux usées afin d'abattre l'azote ammoniacal ainsi que la charge organique. Le Tableau 1.4 récence quelques études pertinentes. L'ensemble des systèmes inclus au tableau sont destinés à traiter une eau usée domestique dans un système de traitement secondaire décentralisé. Le Tableau 1.4 met en évidence que la variation du débit, de la charge, et de la hauteur de zéolite dans le système à l'étude n'influence pas significativement le rendement d'abattement de l'azote ammoniacal. En effet, les systèmes de traitement enregistrent des performances d'abattement entre 83,6 à 91,0 %. Cependant, les températures sont favorables à ces rendements via la nitrification biologique.

Tableau 1.4 Revue de systèmes de traitement des eaux usées utilisant la zéolite pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal

| Traitement | Hauteur de zéolite (m) | Caractéristiques de la zéolite | Type d'eau usée à l'affluent | Débit | Concentration à l'affluent / Rendement | | Remarques | Références |
|---|------------------------|--|---|------------------|--|--|--|---------------------------------|
| | | | | | DCO (mg/L) | Azote ammoniacal (N-NH ₄ ⁺ /L) | | |
| Filtre biologique aéré | 1,7 | Ratio Si/Al : 4,1-5,7 Surface spécifique 6,84 m ² /g Granulométrie 3-5 mm | Effluent station d'épuration municipale | 2-3 m/h | 188 à 422 89,9 % | 22,3 à 41,6 89,3 % | Période d'activité de 120 jours Courant ascendant Température : 20-25°C TRH : 0,95-1,43 h | He et al., 2007 |
| Filtre à culture fixée | 0,49 | Clinoptilolite d ₅₀ : 1,22 mm | Effluent d'un marais artificiel à écoulement horizontal | 23,1 et 54,6 L/d | 72,0 69,3 % | 26,3 89,0 % | Percolation TRH : 6-14 jours | Stefanakis et al., 2009 |
| Marais artificiel à écoulement horizontal | 0,70 | Filtralite ^{NR} Granulométrie 4-8 mm Surface spécifique : 1250 m ² /m ³ | Eau domestique | 1,0 L/h | 507 ± 133 93,7 % | 34±12 88,2 % | Température : 20±4°C TRH : 5,7 jours | Albuquerque et al., 2009 |
| Filtre biologique aéré | 0,80 | Filtralite Granulométrie 4-8 mm Surface spécifique : 1430 m ² /m ³ | Eau usée synthétique | 12 L/h | 251 ± 95 35 ± 5 % | 35±5 91±2 % | Percolation Température : 24°C | Farabegoli et al., 2009 |
| Filtre biologique aéré | 1,8 | Granulométrie 3-5 mm Surface spécifique : 6,58 m ² /g | Eau usée synthétique | 0,72 m/h | 132-486 83,0 % | 22,6-57,4 83,6 % | Courant ascendant Température : 18-28°C TRH : 0,5-2,5 h | Qiu et al., 2010 |

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1 Pilotes expérimentaux

Quatre unités pilotes identiques de 0,83 mètre de longueur et 0,59 mètre de largeur ont été conçues sur la base des caractéristiques d'un filtre granulaire classique d'applications résidentielles standards (situé en sortie de fosse septique). Ces unités pilotes se différencient par leur proportion zéolite/granite des médias granulaires. Une première unité pilote, qui sert d'unité témoin à l'expérimentation, est composée exclusivement de média granitique. Les trois autres unités sont composées de média granitique et zéolitique. La Figure 2.1 présente le schéma général de l'ensemble des installations expérimentales.

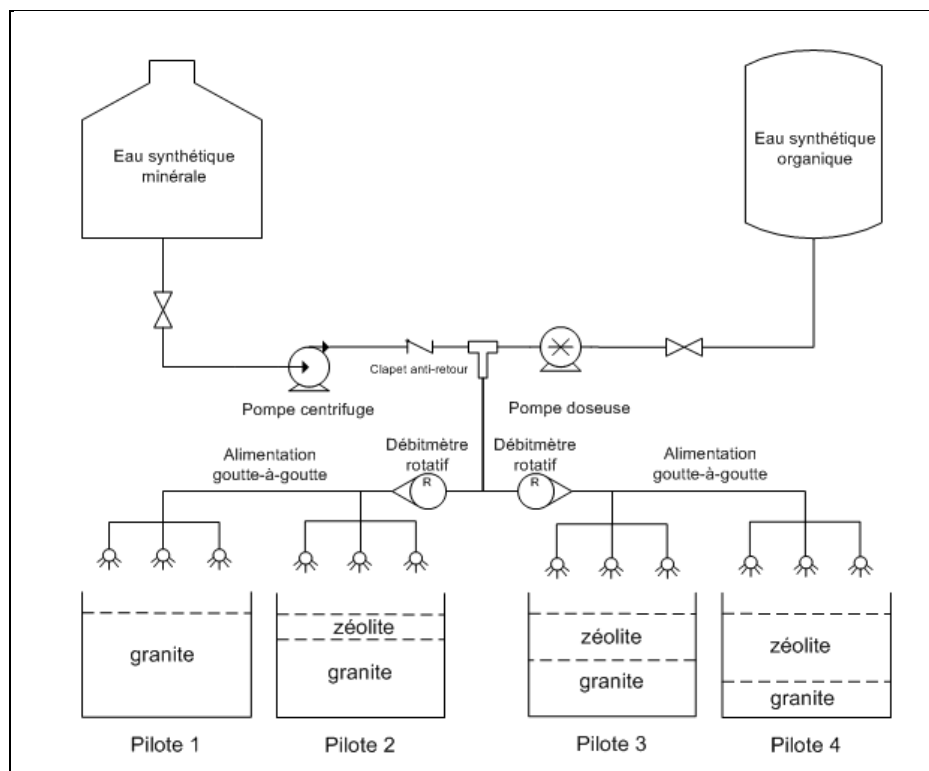


Figure 2.1 Schéma de procédé

L'épaisseur de zéolite varie d'un pilote à l'autre au détriment de celle granitique. Les unités 2, 3 et 4 permettent de suivre l'évolution et les variations des phénomènes de captage/fixation/désorption du média zéolitique en plus de ceux de métabolisation de l'azote ammoniacal (nitrification-dénitrification). Tel que mentionné précédemment, le système à l'étude favorise la nitrification biologique de l'azote ammoniacal présent à l'affluent. Des nitrates sont donc formés dans les couches profondes jusqu'à l'effluent, tandis que la DBO est retirée dans les couches superficielles. Le Tableau 2.1 présente la configuration des quatre unités qui présentent une hauteur totale de média granulaire constante de $0,81 \pm 0,01$ m. La hauteur de média granitique est prise à partir du point bas du montage, soit au niveau du radier de la conduite effluente. La zéolite est quant à elle directement déposée sur le média granitique.

Tableau 2.1 Épaisseur de médias par unité pilote

| | Pilote 1 (témoin) | Pilote 2 | Pilote 3 | Pilote 4 |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hauteur de média zéolitique (m) | N/A | 0,15 | 0,25 | 0,42 |
| Hauteur de média granitique (m) | 0,81 | 0,66 | 0,55 | 0,40 |
| Hauteur totale de média (m) | 0,81 | 0,81 | 0,80 | 0,82 |

Chaque unité possède une capacité nominale de $0,4 \text{ m}^3$ et une superficie de $0,5 \text{ m}^2$. La charpente principale se compose d'acier tandis que la charpente secondaire (murs et planchers) en contact avec l'eau usée est composée de panneaux plexiglas transparents afin de pouvoir observer les hauteurs d'eau (zone de dénitrification) ainsi que le remplissage (colmatage) du média granulaire soumis aux variations de charges hydrauliques et organiques. La collecte de l'eau effluente est réalisée par une conduite située au point bas

du montage. Celle-ci est composée d'une demi-conduite de PVC de 150 mm de diamètre (perforée d'orifices de 0,5 mm) installé longitudinalement au centre de chacune des unités pilotes. Un tube collecteur de 2,5 mm en polyéthylène, placé à l'intérieur de la demi-conduite, permet ensuite d'évacuer l'eau par gravité. Afin de poursuivre l'abattement de l'azote par voie biologique, la configuration des unités pilotes prévoit une zone favorisant la dénitrification. En condition d'anoxie, les bactéries dénitrifiantes métabolisent alors les nitrates en nitrites, puis en azote gazeux. Pour ce faire, une zone submergée est aménagée dans la partie basse des unités pilotes. Cette zone permet de réduire l'oxygène dissous restante vers des valeurs qui tendent vers 0 mg-O₂/L. La zone est créée en rehaussant la conduite de sortie de 100 mm.

2.1.1 Matériaux granulaires

Deux matériaux granulaires composent les quatre unités de traitement. D'une part, un granite est désigné comme matériel neutre au projet. L'importance de l'utilisation d'un média inerte est essentiel à l'étude afin de ne pas interférer dans le suivi des différents paramètres (azote ammoniacal, nitrite, nitrate, alcalinité, etc.) pour les phénomènes de captage/adsorption/désorption. D'autre part, une zéolite naturelle de type clinoptilolite est choisie pour ses propriétés intrinsèques de capacité d'échange ionique. Elle provient de Bear River dans l'état d'Idaho aux États-Unis. Deux granulométries ont été sélectionnées pour le montage des unités pilotes. La première granulométrie présente des dimensions allant de 6,35 à 12,70 mm tandis que la seconde granulométrie varie entre 2,38 et 4,78 mm. Le granulat le plus grossier a été disposé au-dessus de celui le plus fin afin de favoriser l'écoulement gravitaire et de diminuer les risques de colmatage des filtres. L'ensemble de la zéolite utilisée a été lavé et tamisé sur une maille 1,5 mm afin de retirer les fines particules. La courbe granulométrique de la zéolite la plus fine est présentée à l'Annexe II. Cette zéolite présente un diamètre effectif D_{10} de 3,02 mm et un coefficient d'uniformité C_u de 1,62 favorisant une bonne percolation et une réduction des pertes de rendement par colmatage. La Figure 2.2 présente la disposition des médias à l'intérieur de chaque unité pilote.

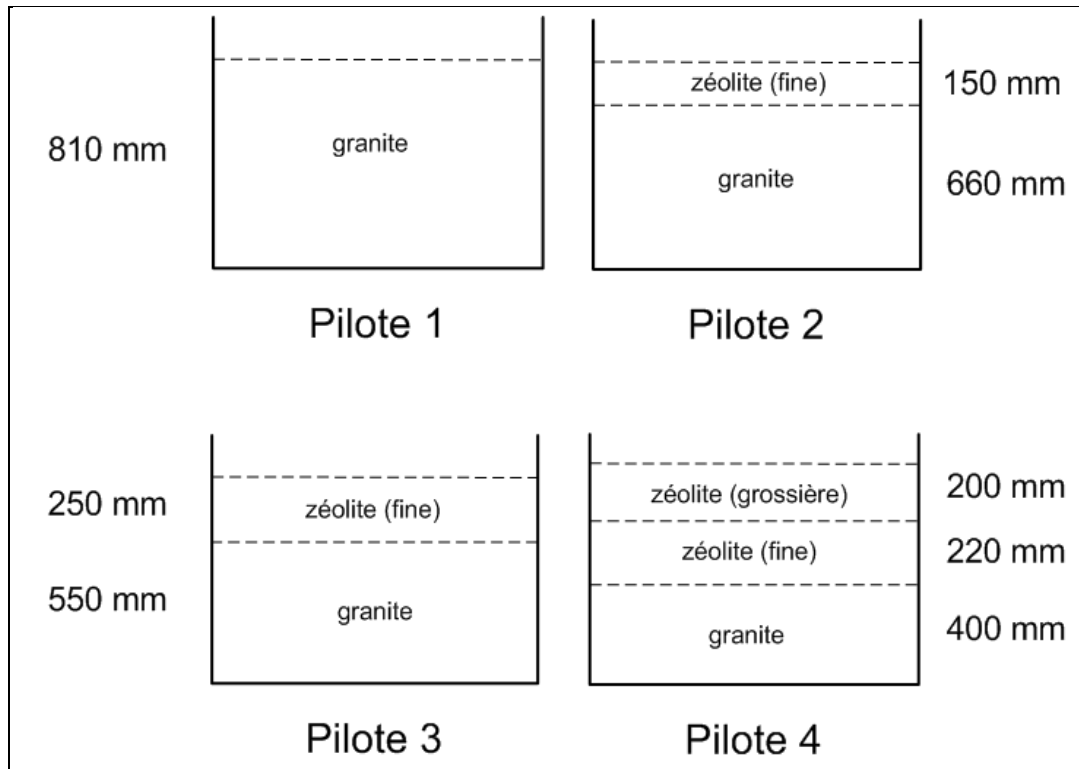


Figure 2.2 Disposition des médias à l'intérieur des unités pilotes

La clinoptilolite a été sélectionnée pour sa bonne affinité avec l'ion ammonium (NH_4^+). On retrouve l'ensemble de ses principales caractéristiques au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Caractéristiques de la clinoptilolite
Adapté de BRZTM (2012)

| | |
|----------------------------------|--|
| Formule moléculaire | $(\text{Na, K, Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Couleur | Verte pâle |
| CEC théorique | 1,45 à 1,65 meq/g |
| Surface spécifique | 24,9 m ² /g |
| Dureté (Mohs) | 4 |
| Masse volumique apparente | 880-960 kg/m ³ |

La CEC présenté au Tableau 2.2 est celle obtenue par le fournisseur. Zhao et al. (2008) ont étudié cette même clinoptilolite dans leur expérimentation et ont déterminé une CEC de

1,36 meq/g. Le protocole employé afin de déterminer la CEC est celui emprunté à Cerri *et al.* (2002). En résumé, 1,0 g de clinoptilolite est placé dans 33 mL d'acétate d'ammonium (1 M) sur une période de 2 heures à température ambiante. Par la suite, le surnageant est centrifugé et filtré (filtre Whatman #42). Le filtrat est analysé afin de déterminer la concentration résiduelle d'azote ammoniacal.

Par ailleurs, cette clinoptilolite possède de bonnes affinités face à Ca^{2+} (0,67 meq/g) et K^+ (0,56 meq/g). Zhao *et al.* (2008) ont démontré que la granulométrie ainsi que le débit influencent la vitesse d'adsorption. En effet, une granulométrie plus fine combinée d'un fort débit à l'affluent offre un rendement similaire qu'une granulométrie plus grossière et une diminution du débit. La composition chimique de la clinoptilolite est présentée en Annexe III.

2.1.2 Système d'alimentation

Le système d'alimentation achemine l'eau usée synthétique vers les quatre unités pilotes. L'eau minérale a été entreposée à l'intérieur de deux réservoirs en polypropylène de capacité de 1 m³ chacun tandis que l'eau organique a été confinée dans un réservoir en polypropylène de capacité 200 litres. La composition des eaux usées synthétiques est définie à la section 2.2.

L'exutoire des réservoirs d'eau minérale est relié par de la tuyauterie de type ABS et l'eau est acheminée par une pompe centrifugeuse MARCH de capacité 1/40 HP. Le réservoir d'eau organique est pris en charge par une pompe doseuse à diaphragme IWAKI de capacité 16,3L/h. L'effluent de chacune des pompes se retrouvent sur une ligne principale et le mélange s'effectue dans un raccord de type « T ». L'eau usée synthétique de la ligne principale poursuit son chemin vers deux débitmètres (Cole Palmer – 0-220 mL/min) contrôlant l'alimentation des quatre unités. Des conduites flexibles de polyéthylène haute densité (PEHD) transparentes acheminent l'eau synthétique de la sortie des pompes jusqu'aux buses d'écoulement. Afin d'apporter davantage de précision à la répartition des débits, une chambre de répartition est requise à la suite des débitmètres de contrôle. Chacune

des chambres est composée de cinq valves séparant le débit entrant dans chaque unité pilote en cinq voies d'alimentation. Finalement, les cinq conduites d'alimentation en PEHD sont suspendues au-dessus des unités pilotes et l'écoulement est ajusté à l'aide de buses à billes. La gouttelette d'eau quittant la buse chute de 30 centimètres pour entrer en contact avec le média granulaire. Au contact du média, les gouttelettes se dispersent alors uniformément sur l'ensemble de la surface pour assurer un mouillage complet du milieu granulaire.

Les pompes d'alimentation sont reliées à une minuterie afin d'alimenter le système 16 heures par jour et ainsi simuler une période de repos d'une résidence isolée durant la nuit (8 heures). Le taux de charge hydraulique visé à l'affluent est de 40 L/(m²·d) représentatif d'un faible taux appliqué sur un filtre granulaire (Bernier, 2001). L'étalonnage des débitmètres a été réalisé de manière périodique par la méthode volumétrique.

2.1.3 Prise d'échantillonnage

Le cheminement des eaux usées dans les unités pilotes s'opèrent de façon verticale. Trois points d'échantillonnage par unité pilote sont prévus pour suivre l'évolution des paramètres à l'étude soit à l'affluent (sortie des buses à bille), à un point intermédiaire dans l'unité et à l'effluent.

Le prélèvement intermédiaire s'effectue à l'aide d'une conduite d'écoulement transversale. Cette conduite est composée d'une demi-conduite de polychlorure de vinyle (PVC) de 100 mm de diamètre et est assise sur la couche granitique à la jonction de la couche de zéolite. Elle recueille les eaux usées de percolation en les acheminant à une valve d'échantillonnage.

Afin de codifier l'ensemble de des prises d'échantillonnage, une même terminologie est suivie sur l'ensemble de ce travail de recherche. La lettre « A » désigne le volume d'eau prélevé de l'affluent. Les prises intermédiaires (transversales) Z15, Z25, Z42 sont représentées par la lettre « Z » (Zéolite) suivi de la hauteur de zéolite (15, 25 et 42 cm). La

prise transversale de l'unité témoin est désignée par « T15 » (« T » pour témoin) suivi de la hauteur de la prise située à 15 cm. Finalement, les prises à l'effluent (« E » pour Effluent) de chaque unité sont représentées par E15, E25 et E42 en fonction de la hauteur de zéolite dans l'unité (15, 25, 42 cm). L'effluent de l'unité témoin est désigné par ET. Rappelons que l'ensemble des prises d'effluents sont situées dans le fond des unités. La Figure 2.3 montre les différentes prises d'échantillonnage ainsi que leur position.

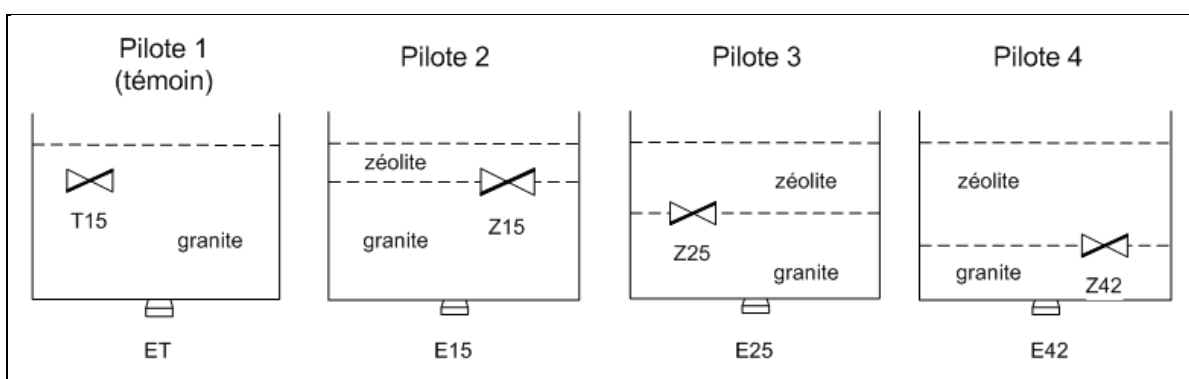


Figure 2.3 Schéma des prises d'échantillonnage

2.2 Eau synthétique

Le système à l'étude se classe parmi les systèmes de traitement de type secondaire, secondaire avancé ou tertiaire, c'est-à-dire à la suite d'un système de traitement primaire (fosse septique). Les propriétés de l'effluent d'un système de traitement primaire se caractérisent par un taux de MES inférieur ou égal à 100 mg/L conforme à la norme NQ-3680-910 et une valeur en DBO₅ inférieure ou égale à 200 mg-O₂/L (Bernier, 2001). L'élément primaire (fosse septique) sert de clarificateur en sédimentant les MES facilement décantables et en recueillant les huiles et graisses en surface.

Étant donné la complexité liée à l'alimentation de quatre unités pilotes par un effluent réel de fosse septique, la fabrication de cuvées d'eau usée synthétique a été considérée. Celle-ci a donc été élaborée de manière à représenter le plus fidèlement possible la caractéristique d'une eau issue de fosses septiques résidentielles.

2.2.1 Composition de l'eau synthétique minérale

L'eau usée synthétique doit inclure les principaux sels dissous et oligo-éléments retrouvés en situation réelle et nécessaires à la synthèse des bactéries hétérotrophes et autotrophes (nitrifiantes). L'apport d'éléments tels le sodium (Na), l'azote (N), le potassium (K), le phosphore (P), le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le soufre (S), le fer (Fe), le manganèse (Mn) et le molybdène (Mo) peuvent être létaux ou ralentir grandement la synthèse cellulaire pour les organismes vivants s'ils sont absents ou s'ils se retrouvent en trop fortes concentrations. Les différents produits chimiques ont été dilués dans de l'eau du robinet (eau potable de Joliette) en accord avec les concentrations présentées au Tableau 2.2. La composition d'eau synthétique est inspirée des travaux réalisés par Chu (2006), Martin (2010) et Healy (2011). Des cuvées d'eau de 720 litres ont été préparées hebdomadairement durant toute la période d'essais d'une durée de près de six mois.

Tableau 2.3 Composition minérale de l'eau usée synthétique

| Composé chimique (Anachemia, grade A.C.S.) | Concentration (mg/L) |
|--|----------------------|
| NaHCO ₃ | 441 |
| NH ₄ Cl | 134 |
| K ₂ HPO ₄ | 22,3 |
| CaCl ₂ · 2H ₂ O | 36,8 |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | 50,7 |
| FeCl ₃ · 6H ₂ O | 2,42 |
| MnSO ₄ · H ₂ O | 3,07 |
| Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O | 1,26 |
| EDTA (acide libre) | 7,50 |

L'apport de bicarbonate (HCO₃⁻) via le bicarbonate de sodium (NaHCO₃) apporte l'alcalinité nécessaire à la nitrification biologique (7,14 mg CaCO₃/mg N-NH₄⁺). Le phosphate (PO₄³⁻) présent dans le phosphate de potassium dibasique (K₂HPO₄) contribue également à un apport

d'alcalinité, mais de manière plus négligeable. Par ailleurs, la présence des ions sodium dans l'affluent d'eau usée synthétique (NaHCO_3 et $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) favorise la régénération chimique de la clinoptilolite. Cet aspect devra être pris en considération dans l'interprétation des résultats.

2.2.2 Composition de l'eau synthétique organique

Le saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) est considéré dans cette étude comme apport de glucide au système. Cette source de matière organique est facilement assimilable (biodégradable) par les bactéries hétérotrophes et n'est pas nécessairement représentative de la mixité des formes de matière organique présentes dans une eau usée résidentielle en sortie de fosse septique. Afin d'être davantage représentatif, différentes sources de matière organique ont été employées. Elles sont présentées au Tableau 2.4. Ces différentes concentrations sont inspirées des travaux de Bracklow (2007), Zhao (2009) et Martin (2010).

Tableau 2.4 Composition organique de l'eau usée synthétique

| Composé | Concentration (mg/L) |
|--|----------------------|
| Extrait de viande (Bovril TM -bœuf) | 1456 |
| Sucrose (Lantic TM) | 242 |
| Amidon de maïs | 1036 |
| Huile de soya | 360 |
| Œuf | 12 |

Ces valeurs ont été définies par plusieurs essais de DCO et DBO_5 en laboratoire afin d'obtenir des concentrations typiques de l'ordre de 200 $\text{mg-O}_2/\text{L}$ en DBO_5 avec un ratio DCO/DBO_5 d'environ 2. Le débit injecté de cette solution organique a été de 16 litres/jour. Des cuvées de 64 litres ont été préparées à tous les quatre jours durant la totalité de la période d'essais. Les eaux synthétiques minérales et organiques n'ont pas été préparées au sein d'une même cuve afin d'éviter les problèmes de recroissances bactériennes.

2.2.3 Caractéristiques de l'eau usée reconstituée

Le mélange de la partie minérale à celle organique se veut représentatif d'une eau usée à l'effluent d'une fosse septique. Les principales caractéristiques de l'eau usée reconstituée sont présentées au Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Caractéristiques de l'eau usée reconstituée

| Paramètre | Concentration |
|------------------------------|---|
| DCO | 333 mg-O ₂ /L |
| DBO ₅ | 170 mg-O ₂ /L |
| MES | 60 mg/L |
| Pt | 12 mg/L |
| NH ₄ ⁺ | 45 mg-N-NH ₄ ⁺ /L |
| pH | 7,25 - 8,25 |

2.3 Méthodes analytiques

Le Tableau 2.6 répertorie les méthodes d'analyses utilisées ainsi que le matériel requis à chacune de ces méthodes.

Tableau 2.6 Matériels et méthodes pour les analyses en laboratoire

| Paramètre | Méthode | Matériel |
|---|--|--|
| DCO totale et soluble | HACH WAH Méthode 8000 | Spectrophotomètre HACH DR-2700 Tubes DCO HACH (LR) Digesteur HACH Filtre Whatman 0,45 um, 47 mm |
| DBO ₅ | SMEWW ^a Méthode 5210 B | Incubateur Thermoreaktor CR2200 Capsules Polyseed Inhibiteur de nitrification |
| Alcalinité | SMEWW Méthode 2320 B | --- |
| MES-MVES | SMEWW Méthodes 2540 D et E | Balance METTLER AT261 Delta Range Filtres Whatman 1,2 um et 0,45 um Four 105°C : VWR-1305U Four 550°C : LabTech – Z-SCIENCE |
| NH ₄ ⁺ | SMEWW Méthode 4500 NH ₃ C | Distillateur Velp Scientifico, UDK, 130A. |
| NO ₃ ⁻ | HACH WAH Méthode 8039 (HR) | Spectrophotomètre HACH DR-2700 NitraVer 5 HACH |
| NO ₂ ⁻ / NO ₃ ⁻ | SMEWW modifiée (ajout de Devarda) Méthode 4500 NH ₃ C | Appareil S.Pro – NITRO, J.P. Selectra Alliage de Devarda |
| pH | SMEWW Méthode 4500-H+ pH value | pH-mètre portatif PP-203 |
| Oxygène dissous | SMEWW Méthode 4500-0 | Oxymètre portatif YSI 58 |
| Température | --- | Thermomètre gradué |

a : Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW)

2.4 Planification des analyses

La campagne expérimentale ainsi que le suivi analytique ont été effectués sur une période de six mois. Les prélèvements sur chacune des unités pilotes ont été effectués de manière

hebdomadaire selon les points d'échantillonnage présentés à la Figure 2.3. Étant donné que l'affluent est le même pour chacune des unités pilotes, un seul échantillon composé a été analysé (échantillon « A »). Un volume d'environ un litre a été recueilli à chacun des points d'échantillonnage. Le Tableau 2.7 présente la fréquence d'analyses de chacun des paramètres à l'étude.

Tableau 2.7 Fréquences d'analyses

| Paramètre | Fréquence d'analyses |
|---|----------------------|
| DCO | Bimensuel |
| DBO | Hebdomadaire |
| Alcalinité | Hebdomadaire |
| MES-MVES | Hebdomadaire |
| pH | Hebdomadaire |
| Oxygène dissous | Hebdomadaire |
| NH ₄ ⁺ | Hebdomadaire |
| NO ₃ ⁻ | Hebdomadaire |
| NO ₂ ⁻ / NO ₃ ⁻ | Hebdomadaire |
| Température | Hebdomadaire |

Les mesures de températures, de pH et d'oxygène dissous ont été directement effectuées sur place. Les mesures de DBO₅, d'alcalinité, de nitrates, des MES et MVES ont toutes été réalisées dans un délai maximal de 12 heures suivant le prélèvement des échantillons. Finalement, les échantillons aux fins d'analyses d'azote ammoniacal, des nitrites/nitrates et de la DCO ont été analysés dans les jours suivants leur prélèvement. Les échantillons ont alors été conservés dans des conditions acides (abaissement du pH < 2 à l'aide d'acide sulfurique 95,0-98,0%) et réfrigéré (4°C +/- 2°C), en accord avec le manuel *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.1 Traitement de l'azote ammoniacal

L'objectif principal de la présente section consiste à observer, suivre et analyser l'azote ammoniacal contenu dans les eaux usées et à comprendre ses transformations (changements d'état) à l'intérieur des quatre unités pilotes, dont l'une sert de témoin. Sur un système de traitement secondaire classique de type « lit bactérien » ou « lit granulaire », l'enlèvement de l'azote sous forme ammoniacal (NH_4^+ / NH_3) par voie biologique s'opère par nitrification du haut vers le bas du milieu granulaire, puis parfois par dénitrification biologique. L'azote ammoniacal est oxydé (nitrification biologique) en composés nitrites (NO_2^-) par nitrification et par la suite en nitrates (NO_3^-) par nitrification. Ces nitrates peuvent ensuite, par voie anaérobie et en présence de matière organique, reprendre la forme nitrite pour ensuite aboutir à la forme atmosphérique inoffensive N_2 (processus de dénitrification). Le processus de dégradation de la matière organique prend également une place prépondérante dans le lit granulaire, surtout dans sa partie supérieure.

Dans le cadre des présents travaux, la première unité pilote garnie de pierre granitique a servi de référence (témoin) pour le suivi de l'activité des bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes, tel un lit granulaire classique. Pour faire face au ralentissement de l'activité bactérienne nitrifiante en saison hivernale, les trois autres unités pilotes (2, 3 et 4) ont quant à eux été garnies d'un lit granulaire de type zéolitique de différentes épaisseurs. Ces couches visaient à favoriser les processus d'échange cationiques de l'azote ammoniacal (et son stockage au sein des lits) et d'adsorption, tout en maintenant les processus biologiques en place. Le suivi de l'azote sur ces trois unités, en comparaison avec celle de référence, a ainsi permis de mieux comprendre les processus mis en jeu (échange cationique, adsorption, transformations biologiques, etc.).

Afin de bien analyser les différentes configurations de systèmes et l'impact de l'introduction des lits granulaires zéolitiques en substitution à celui classique, et dégager les phénomènes présents, l'analyse des résultats a considéré à la fois les masses de zéolites et leur capacité d'échange cationique, le suivi détaillé des formes principales d'azote, les consommations d'alcalinité, les concentrations d'oxygène dissous, les variations de la DBO₅ et de la DCO ainsi que celles du pH et de la température.

3.1.1 Masse de zéolite et capacité d'échange cationique (CEC)

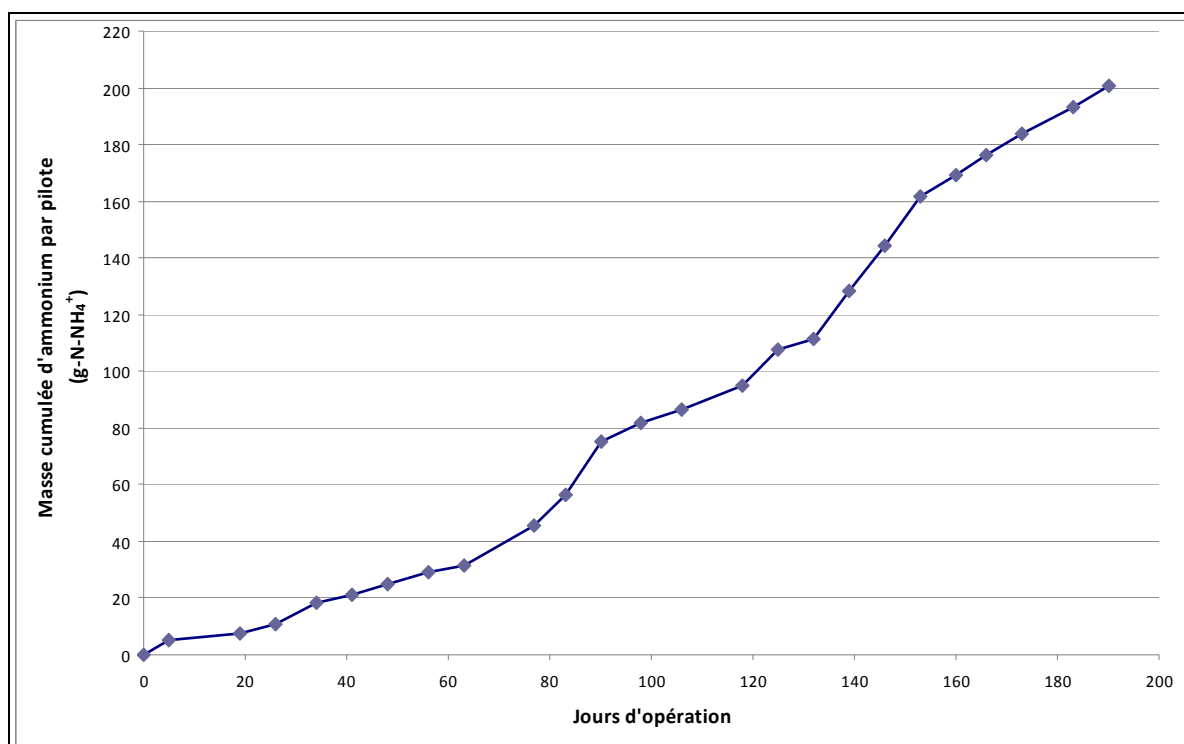
Sur la base des informations du fournisseur, la clinoptilolite utilisée dans le cadre de la présente étude possède une CEC de l'azote ammoniacal de 140 à 165 meq/100 g de zéolites, ce qui équivaut à une CEC de 25,2 à 29,7 mg-NH₄⁺/g de zéolite. Le Tableau 3.1 présente les volumes de zéolite introduits dans les unités pilotes en considérant une masse volumique du média humide à l'état lâche de 920 kg/m³. L'Équation 3.1 a permis de calculer la masse d'ammonium pouvant être théoriquement échangée par la clinoptilolite de chaque unité pilote.

$$m_z \cdot CEC = m_a \quad (3.1)$$

On considérant une CEC conservatrice de 25,2 mg N-NH₄⁺/g de zéolite, la masse théorique pouvant être fixée (adsorbée) par chacune des unités varie entre 1720 et 4810 g (Tableau 3.1). La répartition de l'azote ammoniacal sur chacune des unités pilotes, le débit surfacique journalier ainsi que la concentration d'azote ammoniacal à l'affluent ont permis de compiler les charges d'ammonium réelles introduites dans les systèmes au Tableau-A I-I de l'Annexe IV. La Figure 3.1 présente l'évolution des masses d'ammonium introduites par unité pilote.

Tableau 3.1 Masse et volume de clinoptilolite par unité pilote

| Unité pilote | Volume de zéolite (m ³) | Masse de zéolite (kg) | Masse potentielle théorique de NH ₄ ⁺ fixée par échange cationique (g) |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------|--|
| Pilote 1 | 0 | 0 | 0 |
| Pilote 2 | 0,074 | 68,1 | 1720 |
| Pilote 3 | 0,123 | 114 | 2820 |
| Pilote 4 | 0,207 | 191 | 4810 |

Figure 3.1 Évolution de la masse cumulée d'ion ammonium (N-NH₄⁺) introduite par unité pilote

À la fin de la campagne expérimentale, un peu moins de 200 g N-NH₄⁺/pilote ont percolé au travers des lits de zéolite. En principe, compte tenu des masses de zéolite et de leur capacité d'échange (Tableau 3.1), l'ensemble de l'azote ammoniacal aurait dû être intercepté par la clinoptilolite de chaque unité. En pratique, pour la gamme de concentrations mesurées à

l'affluent (29,7 à 47,0 mg-N-NH₄⁺/L) et de débits surfaciques distribués sur les systèmes [14,8 à 128 L/(m²·d)], les couches de zéolites n'ont pas suffi à capter l'ensemble de l'azote des eaux usées synthétiques. En effet, la Figure 3.2 montre que l'azote ammoniacal n'est pas éliminé complètement (à 100 %) même après avoir percolé sur le lit en deçà de Z42.

Chacune des courbes de la Figure 3.2 comportent quatre points provenant d'analyses sur les échantillons prélevés hebdomadairement aux points d'échantillonnage à l'affluent, à Z15, Z25 et Z42 (identifiés à la droite du graphique). De plus, les valeurs inscrites à la légende représentent les débits en L/(m²·d) et sont compilées, du haut vers le bas, selon l'échantillonnage dans le temps. L'analyse de la première portion de courbe montre un fort enlèvement suivi d'une deuxième portion plutôt linéaire et de moindre importance en termes d'enlèvement.

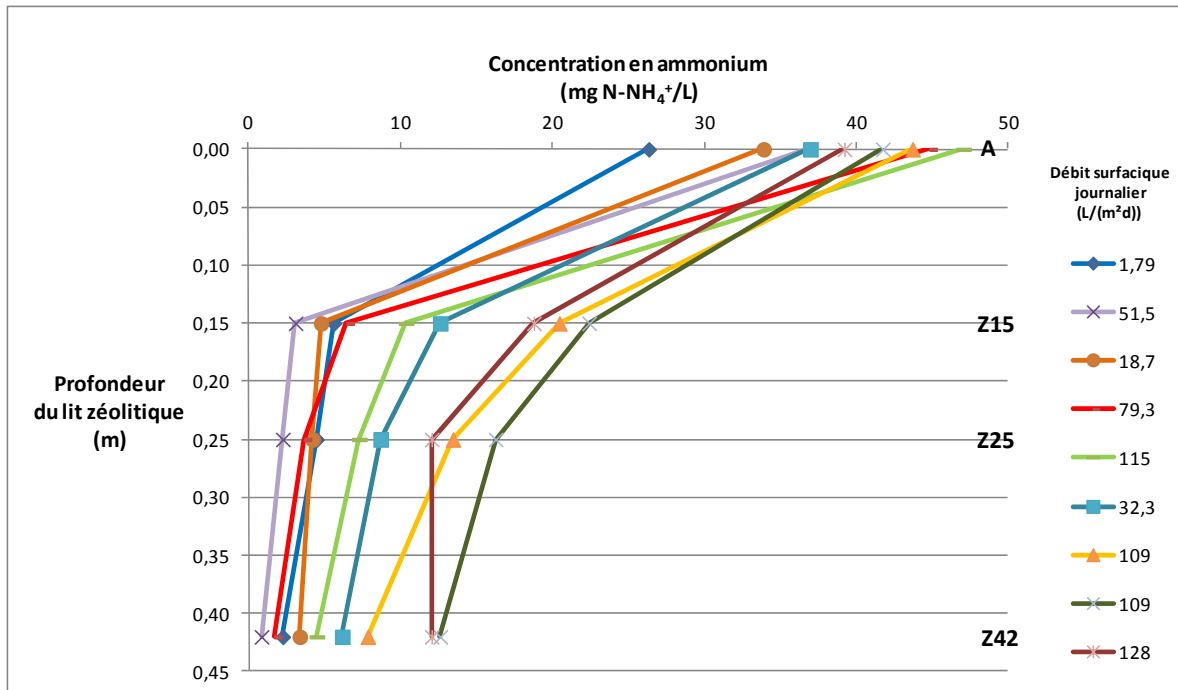


Figure 3.2 Azote ammoniacal selon la profondeur du lit zéolitique

L'analyse plus détaillée des courbes montre que, de manière générale, plus le débit surfacique journalier ($L/(m^2 \cdot d)$) augmente, plus les courbes se déplacent vers la droite. Ainsi, plus les débits augmentent, plus fortes sont les concentrations d'azote ammoniacal en deçà de Z42 et moins la fixation et la nitrification de l'azote ammoniacal se produisent. Par contre, l'augmentation des débits s'opère simultanément avec celle de la masse cumulée d'ammonium fournie aux unités pilotes au cours de l'étude. Dans cette perspective, la figure 3.2 montre que le système semble laisser passer davantage d'azote ammoniacal à partir de la courbe de $115 L/m^2 \cdot d$. Ce débit correspond à 90 jours d'activités sur le lit et à une quantité d'environ $76 g N-NH_4^+$ percolée par unité pilote. La dernière courbe ($128 L/m^2 \cdot d$) représente 139 jours d'activité pour environ $135 g N-NH_4^+$ percolé. Le lit zéolitique n'étant en aucun cas submergé, le temps de contact entre une goutte d'eau et la zéolite devrait rester sensiblement le même et ne devrait pas influencer significativement le phénomène de fixation. De ce fait, il est probable qu'à ce moment, la zéolite offre moins de sites d'adsorption disponibles, du moins en termes de site superficielle, pour l'échange cationique. Les résultats obtenus à un taux de $32,3 L/m^2 \cdot d$, qui aurait dû conduire à de meilleurs rendements, confirment cet effet de dégradation de performances dans le temps, possiblement dû à une diminution du nombre de sites efficace d'échanges ioniques sur la zéolite. Il est à noter que ce débit a été maintenu sur une période de sept jours.

La portion de la courbe Z15 à Z42 m semble dessiner une plus grande linéarité que la courbe entière (A à Z42). En effet, tout en demeurant prudent compte tenu du nombre limité de valeurs considérées, le Tableau 3.2 renseigne sur le degré de linéarité des sections de courbes.

Tableau 3.2 Suivi de l'enlèvement de l'azote ammoniacal par section du lit zéolitique

| Jours d'opération | Concentration à l'affluent (mg-N-NH ₄ ⁺ /L) | Enlèvement d'azote par section (mg-N-NH ₄ ⁺ /L) | | | Abattement A à Z15 (%) | Gradient d'enlèvement (mg-N-NH ₄ ⁺ /L)/(cm) | | |
|----------------------|---|--|-----------|-----------|------------------------------|--|-----------|-----------|
| | | | | | | A à Z15 | Z15 à Z25 | Z25 à Z42 |
| | | A à Z15 | Z15 à Z25 | Z25 à Z42 | | | | |
| 12 | 26,3 | 20,7 | 1,12 | 2,24 | 78,7 | 1,38 | 0,11 | 0,13 |
| 26 | 40,3 | 37,8 | 0,28 | 2,24 | 93,8 | 2,52 | 0,03 | 0,13 |
| 34 | 36,7 | 33,9 | 0,84 | 1,40 | 91,7 | 2,26 | 0,08 | 0,08 |
| 63 | 33,9 | 29,1 | 0,56 | 0,84 | 86,0 | 1,94 | 0,06 | 0,05 |
| 77 | 31,9 | 26,3 | 0,56 | 1,12 | 82,5 | 1,75 | 0,06 | 0,07 |
| 83 | 44,8 | 38,4 | 2,80 | 1,96 | 85,6 | 2,56 | 0,28 | 0,12 |
| 90 | 47,0 | 36,7 | 3,08 | 2,80 | 78,0 | 2,45 | 0,31 | 0,16 |
| 106 | 32,8 | 24,4 | 3,64 | 0,84 | 74,4 | 1,62 | 0,36 | 0,05 |
| 132 | 37,0 | 24,4 | 3,92 | 2,52 | 65,9 | 1,62 | 0,39 | 0,15 |
| 139 | 43,7 | 23,2 | 7,00 | 5,60 | 53,3 | 1,55 | 0,70 | 0,33 |
| 153 | 39,2 | 20,4 | 6,72 | 0,00 | 52,1 | 1,36 | 0,67 | 0,00 |
| 183 | 33,6 | 16,0 | 1,68 | 3,92 | 47,5 | 1,06 | 0,17 | 0,23 |

Le Tableau 3.2 présente le suivi de l'enlèvement de l'azote ammoniacal selon les différentes sections verticales du filtre zéolitique ainsi que les gradients d'enlèvement correspondants. L'analyse du tableau montre que l'abattement d'azote ammoniacal est plus prononcé sur la portion A à Z15 que sur la portion Z15 à Z42 (changement marqué de pente à Z15). En effet, le filtre zéolitique fourni de meilleurs rendements sur sa première partie (A à Z15) malgré sa plus faible épaisseur (0,15 m). Les gradients d'enlèvement d'azote ammoniacal par centimètre de zéolite sont jusqu'à 84 fois supérieurs (26 jours d'opération) sur les quinze premiers centimètres que sur les suivants.

On constate alors que cette section contribue à elle seule à plus de 75 % de l'abattement de l'abattement de l'azote ammoniacal durant les 90 premiers jours, voir près de 100 jours, pour ensuite observer une chute de l'abattement jusqu'à près de 50 % à 183 jours. La meilleure contribution au traitement de la section A à Z15 est probablement attribuable à un coefficient de diffusion vers la zéolite plus grand imputable aux concentrations d'azote ammoniacal plus élevées à l'affluent. En effet, d'après la première loi de Fick, le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. De plus, les bactéries nitrifiantes sont davantage sollicitées en milieu plus concentré. Effectivement, plus les sites d'échanges cationiques se combient dans le temps, plus le delta de concentrations en azote ammoniacal entre la zéolite et la solution diminue. De ce fait, le coefficient de diffusion diminue et le lit zéolitique laisse passer davantage d'ammonium. En revanche, il est intéressant de constater que les couches subséquentes (Z15 à Z25 et Z25 à Z42) prennent en partie la relève. En effet, on observe des enlèvements d'azote ammoniacal plus élevés pour ces sections durant la phase allant de 100 à 183 jours, mais sans compenser complètement la perte d'efficacité observée à la section A à Z15. Ainsi, indépendamment des débits envoyés sur les unités pilotes, la concentrations en d'azote ammoniacal mesurée à la prise d'échantillonnage Z42 augmente au fil du temps. La Figure 3.3 présente la diminution du rendement d'abattement d'azote ammoniacal dans le système de traitement (entre la prise d'échantillonnage à l'affluent et à 0,42 m de profondeur) en fonction du temps.

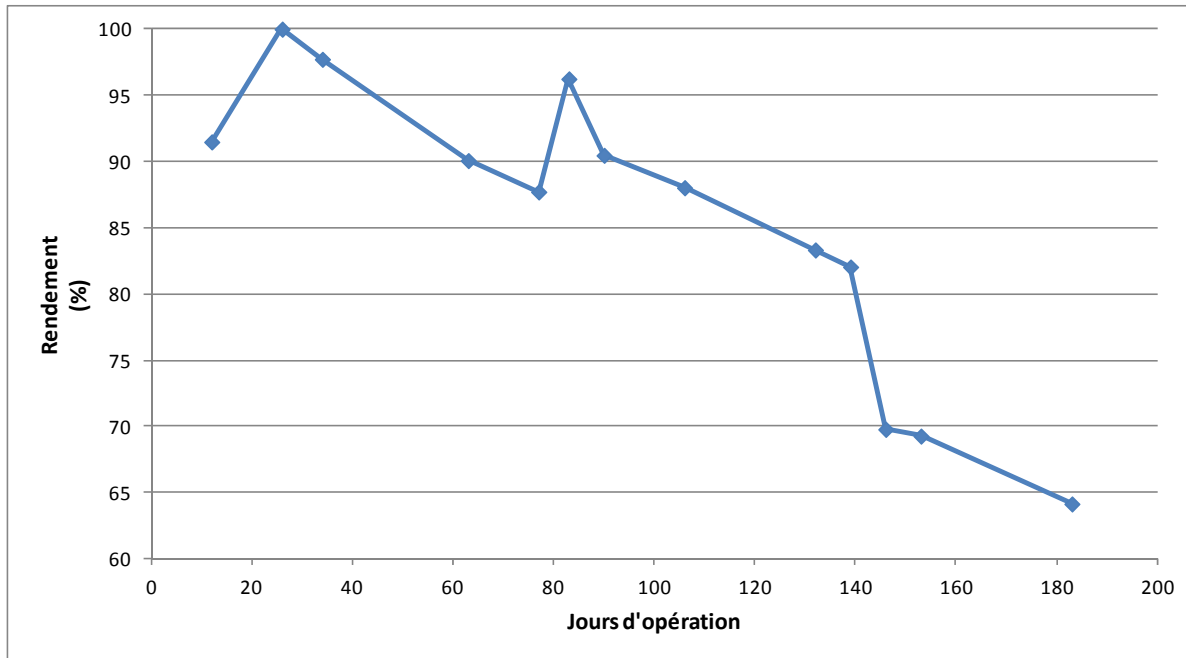


Figure 3.3 Rendement d'enlèvement de l'azote ammoniacal sur le filtre zéolitique (affluent à Z42)

La diminution du rendement global du lit zéolitique ne peut qu'être attribuable aux deux principaux phénomènes à l'étude, soit la capacité d'échange cationique ainsi que la nitrification biologique. Afin d'apporter des précisions sur le rôle de chacun, il est nécessaire de comprendre davantage la progression de la nitrification biologique sur l'ensemble de la campagne expérimentale, sachant que la masse de clinoptilolite introduite dans les unités pilotes devraient théoriquement suffire à fixer l'ensemble de l'azote ammoniacal à l'affluent. Pour ce faire, une comparaison entre le lit granulaire (témoin) et le lit zéolitique est nécessaire. Plus précisément, les paramètres mesurés aux prises d'échantillonnage T15 de l'unité témoin et Z15 de l'unité zéolitique seront comparés. Ces paramètres sont la concentration de nitrites/nitrates, la consommation d'alcalinité ainsi que la variation du pH et d'oxygène dissous.

3.1.2 Suivi de l'azote ammoniacal aux prises d'échantillonnage T15 et Z15

Étant donné que l'unité pilote témoin se compose uniquement de granulats granitiques, on peut supposer que la différence de concentration en azote ammoniacal entre les prises A et T15 est attribuable essentiellement au processus de nitrification biologique (tandis que les processus d'adsorption ou de fixation seraient négligeables). Par ailleurs, la différence entre les concentrations entre les prises A et Z15 serait imputable aux deux principaux phénomènes à l'étude soit la capacité d'échange cationique (CEC) de la clinoptilolite et la nitrification biologique. Par conséquent, la différence entre les valeurs de concentration en azote ammoniacal obtenues aux prises d'échantillonnage T15 et Z15 devrait renseigner directement sur la fixation des ions ammonium sur la zéolite. Sur la base de ce principe, la Figure 3.4 présente les fractions d'ammonium nitrifiées, fixées ainsi que celles passant sur les 15 premiers centimètres de clinoptilolite. La sommation de ces trois fractions représente la concentration d'azote ammoniacal mesurée à l'affluent. Par ailleurs, l'axe des abscisses comprend les débits surfaciques journaliers selon la journée d'échantillonnage.

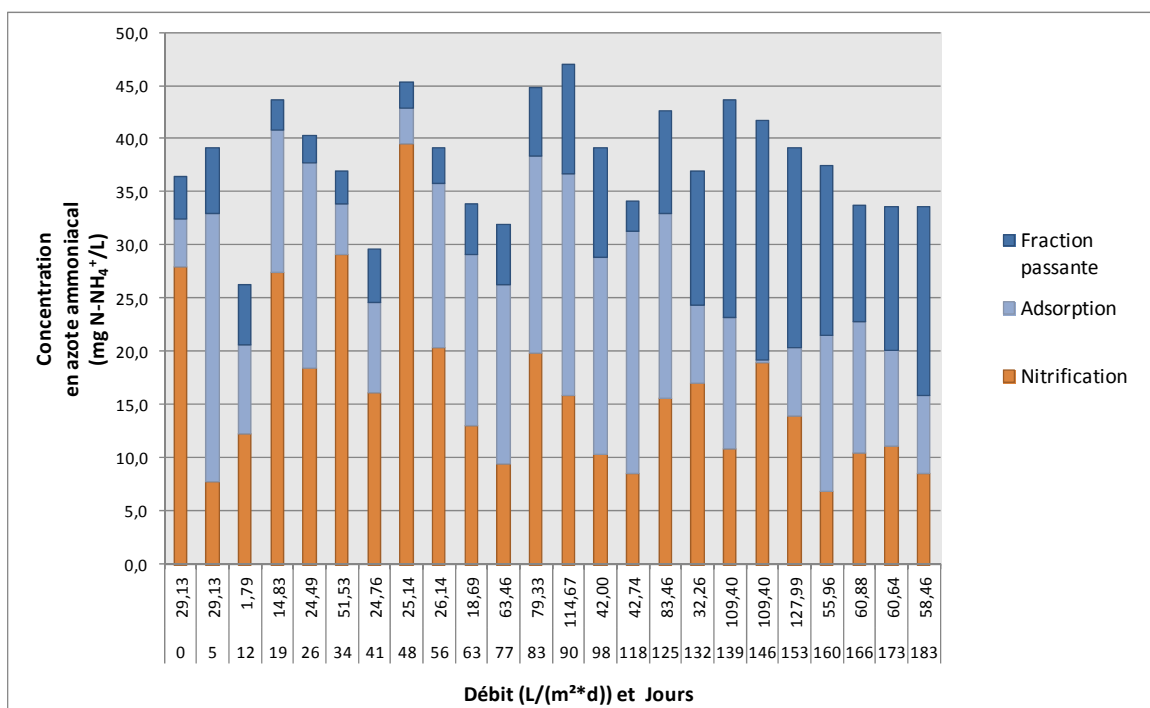


Figure 3.4 Suivi de l'azote ammoniacal de 0 à 0,15 m de profondeur sur la clinoptilolite

La Figure 3.4 met en évidence trois phases imputables aux trois fractions portées au graphique. Afin de faire ressortir ces disparités, on peut considérer le pourcentage de chacune des fractions sur la concentration totale en azote ammoniacal enregistrée à l'affluent pour chacune des journées de prélèvement.

D'abord, une première phase se situe du premier jour au 56^e jour. Cette portion se caractérise par une nitrification plus importante que les deux autres fractions (fixation et passante). Des pourcentages variant de 45,8 à 87,0 % (moyenne à 63,1 %) sont enregistrés pour la partie d'azote ammoniacal à l'affluent qui subit une nitrification contre 30,6 % en moyenne pour le phénomène de fixation. Par contre, ces données excluent le 20,0 % nitrifié au 5^e jour. En effet, un ensemencement en bactéries nitrifiantes s'est opéré avant le début de la campagne expérimentale et ses effets se constate dans l'important apport nitrifié au premier jour (76,9 %). Dès les premiers débits envoyés, les bactéries nitrifiantes semblent subir une période d'acclimatation tandis que la clinoptilolite prend la relève par sa capacité d'échange cationique avec l'ammonium. Du 5^e au 48^e jour, la nitrification gagne en efficacité avec de faibles débits surfaciques journaliers.

Du 56^e au 125^e jour, une deuxième phase s'opère, soit celle de l'adsorption sur le média zéolitique. Des valeurs d'adsorption de 40,8 à 66,4 % sur le total (moyenne à 48,5 %) qualifient cette phase. Les débits surfaciques journaliers environ 2,25 fois plus importants en moyenne que ceux de la première phase semblent venir perturber les performances de la nitrification biologique et la capacité d'échange cationique de la zéolite prend l'avantage de la cinétique.

Finalement, l'azote ammoniacal à l'affluent subit moins de changements (oxydation) lors de la troisième phase de l'étude du 125^e au 183^e jour laissant passer des valeurs de 32,2 à 53,7 % (moyenne à 43,7 %) de l'azote ammoniacal totale après les 15 premiers centimètres de média. Ceci peut s'expliquer par la hausse moyenne de 2,73 fois le débit moyen de la première phase. Il est également intéressant d'observer que le système semble avoir quelques difficultés à retrouver ses performances à partir du 160^e jour même après une baisse

considérable du débit surfacique journalier. En effet, la combinaison de la hausse du débit, le prolongement de la campagne expérimentale et le degré de saturation de la zéolite (moins de sites d'échange disponibles) aurait contribué à la diminution observée du rendement du lit zéolitique.

3.1.3 Suivi de la nitrification

À la section précédente (3.1.2), la portion concernant la nitrification à la Figure 3.4 a été obtenue en considérant la différence entre l'azote ammoniacal à l'affluent du système et la prise T15 de l'unité pilote témoin. Afin de valider cette hypothèse (mesure de la nitrification par différence), des mesures directes des nitrites/nitrates ont été réalisées sur l'ensemble de la campagne expérimentale. En effet, la perte en ions ammoniums entre l'affluent et la prise T15 devrait se traduire par une nitrification biologique et la production de nitrites et de nitrates. Les résultats du dosage des nitrites/nitrates sont représentés à la Figure 3.5, en comparaison avec ceux de la nitrification par différence entre les concentrations d'azote ammoniacal de l'affluent à T15.

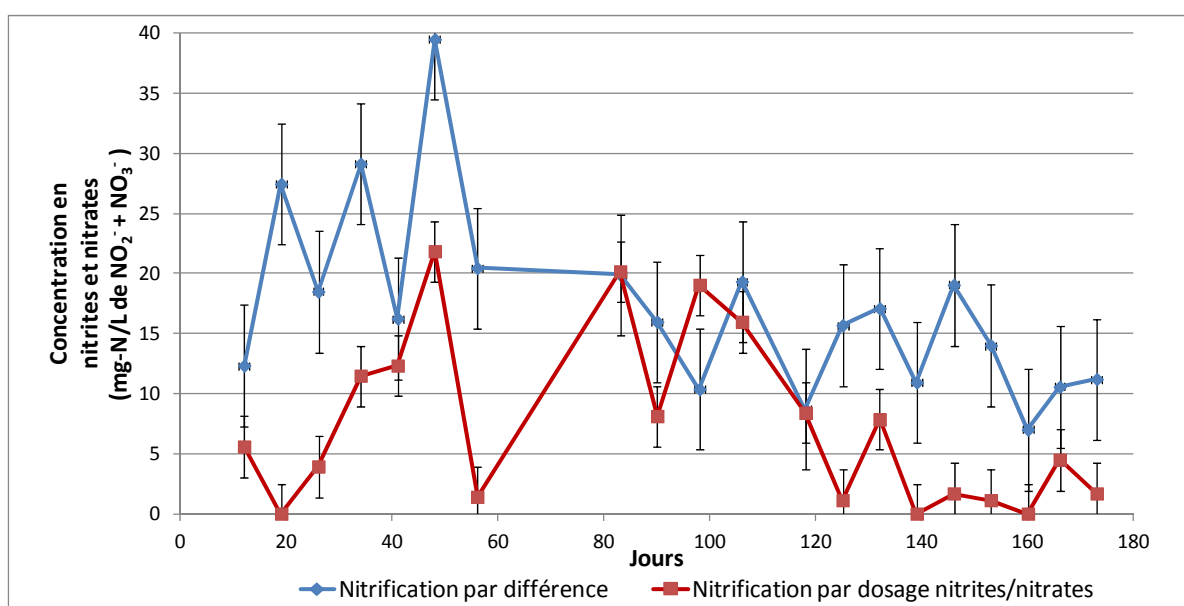


Figure 3.5 Comparaison des méthodes de suivi de la nitrification (pilote témoin, T15)

Les deux courbes devraient se superposer parfaitement pour valider l'hypothèse que l'unité pilote témoin subit seulement des processus de nitrification. On note un écart moyen de 60 % entre les valeurs de ces deux méthodes d'analyse. Les valeurs enregistrées par la méthode par différence oscillent entre 7,0 et 39,5 mg-N/L ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) avec une moyenne à 17,2 mg-N/L tandis que celles de mesures directes sont comprises entre 0,0 et 21,8 mg-N/L avec une moyenne à 7,3 mg-N/L. Quelques justifications peuvent être attribuées à ces écarts. D'abord, les deux méthodes de mesure comportent une incertitude expérimentale. En effet, la soustraction de deux valeurs obtenues expérimentalement entraîne l'addition de deux incertitudes (nitrification par différence). Le titrage à l'acide sulfurique 0,02N entraîne une erreur de l'ordre de 0,3 mL attribuable au virage de l'indicateur. De plus, le fabricant offre une précision de 0,1 mL sur la burette. Finalement, on attribue une erreur de 0,05 mL due à l'oeil de l'utilisateur. Cette incertitude absolue est de 0,45 mL par lecture, soit de 2,52 mg-N/L. Par ailleurs, l'adsorption d'une certaine quantité d'azote ammoniacal sur le média granitique pourrait également contribuer à cette distorsion.

En considérant seulement le suivi du dosage direct des nitrites et nitrates, il est possible de constater des gains en nitrification sur la prise Z15 par rapport à la prise T15. En effet, la Figure 3.6 montre les nitrites et les nitrates qui se sont formés sur les 15 premiers centimètres de granite et de zéolite. La figure met en évidence les gains en nitrification du lit zéolitique à partir du 50^e au 80^e jour et à la suite du 125^e jour. Ce comportement semble être directement lié à la performance d'abattement de la matière organique qui a une influence sur le phénomène de nitrification biologique. En effet, les meilleurs abattements de la DBO_5 sont observés durant ces mêmes périodes. Cet aspect sera discuté en détail à la section 3.2.2.

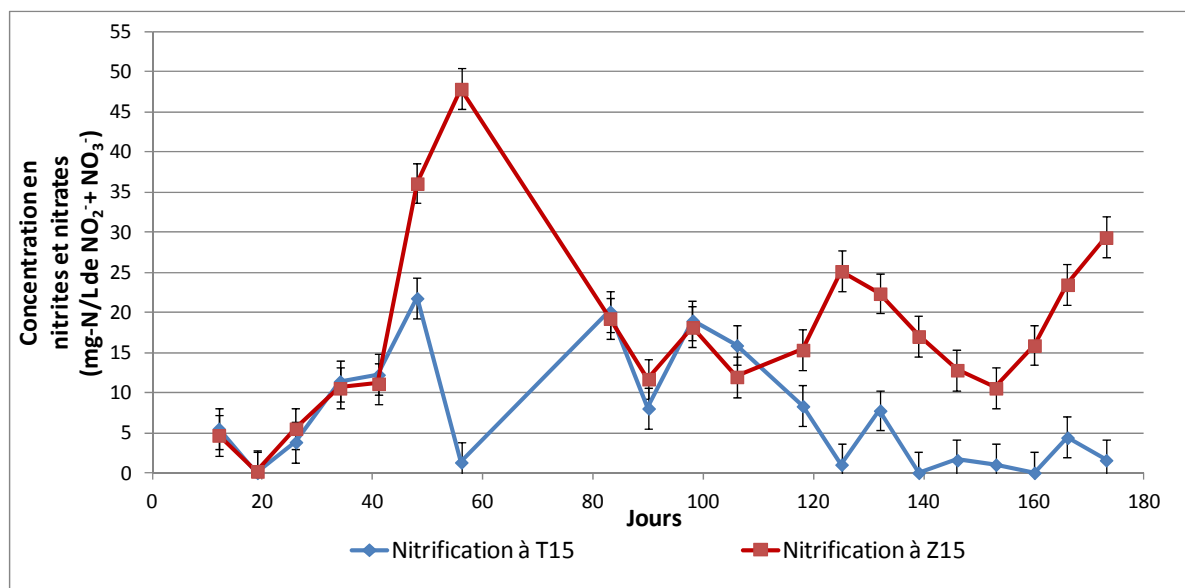


Figure 3.6 Comparaison de la nitrification (mesures directes) aux prises T15 et Z15

Par ailleurs, une analyse plus approfondie des performances de la nitrification peut s'observer par les pourcentages de nitrates-N formés par rapport aux totaux nitrites-N + nitrates-N. Un pourcentage plus important de nitrates sur le total démontre que la nitrification se réalise de façon plus complète. En effet, l'oxydation des nitrites vers une forme plus stable, les nitrates, se réalisent rapidement lorsque l'oxygène dissous est davantage disponible dans le milieu et lorsque la teneur en matière organique est faible. Les pourcentages de nitrates formés aux prises T15 et Z15 sont présentées à la Figure 3.7.

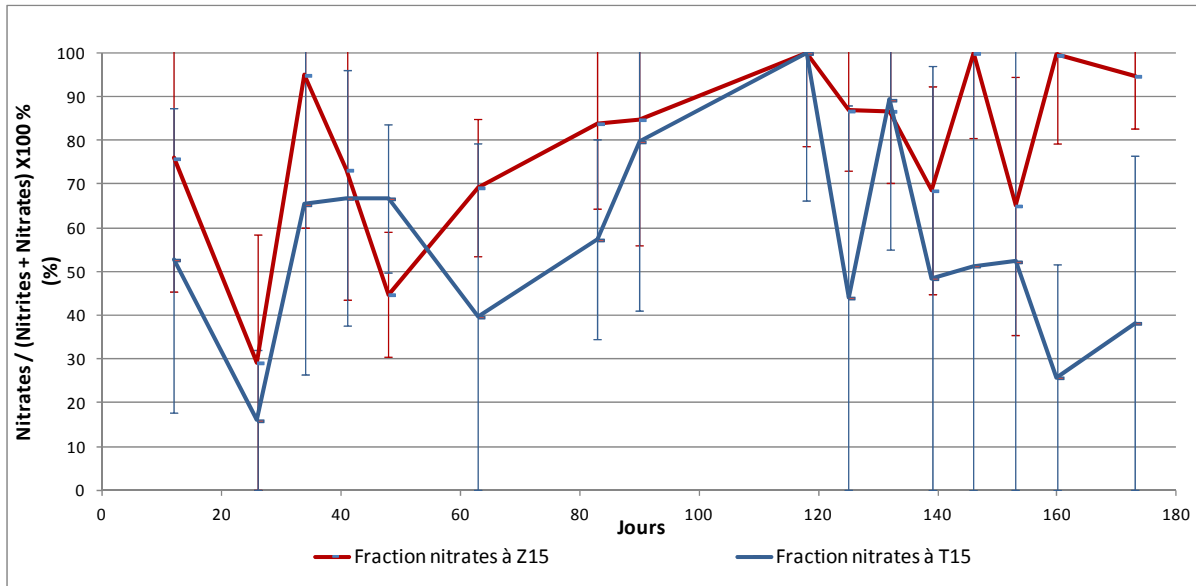


Figure 3.7 Suivi de la formation des nitrates aux prises T15 et Z15

En plus d'obtenir des gains plus importants en nitrification (Figure 3.6), la fraction des nitrates est aussi plus importante pour le média zéolitique (Z15) que le granite (T15). Pour une profondeur équivalente de 15 cm et une disponibilité non limitative en oxygène dissous, les bactéries autotrophes nitrifiantes travaillent davantage sur le média zéolitique que sur le média granitique et complète le processus de nitrification de manière plus efficace.

Précédemment, la mesure directe des concentrations en nitrites/nitrates a seulement mis en contexte les résultats obtenus aux prises Z15 et T15. Afin d'apporter des précisions sur la cinétique de formation des nitrites/nitrates dans l'ensemble du lit zéolitique, la Figure 3.8 présente certains résultats aux prises d'échantillonnages Z15, Z25 et Z42.

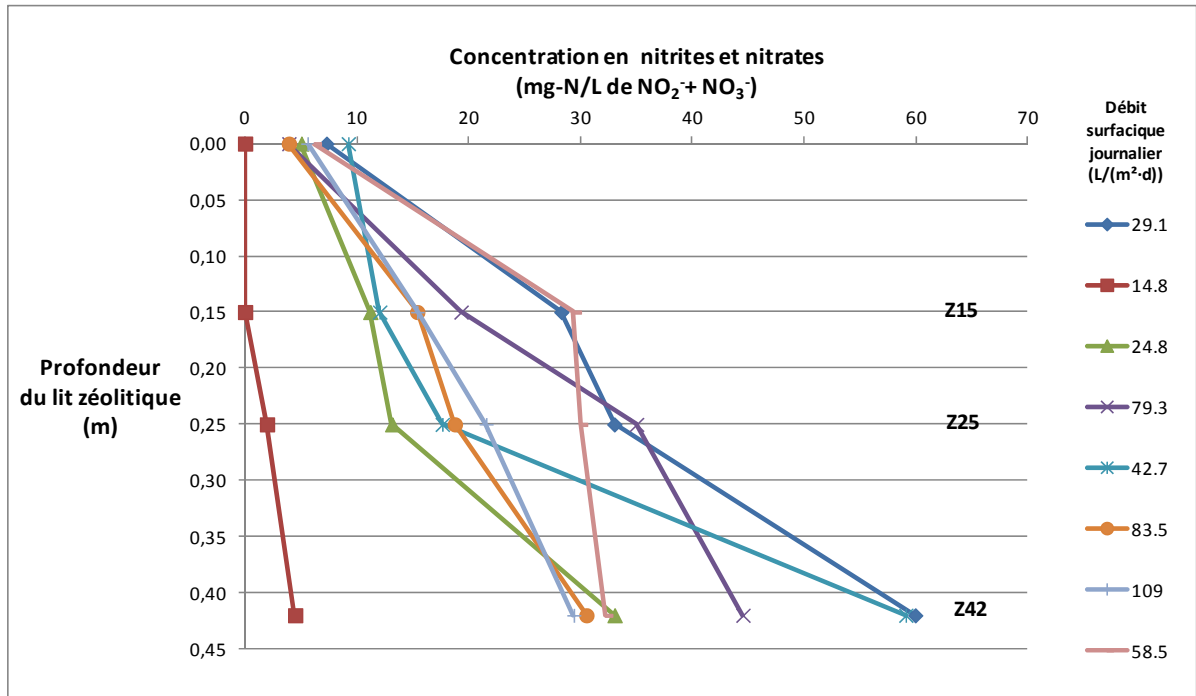


Figure 3.8 Formation des nitrites/nitrates (mesures directes) selon la profondeur du lit zéolitique

La Figure 3.8 montre que la formation des nitrites et nitrates dans le lit zéolitique suit une tendance soit plutôt linéaire, soit en s'accéléralant avec la profondeur. La variation des débits journaliers surfaciques (valeurs de la légende) ne semblent pas affecter de façon considérable la formation de nitrites et nitrates. La position plus à gauche de la courbe représentant 14,8 L/(m²·d) est probablement attribuable à l'acclimatation des bactéries nitrifiantes aux composantes de l'eau usée synthétique. On peut ainsi émettre l'hypothèse que l'augmentation de clinoptilolite (profondeur) dans un système de traitement des eaux usées favorise le processus de nitrification (formation nitrites/nitrates). Finalement, afin d'appuyer la démarche en 3.1.2, une deuxième vérification du suivi de la nitrification s'opère par la variation de l'alcalinité dans le système.

3.1.4 Suivi de la nitrification par la consommation de l'alcalinité

Afin d'accomplir le processus de nitrification, les bactéries nitrifiantes ont besoin d'une source de carbone inorganique pour la synthèse cellulaire. Dans l'eau brute, cette source de

carbone se trouve majoritairement sous la forme d'ions bicarbonates qui peuvent être dosées par la mesure d'alcalinité. Par ailleurs, la transformation de l'azote ammoniacal (ammonium) en formes oxydées par l'action des bactéries du genre *Nitrosomonas* (nitrites) et du genre *Nitrobacter* (nitrates) implique la formation d'ions hydrogènes (H^+) qui contribuent à acidifier le milieu. Le milieu doit donc posséder suffisamment d'alcalinité pour absorber cette production d'ions hydrogène, sans quoi le pH chutera et la nitrification cessera. En considérant la production stœchiométrique d'ions H^+ par nitrification, le besoin en alcalinité s'établit à 7,1 mg- $CaCO_3/L$ par mg-N d'azote ammoniacal nitrifié et à près de 8,0 mg- $CaCO_3$ si la synthèse bactérienne est incluse. Le pH optimal de nitrification s'établit quant à lui à 8,0 à 8,4. Afin de répondre aux besoins de la nitrification de près de 40 mg N- NH_4^+/L (eau affluente), 285 mg $CaCO_3/L$ a ainsi été ajoutée sous forme de bicarbonates à l'eau brute.

Les résultats du dosage de l'alcalinité aux prises T15, Z15, Z25 et Z42 démontrent, par des valeurs non-nulles, que ce paramètre ne joue pas un rôle limitatif dans le processus de nitrification. Une fois l'alcalinité résiduelle déterminée aux prises d'échantillonnage, on peut reporter celle-ci en mg-N/L de $NO_2^- + NO_3^-$ suivant le facteur en besoin d'alcalinité pour accomplir la nitrification. Un suivi de la nitrification sur la base de consommation d'alcalinité en T15 et Z15, mais exprimé en mg-N/L de $NO_2^- + NO_3^-$, fait l'objet de la Figure 3.9.

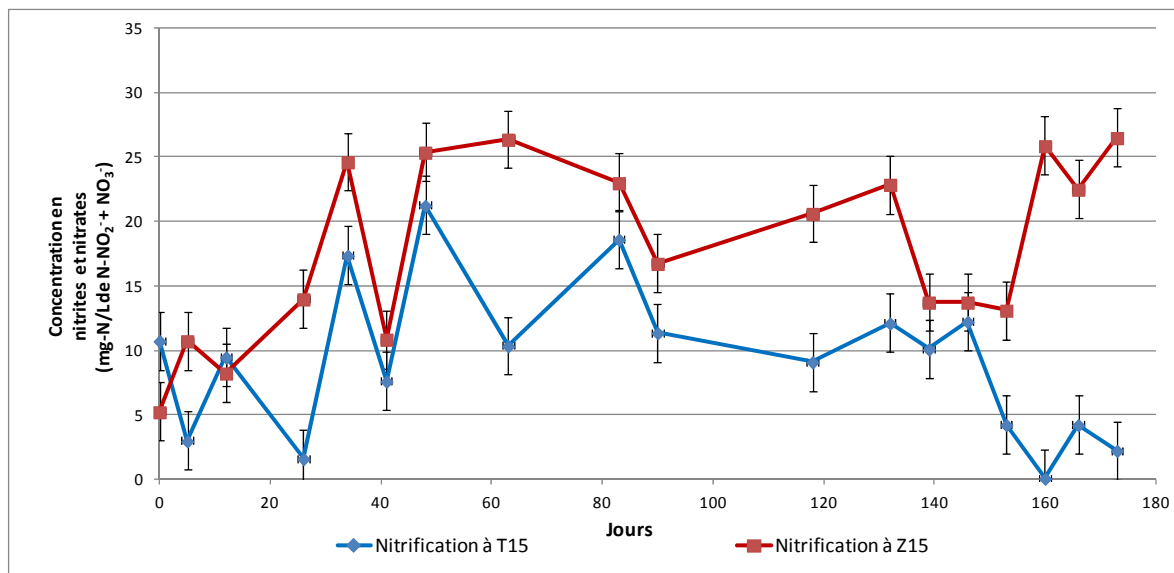


Figure 3.9 Comparaison de la nitrification (mesure de l'alcalinité) aux prises T15 et Z15

Tout comme les conclusions tirées de la Figure 3.6, l'unité pilote zéolitique apporte de plus grands gains en nitrification que l'unité témoin. À nouveau, les gains prononcés du 50^e au 80^e jour et à partir du 150^e jour son en accord avec les faibles valeurs en DBO₅. Malgré le retrait complet de la matière organique facilement biodégradable, les gains en nitrification ne semblent pas croître lorsque les débits surfaciques journaliers sont augmentés à des valeurs supérieures à 100 L/m²·d. En effet, les bactéries nitrifiantes semblent avoir davantage de difficulté à nitrifier l'azote ammoniacal à fort débit. Le Tableau 3.3 présente ces valeurs.

Tableau 3.3 Débits surfaciques journaliers supérieurs à 100 L/(m²·d)

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Jours d'opération | 90 | 139 | 146 | 153 |
| Débits (L/m²·d) | 115 | 109 | 109 | 128 |

De ce fait, la mesure de la nitrification par le suivi du dosage en alcalinité semble plus sensible et davantage appropriée que la méthode du dosage direct des nitrites/nitrates.

Par ailleurs, il est intéressant d'établir les courbes de formations des nitrites et de nitrates via la mesure indirecte de la consommation de l'alcalinité dans l'ensemble de lit zéolitique via les prises d'échantillonnage Z15, Z25 et Z42. La Figure 3.10 présente les résultats obtenus à ces prises pour différents débits surfaciques journaliers. On tire les mêmes conclusions à la Figure 3.8 qu'à la Figure 3.10.

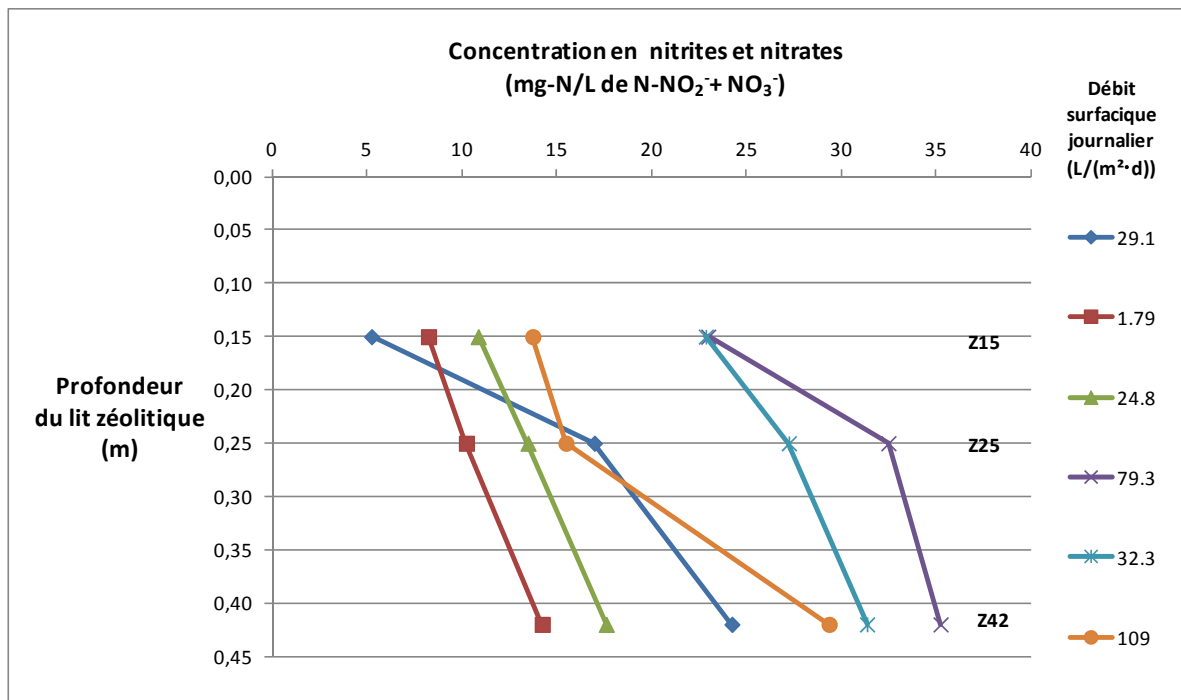


Figure 3.10 Formation des nitrites/nitrates (mesure indirecte via l'alcalinité) selon la profondeur du lit zéolitique

En conclusion, trois méthodes d'évaluations de la nitrification ont été considérées lors des propos précédents : 1) la différence entre les concentrations d'azote ammoniacal à l'affluent et la prise T15, 2) le dosage direct des nitrites/nitrates et 3) la mesure indirecte via le dosage de l'alcalinité (consommation d'alcalinité). Les deux premières méthodes ayant déjà été confrontées à la Figure 3.5, la Figure 3.11 met en comparaison les résultats des méthodes 2 et 3 de dosage des nitrites et nitrates à la prise d'échantillonnage T15. Par l'allure des courbes présentées à la Figure 3.11, on peut conclure que la méthode de mesure directe de nitrites/nitrates ainsi que celle indirecte de mesure de consommations d'alcalinité apportent des résultats plus cohérents et fiables. En effet, les deux courbes, sans être parfaitement

superposées, suivent les mêmes tendances d'augmentations et de diminutions des concentrations en nitrites et nitrates.

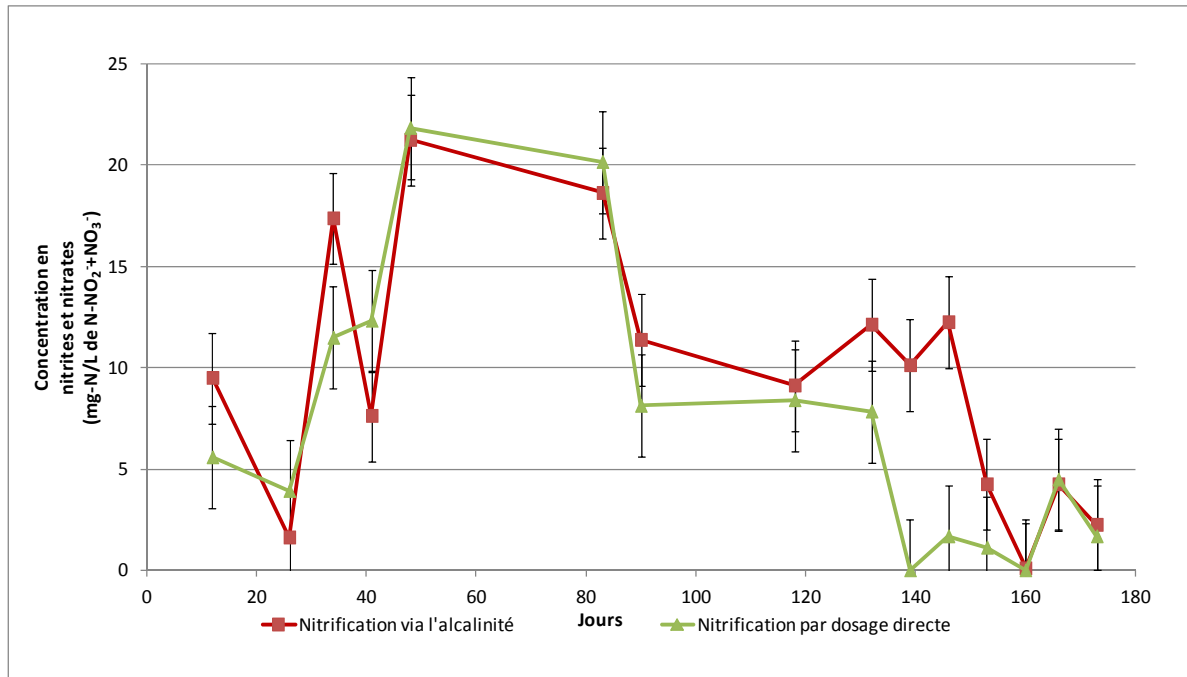


Figure 3.11 Comparaison des méthodes de suivi de la nitrification (dosage direct vs via l'alcalinité)

3.2 Suivi du pH et de l'oxygène dissous

Tel que mentionné précédemment, les bactéries nitrifiantes opèrent dans un milieu à pH optimal entre 8,0 et 8,4. Il a été démontré aux Figures 3.6 et 3.9 que la nitrification s'effectue de façon plus efficace sur la clinoptilolite. En effet, la consommation plus élevée d'alcalinité sur le lit zéolitique témoigne de ce phénomène. La grande surface spécifique de la clinoptilolite et l'accumulation de NH_4^+ en surface par échange cationique (directement accessible par les bactéries nitrifiantes) peuvent expliquer à cette performance. La Figure 3.12 (a) souligne que l'alcalinité résiduelle aux prises T15 et Z15 n'atteint jamais des valeurs nulles. De ce fait, le pH mesuré à l'affluent devrait rester assez stable dans l'ensemble du système. En effet, les ions H^+ formés par la nitrification réagissent avec les bicarbonates contenus dans l'eau usée synthétique pour former de l'acide carbonique.

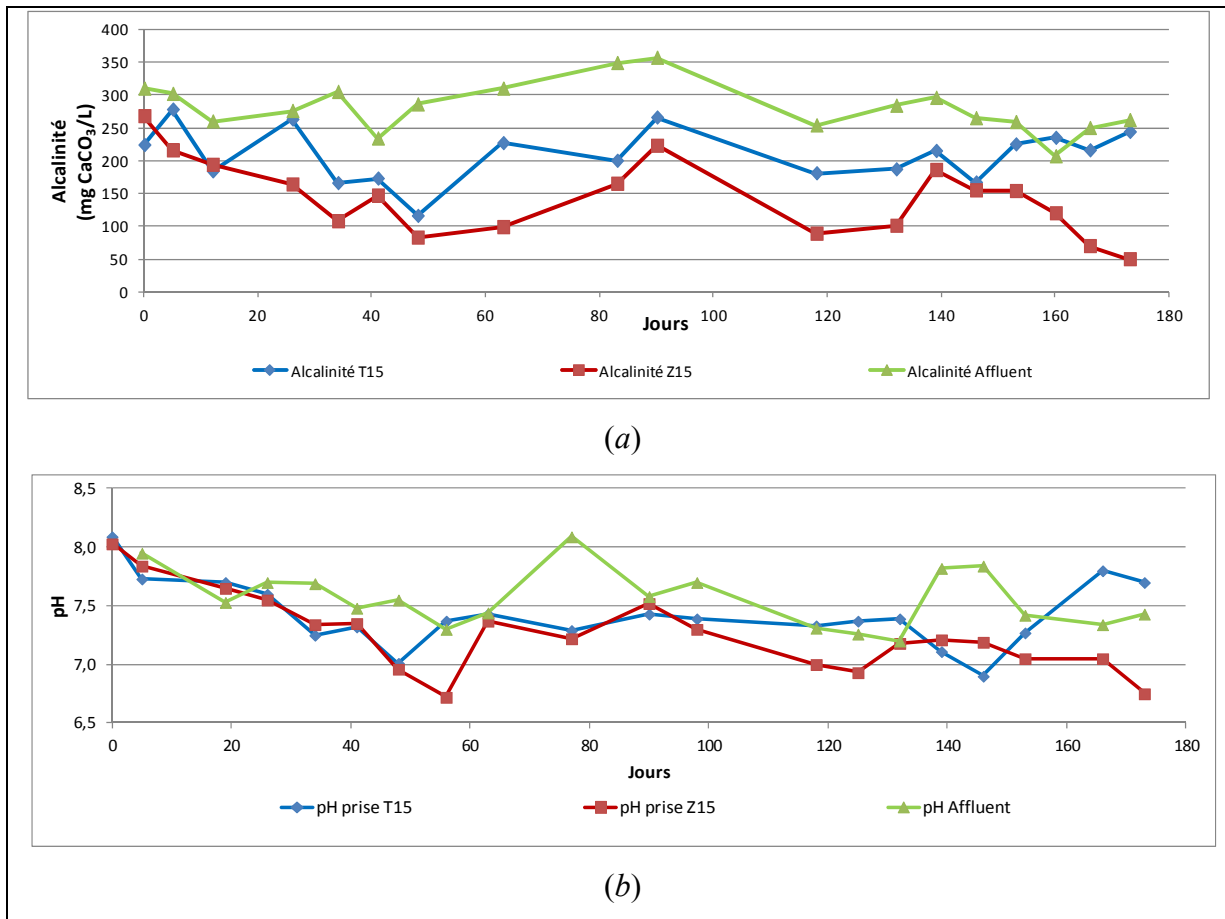


Figure 3.12 Comparaison des performances de la zéolite (Z15) et du granite (T15) selon le suivi (a) de l'alcalinité et (b) du pH

La Figure 3.12 (b) démontre que le processus de nitrification contribue à abaisser le pH par rapport à l'affluent, malgré la présence d'alcalinité. Il est probable que le milieu ne retrouve pas immédiatement ses conditions d'équilibre conduisant momentanément une des chutes de pH plus prononcées. On trouve des valeurs de pH pour l'affluent variant de 7,2 à 8,1 (moyenne à 7,56) tandis que les valeurs à la prise Z15 se situent entre 6,7 et 8,0 (moyenne de 7,26) et celles de la prise T15 de 6,9 à 8,1 (moyenne de 7,42). De plus, des similitudes sont observées entre les tendances de variations d'alcalinité et celles du pH tout au long de la campagne expérimentale et ce, indépendamment du débit envoyé. Finalement, on constate que lorsque les valeurs d'alcalinité sont inférieures à 100 mg CaCO₃/L (série Z15), le pH subit une chute un peu plus marquée. On peut conclure, d'après les valeurs moyennes des pH enregistrées et le comportement des valeurs associées d'alcalinité (qui reflètent l'activité de

nitrification), que les bactéries nitrifiantes œuvrent malgré tout dans un milieu qui leur serait assez favorable.

Une fois la comparaison entre la zéolite (Z15) et le granite (T15) établie, la Figure 3.13 présente l'évolution du pH pour le système contenant la clinoptilolite aux prises Z15, Z25, Z42 respectivement. Les résultats finaux de pH oscillent entre 8,1 à 5,7. Malgré le faible écart entre l'ensemble des courbes de la Figure 3.13, on distingue que les courbes aux débits 83,5, 109 et 128 L/(m²·d) ont été obtenu après 125 jours d'activités du lit et représentent des valeurs de pH plus faibles que les autres. Cette tendance semble concorder avec les faibles valeurs de DBO₅ retrouvées à ces prises d'échantillonnage durant cette période. En effet, les bactéries nitrifiantes peuvent davantage accomplir leur travail de nitrification lorsque la matière organique est déjà métabolisée et que le débit surfacique journalier augmente (ce qui implique que davantage d'ions ammonium sont envoyés sur le système).

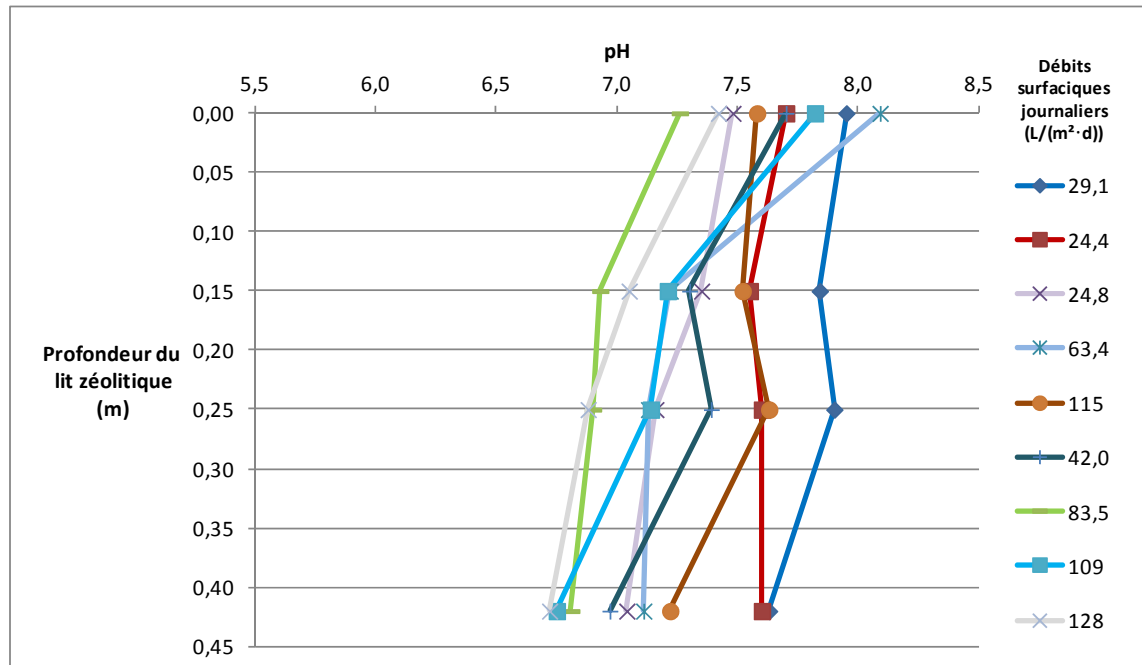


Figure 3.13 Évolution du pH selon la profondeur du lit zéolitique

Par ailleurs, en plus d'avoir une teneur en alcalinité suffisante pour répondre au besoin de 7,14 mg CaCO₃/mg N-NH₄⁺ nitrifié, un pH optimal (8,0 à 8,4) et l'abattement quasi-total de

la matière organique, le milieu dans lequel œuvrent les bactéries nitrifiantes nécessite une teneur en oxygène dissous satisfaisante (non-nulle). Les bactéries nitrifiantes ont besoin théoriquement de 4,57 g O₂/g de N-NH₄⁺ nitrifié en N-NO₃⁻. Normalement, une concentration minimale de 2 mg-O₂/L devrait être maintenue en tout temps dans un système aérobie afin d'assurer une dégradation de la matière organique et la nitrification biologique.

L'oxygène dissous a été mesuré pour les 118 premiers jours de la campagne (Tableau 3.4). Les valeurs enregistrées mettent en évidence deux aspects. D'une part, l'eau usée synthétique entreposée (affluent) n'a jamais atteint la septicité et d'autre part, l'oxygène dissous n'a pas semblé jouer un rôle limitatif dans les phénomènes observés de la présente étude. Ce résultat n'est pas particulièrement surprenant sachant que les milieux granulaires n'étaient pas noyés, donc toujours en contact avec l'atmosphère.

Tableau 3.4 Valeurs d'oxygène dissous

| Jours d'opération | A (mg-O₂/L) | T15 (mg-O₂/L) | Z15 (mg-O₂/L) | Z25 (mg-O₂/L) | Z42 (mg-O₂/L) |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 5 | 3,58 | 2,52 | 3,61 | 3,33 | 4,26 |
| 12 | 5,89 | 3,77 | 3,40 | 2,73 | 6,47 |
| 19 | 5,23 | 3,41 | 2,93 | - | - |
| 26 | 7,47 | 3,47 | 4,34 | 5,27 | 5,70 |
| 34 | 5,57 | 3,44 | 4,63 | 5,86 | 6,57 |
| 41 | 3,79 | 3,54 | 4,12 | 5,27 | 5,81 |
| 48 | - | 3,66 | 3,97 | 4,22 | 6,67 |
| 63 | 4,13 | 2,48 | 3,77 | 2,87 | 5,54 |
| 118 | 6,00 | - | - | - | - |

3.3 Traitement de la matière organique

Tout comme l'enlèvement de l'azote ammoniacal, les résultats de suivi de la matière organique (DBO₅ et DCO) ont été compilé et interprété selon les résultats analytiques obtenus aux points d'échantillonnage Z15, Z25 et Z42. Par ailleurs, l'abattement de la matière organique peut aussi être mis en évidence par la comparaison de la zéolite (Z15) et du média granitique (T15). L'ensemble des tableaux présentés dans cette section comprennent les valeurs des débits (L/m²·d) et des concentrations initiales aux affluents (mg-O₂/L). Ces résultats sont inclus afin de bien mettre en évidence l'impact de ces paramètres sur l'interprétation des phénomènes en cause.

3.3.1 Suivi de la demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO₅)

Des analyses de la demande biochimique en oxygène à 5 jours ont été réalisées sur l'ensemble de la campagne expérimentale selon une fréquence bihebdomadaire. Les résultats de ces analyses sont présentés au Tableau 3.5.

Tableau 3.5 Suivi de la DBO₅

| Jours d'opération | Débit (L/m ² ·d) | A (mg-O ₂ /L) | Z15 (mg-O ₂ /L) | Z25 (mg-O ₂ /L) | Z42 (mg-O ₂ /L) |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 29,1 | 91 | 53,3 | 31,5 | 22,7 |
| 12 | 1,79 | 89 | 21,5 | 13,8 | 8,26 |
| 19 | 14,8 | 55 | 3,59 | 0,14 | < L.D. |
| 41 | 24,8 | 20 | < L.D. | 0,95 | < L.D. |
| 48 | 25,1 | 51 | < L.D. | 0,13 | < L.D. |
| 63 | 18,7 | 76 | 15,9 | 13,1 | 3,03 |
| 118 | 42,7 | 37 | < L.D. | < L.D. | < L.D. |
| 125 | 83,5 | 59 | < L.D. | < L.D. | < L.D. |
| 132 | 32,3 | 60 | < L.D. | < L.D. | < L.D. |
| 153 | 128 | 82 | < L.D. | < L.D. | < L.D. |

L.D. : limite de détection

D'abord, la moyenne de l'apport en DBO₅ à l'affluent se situe à $62,1 \pm 23$ mg-O₂/L. Pour cet ordre de grandeur, on remarque que les bactéries hétérotrophes dégradent aisément la matière organique. Cependant, selon la Tableau 2.4 présenté au chapitre 2, on aurait dû obtenir une moyenne autour de 170 mg-O₂/L. Ceci s'explique par les nombreuses pertes de charge singulières ainsi que le faible diamètre des conduites du système d'alimentation de l'eau usée synthétique. En effet, la viscosité élevée de la solution organique a contribué au colmatage prématuré du système hydraulique. De ce fait, il est devenu nécessaire de diluer davantage cette solution afin d'assurer l'alimentation en continue. Par ailleurs, l'ajustement de l'écoulement s'opérant hebdomadairement, il était difficile d'assurer un écoulement stable de la solution organique.

Une période de rodage d'environ un mois s'est avérée nécessaire afin que la flore bactérienne colonise le média filtrant et dégrade efficacement la matière organique. Au-delà de cette

période, la DBO₅ demeure sous la limite de détection dès la premier point d'échantillonnage à 15 cm de profondeur (prise Z15) permettant ainsi aux bactéries autotrophes nitrifiantes d'accomplir leur rôle. De plus, malgré une augmentation importante du débit surfacique au 153^e jour, le système a pu tout de même traiter une DBO₅ de 82 mg-O₂/L. Ceci démontre une certaine robustesse du procédé face à l'élimination de la matière organique. Le Figure 3.14 présente le suivi de la DBO₅ pour les trois semaines de la période de rodage (3 premières semaines de la campagne expérimentale).

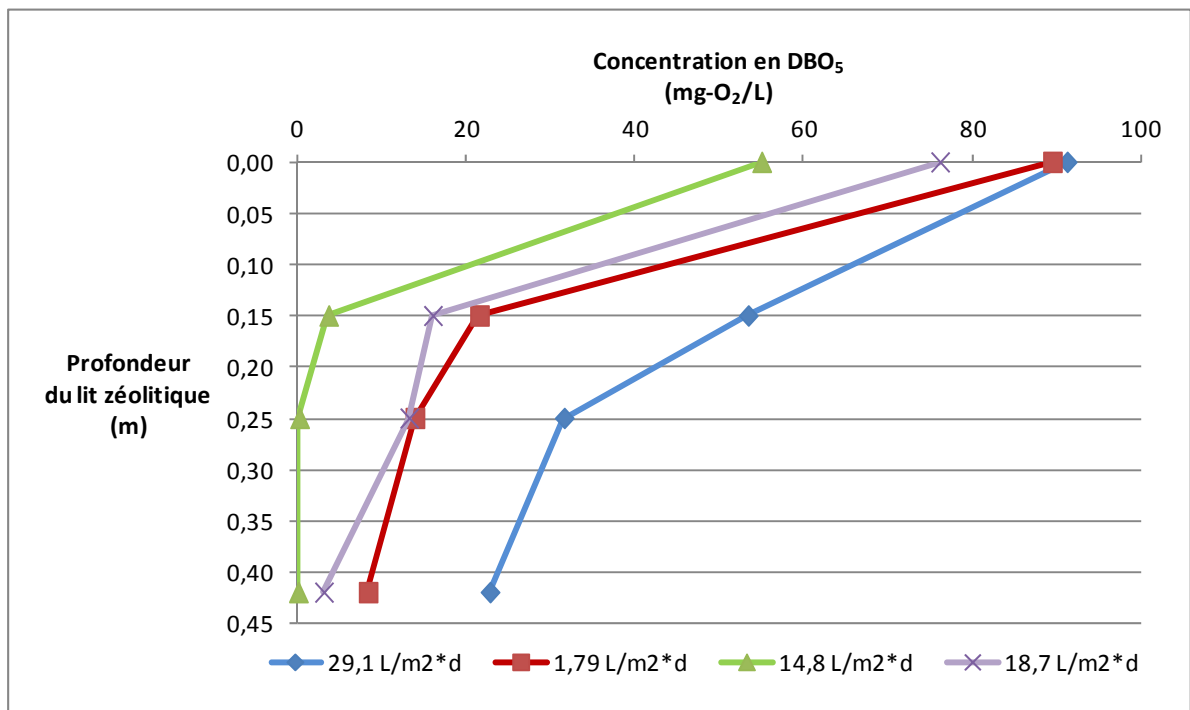


Figure 3.14 Enlèvement de la DBO₅ selon la profondeur du lit zéolitique durant les trois premières semaines

Le Tableau 3.6 présente le gradient d'enlèvement de la DBO₅ par centimètre de profondeur du lit zéolitique. Ce gradient s'accroît durant les premières semaines (0 à 19 jours). Le média offre une surface spécifique adéquate à la croissance bactérienne et la concentration en oxygène dissous demeure supérieure à 2 mg-O₂/L. Par la suite, en accord avec les faibles valeurs de DBO₅ observées aux différentes prises d'échantillonnage, les unités pilotes semblent dégrader la quasi-totalité de la matière organique. Lorsque les conditions sont perturbées par exemple par la variation de la charge organique à l'affluent ou du débit surfacique, les unités pilotes semblent conserver leur cinétique réactionnelle.

Tableau 3.6 Gradient d'enlèvement de la DBO₅

| Jours d'opération | Débit (L/m²·d) | Gradient d'enlèvement (mg-O₂/L)/(cm·d) |
|--------------------------|--------------------------------------|--|
| 0 | 29,1 | 0,80 |
| 12 | 1,79 | 2,0 |
| 19 | 14,8 | 5,4 |

3.3.2 Abatement de la DBO₅

La section précédente a apporté des précisions sur l'enlèvement de la matière organique par voie biologique sur le média filtrant zéolitique (clinoptilolite). Cette présente section met en évidence les gains d'abattement en DBO₅ de la clinoptilolite par rapport au média filtrant granitique. Le Tableau 3.7 présente les pourcentages d'abattement en DBO₅ aux prises Z15 et T15 par rapport à la charge organique initiale à l'affluent, du débit surfacique journalier ainsi que du temps (jours d'opération).

Tableau 3.7 Abatement de la DBO₅ aux prises T15 et Z15

| Jours d'opération | Débit (L/m²·d) | A (mg-O₂/L) | Abattement T15 (%) | Abattement Z15 (%) | Gain (%) |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 0 | 29,1 | 91,1 | 65,6 | 41,5 | -24,1 |
| 5 | 29,1 | 64,0 | 67,3 | 53,6 | -13,7 |
| 12 | 1,79 | 89,4 | 67,5 | 76,0 | 8,45 |
| 19 | 14,8 | 54,9 | 44,2 | 93,5 | 49,3 |
| 26 | 24,5 | 23,6 | 1,50 | 73,0 | 71,5 |
| 34 | 51,5 | 85,7 | 55,2 | 90,6 | 35,4 |
| 41 | 24,8 | 20,4 | 83,3 | 100 | 16,7 |
| 48 | 25,1 | 50,7 | 91,7 | 100 | 8,34 |
| 63 | 18,7 | 76,1 | 81,5 | 79,0 | -2,50 |
| 118 | 42,7 | 37,1 | 84,5 | ≈ 100 | 15,5 |
| 125 | 83,5 | 59,4 | ≈ 100 | ≈ 100 | 0 |
| 132 | 32,3 | 60,1 | ≈ 100 | ≈ 100 | 0 |
| 153 | 128 | 81,6 | ≈ 100 | ≈ 100 | 0 |

D'abord, on constate qu'indépendamment des débits envoyés et des concentrations en DBO₅ aux affluents, le pourcentage d'abattement demeure plus élevé sur la clinoptilolite que sur le milieu granitique à l'exception des premiers jours d'opération (0 à 8 jours). Tout comme observé pour la nitrification, la rugosité de la zéolite, qui offre une plus grande surface spécifique, contribue possiblement à ce phénomène. D'autre part, la dernière colonne du Tableau 3.8 met en évidence les gains d'abattement(en %) du média zéolitique Z15 par

rapport à celui granitique T15. On observe que la clinoptilolite présente un avantage sur le granite pour la période se situant entre le 12^e et le 125^e jour.

On observe par la suite une décroissance des gains de la zéolite par rapport au milieu granitique pour obtenir un état d'équivalence des deux unités pilotes vers le 63^e jour. Ce constat signifie que les deux milieux offrent les conditions nécessaires à la dégradation quasi complète de la DBO₅. De plus, il est intéressant de constater que la zéolite réussit à abattre la totalité de la charge organique d'entrée vers le 41^e jour tandis que le lit granitique y arrive vers le 125^e jour. Par ailleurs, après 125 jours, peu importe que l'on augmente le débit ou la charge organique d'entrée, les deux unités (granitique et zéolitique) maintiennent leurs bonnes performances.

3.3.3 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène a fait l'objet d'un suivi hebdomadaire. Les valeurs plus élevées obtenues en DCO que celles obtenues en DBO₅ sont essentiellement attribuable à l'oxydation plus agressive de la matière organique ou minérale oxydable qui compose l'eau usée synthétique. Les concentrations aux affluents oscillent entre 63 à 309 mg-O₂/L pour une moyenne de 167 mg-O₂/L et un écart type de 77 mg-O₂/L. Encore une fois, on observe des valeurs inférieures à la valeur de 333 mg-O₂/L présentée au Tableau 2.4 du chapitre 2 ce qui est attribuable aux mêmes raisons évoquées à la section précédente. Les valeurs du suivi analytique sont présentées au Tableau 3.8.

Tableau 3.8 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

| Jours d'opération | Débit (L/m²·d) | A (mg-O₂/L) | Z15 (mg-O₂/L) | Z25 (mg-O₂/L) | Z42 (mg-O₂/L) |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 29,1 | 138 | 56,5 | 33,0 | 12,0 |
| 12 | 1,79 | 245 | 75,5 | 44,5 | 43,0 |
| 19 | 14,8 | 69,0 | 33,0 | 28,0 | 24,5 |
| 41 | 24,8 | 63,0 | 40,5 | 35,0 | 30,5 |
| 48 | 25,1 | 129 | 39,5 | 35,5 | 26,5 |
| 63 | 18,7 | 255 | 47,0 | 55,0 | 29,0 |
| 77 | 63,5 | 309 | 69,5 | 36,0 | 61,0 |
| 90 | 115 | 152 | 35,0 | 23,5 | 30,0 |
| 125 | 83,5 | 177 | 21,0 | 28,0 | 14,0 |
| 153 | 128 | 182 | 21,5 | 12,5 | 31,5 |
| 166 | 60,9 | 125 | 13,0 | 11,0 | 15,0 |

À l'opposé du suivi de la DBO₅, et tel qu'attendu, les bactéries hétérotrophes présentes sur la clinoptilolite n'arrivent pas à oxyder entièrement la portion attribuable à la DCO. Cependant, on constate une amélioration de la dégradation vers le 125^e jour d'opération. En effet, malgré l'augmentation du débit surfacique journalier et/ou de la charge organique à l'affluent, les bactéries semblent plus performantes à oxyder la portion difficilement biodégradable de la matière organique. De plus, le délai de performance pourrait être attribuable à la colonisation de bactéries spécifiquement adaptées aux différentes substances organiques présentes dans l'eau usée.

En ce qui concerne la cinétique réactionnelle, les réactions de dégradation des premières semaines d'essais (construction de la biomasse) semblent être en accord avec les résultats obtenus durant la même période pour la DBO₅ (Tableau 3.9).

Tableau 3.9 Gradient d'enlèvement de la DCO

| Jours d'opération | Débit (L/m²·d) | Gradient d'enlèvement ((mg-O₂/L) / cm·d) |
|--------------------------|--------------------------------------|--|
| 0 | 29,1 | 0,603 |
| 12 | 1,79 | 0,601 |
| 19 | 14,8 | 3,10 |
| 41 | 24,8 | 2,67 |
| 48 | 25,1 | 2,05 |

Tout comme la DBO₅, on observe que les gradients d'enlèvement en DCO par centimètre du lit zéolitique s'accroissent dans les 19 premiers jours (courbes 1,79 et 29,1 L/(m²·d)) pour ensuite diminuer. Les conditions favorables au développement des bactéries hétérotrophes (oxygène dissous suffisant, grande surface spécifique du média, température aux environs de 20°C) sont présentes dès les premières semaines. Par contre, ces gradients sont moins prononcés que ceux de la DBO₅. Les bactéries hétérotrophes privilégient la portion facilement assimilable versus celle difficilement biodégradable, ce qui se traduit par des taux d'enlèvement par cm de plus en plus faibles en fonction de la profondeur. La Figure 3.15 présente l'enlèvement de la DCO selon la profondeur du lit zéolitique.

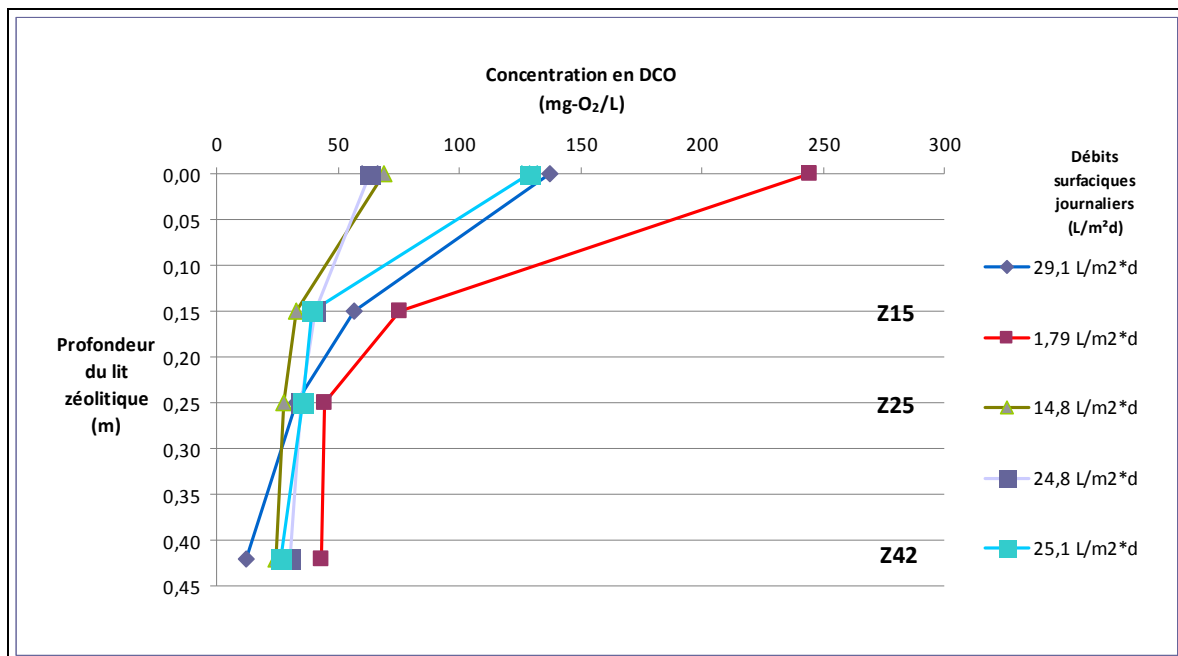


Figure 3.15 Enlèvement de la DCO selon la profondeur du lit zéolotique

3.3.4 Abatement de la DCO

Toujours dans l'optique de vérifier la contribution spécifique de la clinoptilolite dans un système secondaire de traitement des eaux usées, il est pertinent de comparer les gains d'abattement en DCO sur la zéolite versus le média granitique (Tableau 3.10). Même après 173 jours d'activités, les gains obtenus de la zéolite sur le granite ne sont toujours pas constants dans le temps. Toutefois, certaines tendances peuvent être dégagées. D'abord, il y a effectivement un gain d'abattement en DCO sur la clinoptilolite (Tableau 3.10). Tout comme le traitement de la DBO_5 , le gain d'abattement de la DCO représente la différence des abattements aux prises Z15 et T15 (Abattement à Z15 - Abattement à T15 = gain d'abattement). Ces gains, excluant la valeur initiale, se situent sur une plage de 0 à 36,0 % avec une valeur moyenne de 12,3 % et un écart-type de 10,4 %. Par la suite, il existe moins de disparités entre les valeurs d'abattement à la prise Z15 par rapport aux valeurs d'abattement à la prise T15. En effet, la moyenne d'abattement pour l'unité pilote zéolotique est de 76,5 % avec un écart-type de 13,4 % en comparaison avec une moyenne de 64,2 % et un écart-type de 20,7 % pour l'unité pilote granitique.

Tableau 3.10 Abattement de la DCO aux prises T15 et Z15

| Jours d'opération | Débit (L/m ² ·d) | A (mg-O ₂ /L) | Abattement T15 (%) | Abattement Z15 (%) | Gain (%) |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 0 | 29,1 | 138 | 70,9 | 58,9 | -12,0 |
| 5 | 29,1 | 166 | 53,9 | 76,2 | 22,3 |
| 12 | 1,79 | 245 | 60,5 | 69,1 | 8,6 |
| 26 | 24,5 | 93,0 | 33,9 | 69,9 | 36,0 |
| 34 | 51,5 | 197 | 87,3 | 88,8 | 1,50 |
| 41 | 24,8 | 63,0 | 12,7 | 35,7 | 23,0 |
| 48 | 25,1 | 129 | 67,1 | 69,4 | 2,30 |
| 63 | 18,7 | 255 | 71,0 | 81,6 | 10,6 |
| 77 | 63,5 | 309 | 69,4 | 77,5 | 8,10 |
| 90 | 115 | 152 | 58,4 | 76,9 | 18,5 |
| 118 | 42,7 | 93,0 | 53,8 | 77,4 | 23,7 |
| 125 | 83,5 | 177 | 88,1 | 88,1 | 0 |
| 132 | 32,3 | 138 | 81,9 | 84,8 | 2,90 |
| 153 | 128 | 182 | 81,8 | 88,2 | 6,30 |
| 166 | 60,9 | 125 | 82,7 | 89,6 | 6,80 |
| 173 | 60,4 | 102 | 60,3 | 74,0 | 13,7 |

Les gains de la clinoptilolite sont atténués lorsque le système subit une augmentation de la concentration en DCO à l'affluent et/ou du débit. En effet, au 12^e jour, on enregistre une augmentation importante de la charge à l'entrée du système se traduisant par un gain plus prononcé. De plus, au 77^e jour ainsi qu'au 90^e jour, on observe une augmentation du débit surfacique journalier se traduisant aussi par des gains. À la suite de ces variations, les gains s'atténuent graduellement jusqu'aux prochaines augmentations de ces paramètres.

3.3.5 Rapport DCO / DBO₅

Le rapport DCO / DBO₅ est un bon indicateur de la biodégradabilité de l'ensemble de la matière organique contenu dans un échantillon d'eau usée. La demande chimique en oxygène est habituellement bien supérieure à la demande biochimique en oxygène à 5 jours. La relation entre ces deux paramètres pour une eau usée nord-américaine typique est la suivante:

$$DCO \approx 2,5 DBO_{5\text{carbonée}} \quad (3.2)$$

Le terme DBO₅ employé sur l'ensemble de cette étude se veut représentatif de la partie carbonée de la DBO₅ utilisé dans cette dernière équation. Le Tableau 3.11 regroupe les ratios DCO / DBO₅ obtenus à l'affluent selon les jours d'opération des unités pilotes. La moyenne du ratio pour l'eau usée synthétique est de 2,6 avec un écart type de 0,7. Ce résultat se veut en accord avec l'Équation 3.3.

Tableau 3.11 Rapport de la DCO / DBO₅ à l'affluent

| Jours d'opération | 0 | 5 | 12 | 19 | 26 | 34 | 41 | 48 | 63 | 118 | 125 | 132 | 153 |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ratio DCO/DBO ₅ | 1,5 | 2,6 | 2,7 | 1,3 | 3,9 | 2,3 | 3,1 | 2,5 | 3,4 | 2,5 | 3,0 | 2,3 | 2,2 |

3.4 Suivi de la température

Les températures relevées à l'affluent des unités pilotes tout au long de la campagne expérimentale sont illustrées à la Figure 3.16. Les valeurs de température se situent entre 10 et 20°C avec une moyenne de 14,2°C et un écart type de 2,8°C. Rappelons que les unités pilotes ont été entreposées à l'intérieur d'un bâtiment à environnement contrôlé. Malgré cet

avantage, ce bâtiment étant peu isolé, la température extérieure a contribué à la variation de la température intérieure et de celles des réservoirs d'entreposage d'eaux usées synthétiques. Durant la période hivernale, les températures ont ainsi diminuée pour se positionner dans une plage moyenne allant de 10 à 14°C. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux températures généralement observées à l'effluent d'un système de traitement primaire des eaux usées (fosse septique). En effet, les eaux usées provenant des activités domestiques (résidence) ainsi que l'activité bactériologique dans la fosse septique, avec un temps de séjour moyen de 24 à 72 heures, contribuent à maintenir des températures d'environ 10°C (MDDEP, 2012) à l'affluent d'un système de traitement secondaire.

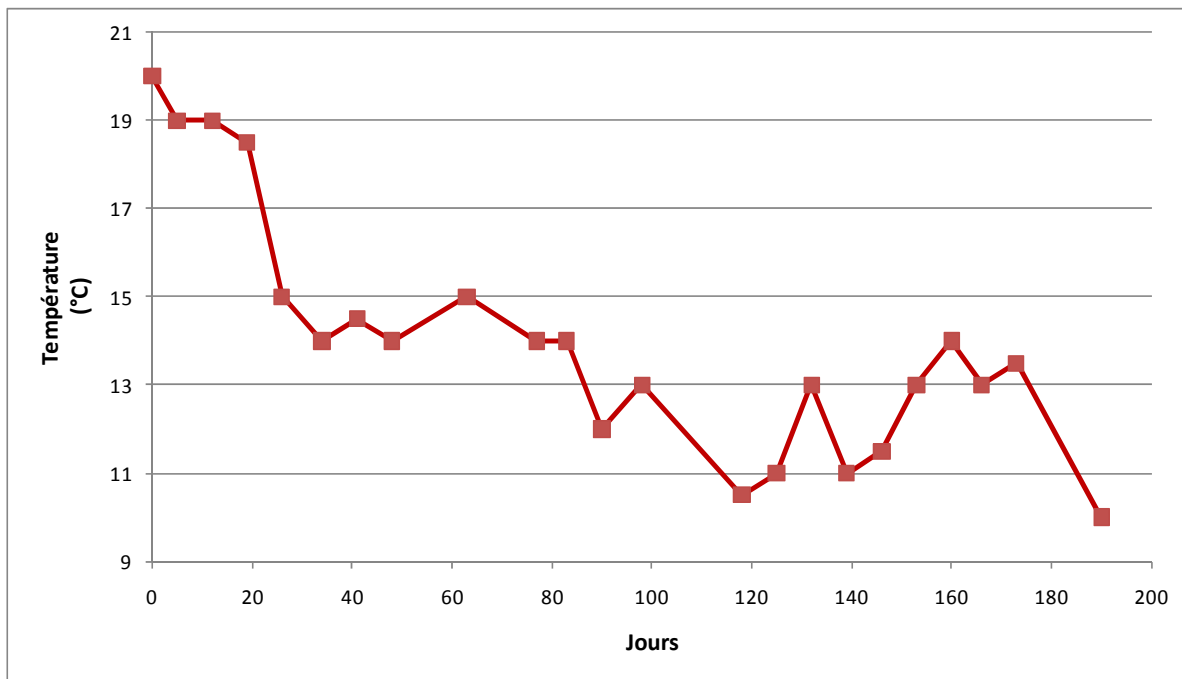


Figure 3.16 Évolution de la température à l'affluent

Selon les valeurs retrouvées au Tableau 3.10, la dégradation de la matière organique ne semble pas avoir été influencée significativement par les variations enregistrées de température au cours de la campagne d'échantillonnages. En ce qui concerne l'impact des fluctuations de la température sur les rendements en nitrification, on constate une diminution de l'activité des bactéries nitrifiantes sur la zéolite lorsque les températures diminuent. En

effet, la Figure 3.2 de la section 3.1.1 met en évidence le ralentissement de la nitrification à partir de la courbe de $115 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ correspondant à 90 jours d'activités sur le lit, soit le début de la période hivernale (mi-décembre). De plus, le Tableau 3.2 met aussi en évidence ce ralentissement de la nitrification pour cette période par les faibles valeurs de gradients d'enlèvement de l'azote ammoniacal. Par ailleurs, cette tendance s'observe également sur le média granitique. En effet, on retrouve aux Figures 3.6 et 3.9 des pertes de rendement en nitrification à partir du 90^e jour. Par contre, il est également possible que l'augmentation du débit surfacique journalier ait joué un rôle sur ces diminutions de rendements. Aucune conclusion ferme ne peut ainsi être tirée quant aux impacts respectifs et distinctifs de la température et du débit surfacique journalier.

Par ailleurs, on note un léger gain en température sur la zéolite au fur et à mesure que l'eau usée percole le milieu en fonction de la profondeur de celui-ci. L'évolution des températures aux prises Z15, Z42 et à l'effluent du lit zéolitique (E42) est présentée à la Figure 3.17.

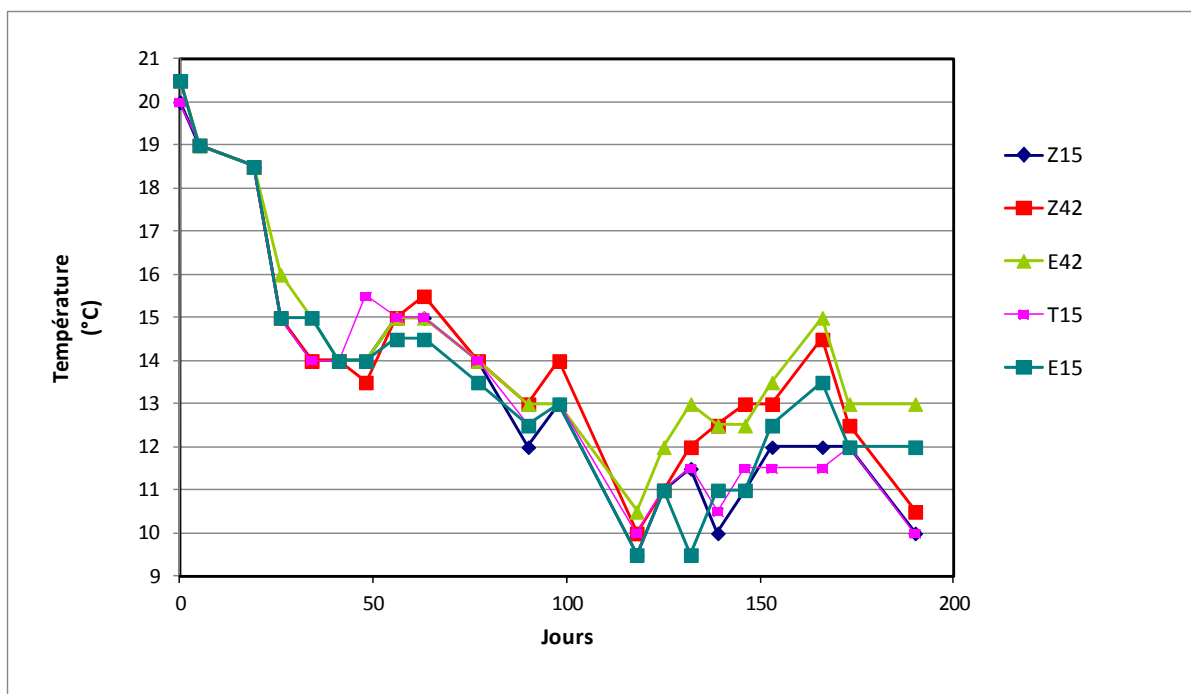


Figure 3.17 Évolution de la température selon la profondeur du lit

Il est important de souligner que les échantillons d'eau recueillis aux prises Z15 et Z42 sont le résultat d'une percolation libre tandis que les échantillons à l'effluent ont subi un temps de séjour imputable à la zone immergée dans la partie basse de chacune des unités pilotes. De façon générale, on note des hausses de température suivant la profondeur du lit zéolitique, particulièrement marquée à partir du début du mois de décembre (80 jours d'opération). Malgré un coefficient de perméabilité de 10^{-1} à 10^{-2} cm/s propre à un milieu granulaire moyen à grossier, on note une légère augmentation de température entre les prises Z15 et Z42. Un temps de contact approximatif d'environ 30 secondes avec le milieu filtrant permet à l'eau de gagner environ $0,9^{\circ}\text{C}$. De plus, on peut supposer que l'augmentation du biofilm fixé sur le média filtrant au cours de la campagne pourrait contribuer à diminuer le coefficient de perméabilité, à augmenter le temps de séjour de l'eau et conséquemment à hausser la température. Par ailleurs, en ce qui a trait au gain entre la prise Z42 et l'effluent (E42) du système, il est important de considérer la zone submergée. Avec un volume $0,075\text{ m}^3$, le temps de séjour de l'eau avant de rejoindre l'effluent du système est tributaire du débit surfacique journalier. On observe un gain moyen de $0,7^{\circ}\text{C}$ entre les prises Z42 et E42. Cependant, on pourrait supposer qu'un tel système en conditions réelles de terrain pourrait obtenir des gains plus prononcés grâce à l'isolation naturelle des sols et l'augmentation de la température avec la profondeur du milieu naturel.

La comparaison entre les températures aux effluents E15 et E42 démontrent également bien les gains obtenus dû à l'augmentation de la quantité (profondeur) de clinoptilolite. En effet, la prise E15 représente une goutte ayant percolée sur 15 cm de zéolite et 55 cm de granite tandis que E42 représente 42 cm de zéolite et 28 cm de granite. La Figure 3.17 montre la température plus élevée en E42 qu'en E15.

Finalement, le Figure 3.19 montre l'évolution des températures aux prises Z15 et T15 afin de déterminer s'il existe une différence entre l'unité granitique témoin et l'unité zéolitique à 15 centimètres de profondeur. Il n'existe aucun écart significatif entre les températures de ces deux matériaux. D'après les Figures 3.15 et 3.17, on aurait dû s'attendre à des températures plus élevés pour l'unité contenant la clinoptilolite que celle contenant le granite en

considérant des gains d'abattement de la DBO_5 et de la DCO pour la clinoptilolite. En effet l'augmentation de l'activité bactérienne devrait se traduire par une augmentation de la température. Toutefois, vue la faible épaisseur de matériau (15 cm), cette augmentation n'est possiblement pas perceptible.

3.5 Dénitrification

La partie basse des unités (10 derniers centimètres) a été aménagée afin de favoriser la dénitrification biologique. Cette zone complètement submergée était prévue pour éliminer l'oxygène dissous résiduel et ainsi favoriser l'installation d'un environnement anoxie. Cependant, les volumes d'eau recueillis au bas des unités ont été mélangés aux autres volumes des parties basses étant donné que les unités n'étaient pas complètement étanches l'une par rapport à l'autre. De ce fait, l'interprétation des processus de dénitrification n'a pas été possible.

Par ailleurs, par le traitement de données indirectes (prise d'échantillonnage Z42), il est possible de tirer des conclusions sur le processus de dénitrification. D'abord, l'absence de DBO_5 après seulement 19 jours d'activité à la prise Z42 ne favorise pas le développement de la dénitrification hétérotrophe. Rappelons que le phénomène nécessite une source de matière organique pour s'accomplir. Par ailleurs, selon le Tableau 3.12, le rapport $DCO/N-NO_3^-$ oscille entre 0,20 et 1,75.

Tableau 3.12 Rapport de la DCO / NO₃⁻ à la prise Z42

| Jours d'opération | Rapport DCO / N-NO₃⁻ (nitrate par dosage directe) | Rapport DCO / N-NO₃⁻ (nitrate via alcalinité) |
|--------------------------|--|--|
| 0 | 0,20 | 0,50 |
| 12 | 1,75 | 1,72 |
| 41 | 0,92 | 1,73 |
| 83 | 0,67 | 0,85 |
| 132 | 0,46 | 0,45 |
| 146 | 1,07 | 1,07 |

Tel que discuté au premier chapitre, il est possible de dénitrifier faiblement avec un ratio de 1,0. Cependant, le processus est beaucoup plus efficace lorsque les ratios sont plus importants. Finalement, la température oscillant entre 10 et 20°C aurait dû permettre une dénitrification efficace.

En résumé, afin de conclure sur la fraction dénitrifiée, il est essentiel de connaître la teneur en oxygène dissous de cette partie submergée. De plus, un suivi de l'azote Kjeldhal aurait permis d'analyser avec plus de précision le cycle de l'azote dans le système.

3.6 Synthèse

D'un point de vue général, le filtre zéolitique est plus performant que celui granitique en ce qui à trait à l'abattement de l'azote ammoniacal et de la matière organique. Par contre, afin de conclure définitivement sur les performances observées, il est important de préciser quelques limitations qui auraient pu influencer les résultats obtenus.

D'abord, le système d'alimentation en eau usée synthétique a subi des épisodes de colmatage au cours de la campagne expérimentale. Ces difficultés ont eu pour conséquence que le volume d'eau distribuée n'a pas toujours été égal sur chacune des unités pilotes. Il est

cependant difficile de quantifier ces écarts étant donné la fréquence d'ajustement des débits qui s'est effectué de façon bi-hebdomadaire.

Les cloisons séparatrices non étanches discutées à la section 3.5 ont probablement conduit à des sources d'erreurs. En plus des difficultés d'interprétation des processus de dénitrification, les données de température obtenues aux prises E15 et E42 sont difficilement interprétables étant donné les volumes d'eaux mélangées. Par contre, l'ensemble des résultats obtenus aux prises A, T15, Z15, Z28 et Z42 n'ont pas été influencés par cette problématique.

Par ailleurs, la variation de température tout au long de l'étude (due aux contraintes d'espace de travail) vient influencer les conclusions obtenues sur les gains d'abattement d'azote ammoniacal et de matière organique obtenus par le média zéolitique. Il aurait été pertinent de maintenir une température constante afin de tirer des conclusions fermes sur les phénomènes de fixation et de nitrification mis en jeu.

Malgré ces sources d'incertitude, le procédé offre des perspectives intéressantes pour le marché du traitement secondaire décentralisé. À l'heure actuelle, aucun fournisseur d'équipements de traitement des eaux usées certifiés au Québec n'est qualifié pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal. Les volumes de zéolite ainsi que les débits utilisés dans cette étude montrent l'aspect compétitif d'un tel procédé. D'un point de vue économique, un mètre cube de clinoptilolite est disponible à un coût voisinant 230\$ US. L'utilisation d'un caisson en béton ou en polyéthylène haute densité (PEHD) de volume semblable à celui des concurrents serait privilégiée.

CONCLUSION

Les activités anthropiques conduisent inévitablement à des rejets dont, entre autres, des charges excessives d'azote ammoniacal dans les milieux récepteurs. En effet, les effluents de stations d'épuration municipales sont les premiers responsables des ces apports dans l'environnement. De plus, les basses températures hivernales ne favorisent pas les procédés d'abattement de l'azote ammoniacal par les processus de nitrification/dénitrification biologique.

L'objectif principal de ce travail de recherche consistait à tester une nouvelle configuration d'un système de traitement secondaire avancé décentralisé afin d'abattre l'azote ammoniacal d'une eau usée synthétique domestique. Pour ce faire, une résine échangeuse d'ion naturelle, la clinoptilolite, a été intégrée dans la construction de quatre unités pilotes ayant comme base de conception celle d'un lit granulaire percolateur. Un lit contenant un média granitique (inerte) a servi de référence – témoin – dans le cadre de l'étude. La phase d'essais de ce travail de recherche (opération des filtres) s'est déroulée sur une période de six mois. Le suivi des paramètres tels la DBO₅, la DCO, les MES, les nitrites et nitrates, l'azote ammoniacal, l'alcalinité, le pH, la température et l'oxygène dissous a été nécessaire afin de qualifier et interpréter les phénomènes en cause, soit la nitrification biologique et l'échange cationique entre l'ammonium et la clinoptilolite. Le débit surfacique journalier a fait l'objet de variations au cours de la campagne expérimentale (1,80 à 128 L/(m²·d)) tandis que les charges à l'affluent en DBO₅ et en azote ammoniacal étaient représentatives de celles typiques domestiques à la sortie d'un système de traitement primaire résidentiel. La température du système s'est maintenue à une moyenne de 14,2°C avec des fluctuations entre 10 et 20°C.

Dans un premier temps, concernant la détermination de la cinétique d'adsorption/nitrification sur un filtre zéolitique percolateur versus un filtre granitique percolateur (unité témoin), les résultats du projet suggèrent que les variations du débit surfacique journalier appliqué sur les

filtres zéolitiques influencent les phénomènes de nitrification et de fixation de l'azote ammoniacal sur la zéolite. Trois processus (nitrification, adsorption et fraction passante) ont été mis en évidence durant l'expérimentation. En effet, pour des débits de 15 à 52 L/(m²·d), le filtre assure la nitrification selon un pourcentage moyen de 63 % de la charge à l'affluent. Par la suite, pour des débits de 42 à 114 L/(m²·d), la fixation prend le relais sur la nitrification pour une moyenne de 49 % de la charge d'entrée et finalement lorsque le débit surfacique journalier est supérieur à 100 L/(m²·d), le filtre laisse passer davantage d'azote ammoniacal qu'il nitrifie ou bien qu'il adsorbe. Par ailleurs, concernant la cinétique d'enlèvement de l'azote ammoniacal selon l'épaisseur de média zéolitique, on observe de meilleures performances sur les 15 premiers centimètres du filtre. En effet, à l'intérieur de cette plage, après 90 jours d'activité, le lit percolateur offre des performances d'abattement de l'azote ammoniacal allant de 78 à 94 %. Par la suite, de Z15 à Z42 (couche sous-jacente), le gradient d'azote ammoniacal plus faible entre le milieu zéolitique et l'eau usée synthétique contribue à une diminution des rendements avec des enlèvements variant de 14 à 29 %. Par contre, lorsque les rendements diminuent de l'affluent à Z15, les concentrations plus élevées d'azote ammoniacal passantes sont davantage interceptées sur la portion allant de Z15 à Z42. Par ailleurs, pour les 15 premiers centimètres, la nitrification sur la zéolite est plus importante que sur le granite particulièrement entre le 50^e et le 80^e jour et à la suite du 125^e jour. Ces périodes correspondent à un abattement complet de la matière organique sur ces 15 premiers centimètres. Dans cette perspective, il serait pertinent d'étudier le comportement d'un filtre composé de plusieurs unités de faible épaisseur de clinoptilolite.

Finalement, le filtre zéolitique répond particulièrement bien aux exigences du traitement secondaire avancé concernant la DBO₅ après six mois d'opération. En effet, on observe un abattement complet de la DBO₅ après 19 jours d'activité à Z42 et un abattement complet après 118 jours à Z15 sachant que la norme à atteindre à l'effluent d'un traitement secondaire avancé est de 15 mg-O₂/L. Par ailleurs, il serait intéressant de suivre les coliformes fécaux et les MES tout au long d'une éventuelle campagne expérimentale afin de pouvoir statuer définitivement sur la classe de performance de ce type de traitement. De plus, étant donné l'incapacité de conclure sur le processus de dénitrification, il serait approprié d'étudier en

détail cet aspect lors d'éventuels travaux sur ce type de système et de suivre la teneur en oxygène dissous à l'effluent ainsi que la concentration d'azote Kjeldhal aux différents points d'échantillonnage.

Une deuxième phase au projet est actuellement en élaboration afin de rendre le système davantage passif en éliminant l'ajout d'alcalinité, en optimisant la configuration des épaisseurs de clinoptilolite (environ 15 cm) et en tirant avantage du processus de dénitrification. Finalement, il serait intéressant de tester le système en conditions réelles de terrain (véritable eau usée issue d'une fosse septique) avec une variation naturelle de la température.

ANNEXE I

VALEUR AIGÛE FINALE À L'EFFLUENT DE L'AZOTE AMMONIACAL TOTAL

Tableau-A I-I Concentration d'azote ammoniacal selon le pH et la période de l'année
Tirée de MDDEP (2011)

| pH | Concentration d'azote ammoniacal total | |
|-----|--|-----------------------|
| | mg/L N | mg/L N |
| | 1 décembre au 31 mai | 1 juin au 30 novembre |
| 6,5 | 52 | 48 |
| 6,6 | 51 | 46 |
| 6,7 | 49 | 45 |
| 6,8 | 47 | 43 |
| 6,9 | 45 | 41 |
| 7,0 | 42 | 38 |
| 7,1 | 39 | 36 |
| 7,2 | 36 | 33 |
| 7,3 | 33 | 30 |
| 7,4 | 30 | 27 |
| 7,5 | 26 | 24 |
| 7,6 | 23 | 21 |
| 7,7 | 20 | 18 |
| 7,8 | 17 | 16 |
| 7,9 | 14 | 13 |
| 8,0 | 12 | 11 |
| 8,1 | 9,6 | 9,0 |
| 8,2 | 7,7 | 7,2 |
| 8,3 | 6,1 | 5,8 |
| 8,4 | 4,9 | 4,7 |
| 8,5 | 3,9 | 3,8 |
| 8,6 | 3,2 | 3,1 |
| 8,7 | 2,5 | 2,6 |
| 8,8 | 2,1 | 2,1 |
| 8,9 | 1,7 | 1,8 |
| 9,0 | 1,4 | 1,5 |

ANNEXE II

COURBE GRANULOMÉTRIQUE DE LA FINE ZÉOLITE

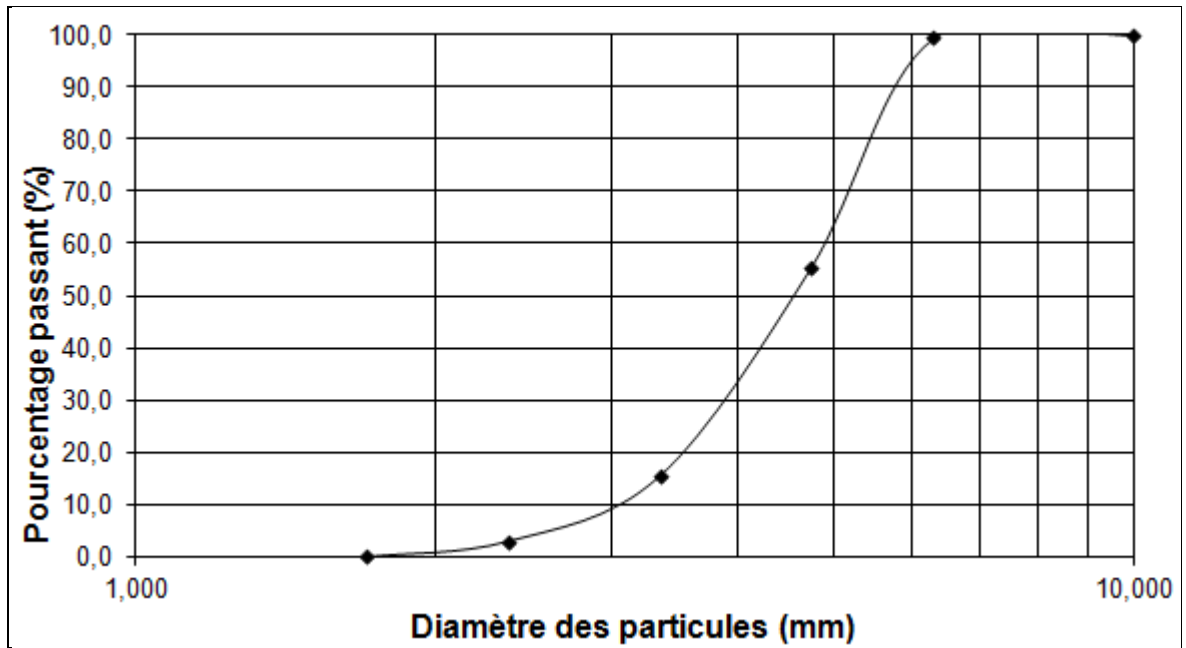


Figure-A II-I Granulométrie de la clinoptilolite « 2,38 et 4,78 mm »

ANNEXE III

COMPOSITION CHIMIQUE DE LA CLINOPTILOLITE

Tableau-A III-I Composition de la clinoptilolite

| Élément | Composition chimique (%) |
|------------------------------------|---------------------------------|
| SiO₂ | 67,4 |
| Al₂O₃ | 10,6 |
| K₂O | 4,19 |
| CaO | 2,23 |
| Fe₂O₃ | 1,70 |
| Na₂O | 0,59 |
| MgO | 0,45 |
| TiO₂ | 0,27 |
| P₂O₅ | 0,10 |
| MnO | < 0,01 |

ANNEXE IV

SUIVI MASSIQUE DE L'AMMONIUM

Tableau-A IV-I Évolution de la masse d'ammonium introduite par unité pilote

| Jours d'opération | Concentration N-NH ₄ ⁺ à l'affluent (mg-N-NH ₄ ⁺ /L) | Débit surfacique (L/(m ² ·d)) | Masse de N-NH ₄ ⁺ cumulée par pilote (g) |
|-------------------|--|---|--|
| 5 | 39,2 | 29,1 | 5,14 |
| 19 | 43,7 | 14,8 | 7,40 |
| 26 | 40,3 | 24,5 | 10,9 |
| 34 | 37,0 | 51,5 | 18,5 |
| 41 | 29,7 | 24,8 | 21,1 |
| 48 | 45,4 | 25,1 | 25,0 |
| 56 | 39,2 | 26,1 | 29,1 |
| 63 | 33,9 | 18,7 | 31,4 |
| 77 | 31,9 | 63,5 | 45,5 |
| 83 | 44,8 | 79,3 | 56,2 |
| 90 | 47,0 | 115 | 75,1 |
| 98 | 39,2 | 42,0 | 81,7 |
| 106 | 32,8 | 35,1 | 86,3 |
| 118 | 34,2 | 42,7 | 95,0 |
| 125 | 42,6 | 83,5 | 107 |
| 132 | 37,0 | 32,3 | 112 |
| 139 | 43,7 | 109 | 128 |
| 146 | 41,7 | 109 | 144 |
| 153 | 39,2 | 128 | 162 |
| 160 | 37,5 | 56,0 | 169 |
| 166 | 33,8 | 60,9 | 176 |
| 173 | 33,6 | 60,6 | 184 |
| 183 | 33,6 | 58,5 | 193 |

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- APHA, AWWA et WPCF. 1992. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18^e édition, éditée par Clescheri, L., Geenberg, A.E., et Trussell, R. R. American Public Health Association. Washington, USA.
- Albuquerque, A., J. Oliveira, S. Semitela et L. Amaral. 2009. « Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands ». *Bioresource Technology*, Vol. 100, p. 6269-6277.
- Anderson, W. M. 2001. « Surface microscopy of porous materials ». *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, p. 407-415.
- Auerbach, S.M., K.A. Carrado et P.K. Dutta. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York (USA): M. Dekker, 1184 p.
- Balmelle B., M. Nguyen, B. Capdeville, J.C. Cornier et A. Deguin. 1992. « Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification ». *Water science and technology*, Vol. 26, p. 1017-1025.
- Bachagha, T., F. Monette et A. Azzouz. 2011. « Effective and selective nitrate electroreduction into nitrogen trough synergistic parameter interactions ». *Electrochimica Acta*, Vol. 58, p. 276-284.
- Bernier, Benoît. 2001. Direction des politiques du secteur municipal-service de l'expertise technique en eau-ministère de l'environnement. *Guide pour l'étude des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées d'origine domestique* (Chapitre 3), 61 p.
- Borai, E.H., R. Harjula, L. Malinen et A. Paajanen 2009. « Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals ». *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, p. 416-422.
- Bracklow, U et Anja Drews. 2007. « Comparaison of nutrients degradation in small scale membrane bioreactors fed with synthetic/domestic wastewater ». *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, p. 620-626.
- Buondonno, A, E. Coppola, E. de Nicola et C. Collela. 2005. « Zeolitized tuffs in restorative pedotechnical activities : evidence of soil toxicity abatement against biota trough bio-test with sea urchin *Paracentrotus lividus* ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 158, Part B, p. 2057-2064.

- Caselles-Ossorio, A. et J. Garcia. 2006. « Performance of experimental horizontal subsurface flow constructed wetlands fed with dissolved of particulate organic matters ». *Water research*, Vol. 40, n°19, p. 3603-3611.
- Caputo, Domenico et Pepe Francesco. 2007. « Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites : a review ». *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 105, p. 222-231.
- Caputo, D. et B. Gennaro De. 2005. « Oxide based materials. New sources, novel phases, new applications ». *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 155, p. 129.
- Cerri, G et A. Langella. 2002. « Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in Northern Sardinia, Italy ». *Clays Clay Miner*, Vol. 50, p. 127-135.
- Chu, L et X. Zhang. 2006. « Treatment of domestic wastewater by using a microaerobic membrane reactor ». *Desalination*, Vol. 189, p. 181-192.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement. 2009. *Stratégie pancanadienne pour la gestion des effluents d'eaux usées municipales*. 17 p.
- Cooney, E.L., N.A. Booker et A.J. Priestley. 1996. « Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite ». *Water science and Technology*, Vol. 34, n°9, p. 17-24.
- Desjardins, Raymond. 1997. *Le traitement des eaux*. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal. 2^e édition, 304 p.
- Dytczak, M.A., K.L. Londry, J.A. Oleszkiewicz et H. Siegrist. 2007. « Ozonation reduces sludge production and improves denitrification ». *Water Research*, Vol. 41, p. 543-550.
- Edeline, F. 1993. *L'épuration biologique des eaux : théorie et technologie des réacteurs*. 4^e éd, Liège (Belgique), Éditions CEBEDOC, 303 p.
- Environnement Canada. 2003. *Procédés de traitement pour l'enlèvement de l'ammoniac des eaux usées municipales*. ISBN 0-662-88410-8.
- Farabegoli, G., A. Chiavola et E. Rolle. 2009. « The biological aerated filter (BAF) as alternative treatment for domestic sewage. Optimization of plant performance. » *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, p. 1126-1132.
- Gazette du Canada. 2010. *Autorisation temporaire visant l'ammoniac non ionisé*. Vol. 144, n° 12, Gouvernement du Canada, Ottawa, p. 531-534.

- Gee, S., Y. Peng, S. Wang, C. Lu, X. Cao et Y. Zhu. 2012. « Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process : The effects of carbon sources and COD/NO₃-N ». *Bioresource Technology*, Vol. 114, p. 137-143.
- Gerardi, Michael, H. 2002. *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*. John Wiley and Sons Inc., New-York, 193 p.
- Grady, W., G. Daigger et H. Lim. 1999. *Biological wastewater treatment*. Second ed. Marcel Decker, Basel, Switzerland. 1076p.
- Grasselly, D., G. Merlin, C. Sedilot, F. Vanel, G. Dufour et L. Rosso. 2005. « Denitrification of soilless tomato crops run-off water by horizontal subsurface constructed wetlands ». *Acta Horticult*, Vol. 691, n°1, p. 329-332.
- Hanaki K., C. Wantawin et S. Ohgaki. 1990. « Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. ». *Water research*, Vol. 24, p. 297-302.
- He, S.-B., G. Xue et H.-N. Kong. 2007. « The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load ». *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, p. 291-295.
- Healy, M.G. et M. Rodgers. 2011. « Quantification of biofilm build-up in filters when intermittently loaded with low-strength synthetic wastewater ». *Desalination*, Vol. 271, p. 105-110.
- Hyunseok Y., A. Kyu-Hong, L. Hyung-Jib, L. Kwang-Hwan, K. Youn-Jung et S. Kyung-Guen. 1998. « Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor ». *Water research*, Vol. 33, p. 145-154.
- Jorgensen, T.C. 2002. *Removal of ammonia from wastewater by ion exchange in the presence of organic compounds*. Department of chemical engineering. University of Caterbury.
- Karadag, D., Y. Koc, M. Turan et B. Armagan. 2006. « Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite ». *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136. p. 604-609.
- Koch, G. et H. Siegrist. 1997. « Denitrification with methanol in tertiary filtration ». *Water research*, Vol. 31, n°12, p. 3029-3038.
- Lavoie, I., I. Laurion, A. Warren et W.F. Vincent. 2007. *Les fleurs d'eau de cyanobactéries, revue de littérature*. INRS rapport n°916, xiii, 124 p.

- Lebedynets, M., M. Sprynskyy, A. Terzik et P. Kowalczyk. 2004. « Adsorption of ammonium ions onto neutral zeolite : Transcarpathian clinoptilolite ». *Adsorption Science and Technology*, Vol. 22, p. 731-741.
- Lekang, O-I et H. Kleppe. 2000. « Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media ». *Aquaculture engineering*, Vol. 21 p. 181-199.
- Potts, M. *The Ecology of Cyanobacteria. Their diversity in time and space*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- Martin, M.A. et M.A. De la Rubia. 2010. « Kinetic evaluation of the psychrophilic anaerobic digestion of synthetic domestic sewage using an upflow filter ». *Bioresource Technology*, Vol. 101, p. 131-137.
- McVeigh, R.J. 1999. «The enhancement of ammonium ion removal onto columns of clinoptilolite in the presence of nitrifying bacteria, PhD research dissertation». Department of chemical engineering, The Queens University of Belfast.
- Metcalf & Eddy, G. Tchobanoglous, F. Burton et H.D. Stensel. 2003. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. (4^e éd.). Singapore : McGraw-Hill. 1334 p.
- Milandinovic, N. et L.R. Weatherley. 2007. « Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column ». *Chemical engineering journal*, Vol. 135, p. 15-24.
- Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat. 2009. «Arrêté du 7 septembre 2009». *Journal officiel de la république française*, Texte 2 sur 97, 16 p.
- Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs. 2005. [en ligne] *Critères de qualité de l'eau de surface au Québec*. Consulté le 6 janvier 2011. www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/.
- Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs. 2012. [en ligne] Fiche de validation de performance des nouvelles technologies. Consulté le 6 janvier 2011. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/usees/fiches/>.
- Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs - Direction des politiques de l'eau - Service des eaux municipales. 2009. «*Guide d'interprétation et d'application-Règlement sur l'évacuation et le traitement des eaux usées des résidences isolées (Q-2, r.8)*». 174 pages.
- Misaelides, P. et F. Macasek. 1999. « Application of natural microporous materials in environmental technology ». *NATO Science Series*, Vol. E362, p. 253-270.

- Misaelides, P. 2011. «Application of natural zeolites in environmental remediation : A short review». *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 144, p.15-18.
- Moreira, José. 2011. Direction des infrastructures, Ministère des Affaires Municipales, de l'Occupation et du Territoire. *Rapport - Ouvrages de surverses et stations d'épuration - Évaluation de performance des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux pour l'année. 2010*. 40 p.
- Nordin, R.N. et L.W. Pommen (B.C.MOE). 1986. *Water Quality Criteria for Nitrogen (nitrate, nitrite and ammonia)* - Resource Quality Section, Water Management Branch, Ministry of Environment and Parks, Victoria, British Columbia, 11 p
- Oliver, R.L. et G.G. Ganf. 2000. Freshwater blooms, p. 149-194, dans B.A. Whitton et Sawyer, C. N., McCarty, P. L. & Parkin, G. F. 1994. *Chemistry for Environmental Engineering* (4^e éd.). New York : McGraw-Hill. 658 p.
- Okabe, S., T. Kindaichi et T. Ito. 2005. « Fate of ¹⁴C-labeled microbial products derived from nitrifying bacteria in autotrophic nitrifying biofilms ». *Applications environmental microbiology*, Vol. 71, p. 3987-3994.
- Persson, F., T. Wik, F. Sorensson et M. Hermansson. 2002. « Distribution and activity of ammonia oxidizing bacteria in a large full-scale trickling filter ». *Water Research*, Vol. 36, p. 1439-1448.
- Qiu, L., S. Zhang, G. Wang et M. Du. 2010. « Performance and nitrification properties of biological aerated filters with zeolite, ceramic particle and carbonate media ». *Bioresource Technology*, Vol. 101, p. 7245-7251.
- Rehakova, M., S. Cuvanova, M. Dzivak, J. Rimar et A. Gavalova. 2004. « Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type ». *Current opinion in solid state and materials science*, Vol. 8, p. 397-404.
- Société québécoise d'assainissement des eaux. 1996. *Étude de techniques de remplacement applicables à l'assainissement des eaux usées de petites agglomérations - Les épandages souterrains et les filtres intermittents dans les installations septiques communautaires*. Gouvernement du Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune.
- Songliu L., H. Hongying, S. Yingxue et Y. Jia. 2009. « Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands ». *Journal of environmental sciences*, Vol. 21, n°8, p. 1036-1043.

- Sprynskyy, M., M. Lebebynets, A. P. Terzyk, P. Kowalczyk, J. Namiesnik et B. Buszewski. 2005. « Ammonium sorption from aqueous solutions by natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions ». *Journal of colloid and interface Science*. Vol. 284, p. 408-415.
- Stefanakis, A.I., C.S. Akratos, G.D. Gikas et V.A. Tsihrintzis. 2009. « Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite) ». *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 124, p. 131-143.
- Richardson W., E. Strauss, L. Bartsch et E. Monroe. 2004. « Denitrification in the upper Mississippi River : rates, controls and contribution to nitrate flux ». *Aquatic Science*, Vol. 61, p. 1102-1112.
- Tomazovic, B., T. Ceranic et G. Sijarik. 1996. « The properties of the NH₄ - clinoptilolite Part 2 ». *Elsevier Science inc.* 4 p.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2009. *Draft 2009 update aquatic life ambient water quality criteria for ammonia-freshwater*. Office of Water, Office of Science and Technology.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2006. *National Recommended Water Quality Criteria*. Office of Water, Office of Science and Technology.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 1993. *Nitrogen Control*. Manuel EPA/625/R-93/010, Washington (D.C.).
- Van Buuren, J.C.L., A. Abusam, G. Lettinga et G. Zeeman. 1999. « Primary effluent filtration in small-scale installations ». *Water Science and Technology*, Vol. 39, n°5, p. 195-202.
- Wang, S. et Y. Peng. 2010. « Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment ». *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156, p.11-24.
- Watanabe, Y. et H. Yamada. 2005. « Hydrothermal modification of natural zeolites to improve uptake of ammonium ions ». *Journal of chemical technology and biotechnology*, Vol. 80, p. 376-380.
- Wen, D.H. et Y.S. Ho. 2006. « Mechanism of the adsorption of ammonium ions from aqueous solution by a Chinese natural zeolite ». *Separation science and technology*, Vol. 41, p. 3485-3498.
- Wiesmann, K. 1994. « Biological nitrogen removal from wastewater ». *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, Vol. 51 p. 113-154.

- Woinarski, A.Z., G.W. Stevens et I. Snape. 2006. « A natural zeolite permeable reactive barrier to treat heavy-metal contaminated waters in Antarctica : kinetic and fixed-bed studies ». *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 84, n°2, p. 109-116.
- Woods, N. 1997. *The removal of ammonia from industrial wastewater*. Department of chemical engineering. The Queen's University of Belfast.
- Zabukovec L., M. Siljeg, I. Arcon et A. Meden. 2006. « Sorption of Cr^{3+} on clinoptilolite tuff : A structural investigation ». *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 96, p. 275-284.
- Zaho H. et G. F. Vance. 2008. « Use of zeolites for treating natural gas co-produced waters in Wyoming, USA ». *Desalination*, Vol. 228, p. 263-276.
- Zhao Y et Q. Yue. 2009. « Research on sludge-fly ash ceramic particles (SFCP) for synthetic and municipal wastewater treatment in biological aerated filter (BAF) ». *Bioresource Technology*, Vol. 100, p. 4955-4962.