Université du Québec

Institut national de la recherche scientifique

Eau, Terre et Environnement

TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES EAUX USÉES HAUTEMENT RICHES EN MATIÈRES NUTRITIVES PROVENANT D'ABATTOIR DE PORCS DANS UN RÉACTEUR BIOLOGIQUE SÉQUENTIEL

Par

Youssef Filali Meknassi

Thèse présentée pour l'obtention

du grade de de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Dr Yves COMEAU, École Polytechnique de Montréal

Dr Jean-François BLAIS, INRS-ETE

Dr Rao Y. SURAMPALLI, U.S. EPA

Dr Subba K. NARASIAH, Université de Sherbrooke

Dr Kripa SINGH, Université du Nouveau Brunswick

Dr Rajeshwar D. TYAGI, INRS-ETE

Thèse soutenue le 7 février 2003

© droits réservés de Youssef Filali Meknassi 2003

Président du jury et Codirecteur de recherche Examinateur interne Examinateur interne Examinateur externe

Examinateur externe

Directeur de recherche



REMERCIEMENTS

À mon directeur de recherche Dr R.D Tyagi, toute ma reconnaissance pour le temps qu'il a consacré à mon encadrement, à la conception et la réalisation de ma thèse. Pour ses conseils judicieux à l'égard de la réalisation des travaux de laboratoire et principalement pour son aide et ses remarques sensées qu'il a apporté lors de la discussion et l'interprétation des résultats.

Je remercie sincèrement mon co-directeur, le professeur Y. Comeau de l'École Polytechnique de Montréal pour les commentaires et les conseils que j'ai beaucoup appréciés tout au long de mon projet de recherche. Son expertise et sa coopération ont été un atout inestimable.

Je désire également exprimer mes remerciements au professeurs J.F. Blais pour avoir accepté d'être mon correcteur interne et pour tous ses précieux conseils, sa participation et son aide.

Je désire aussi exprimer mes remerciements au professeur A. Tessier, pour lequel j'ai beaucoup d'admiration, pour avoir accepté de me diriger lors de mon mini-projet. Je remercie également son agent de recherche L. Rancourt pour son aide et son amitié.

Au personnel de laboratoire de l'INRS-Eau pour leur support et leur amitié et avec qui j'ai pu retrouver une ambiance familiale. Je remercie particulièrement P. Fournier, S. Prémont et M.G. Bordeleau pour leur aide au laboratoire. Mes remerciements aussi au personnel du Centre de la documentation, C. Paquin et J.D Bourgaut, et à S. Dussault pour m'avoir supporté lors de mon passage à l'INRS-Eau.

À la sympathique, serviable et toujours souriante, L. Raymond, je lui souhaite tout mon courage et un retour rapide à l'INRS.

Je remercie mes amis et collègues S. Barnabé, S. Yan, F. Ben Rebah et A. Yezza ainsi que tous les stagiaires que j'ai encadrés pour leur aide au laboratoire et sur le terrain, en particulier à A. Giguère et à C. Alfaro pour leur soutien et leurs encouragements, et à M. Auriol pour ses sacrifices et également pour son aide et ses encouragements. Je voudrais pareillement remercier, Dr. K. Gernaey et R. Fugère pour leur aide lors de mon passage à l'École Polytechnique de Montréal.

Finalement, à ma petite et grande famille, mon support le plus précieux, un modèle, pour moi, de courage et de réussite.

AVANT-PROPOS

Plusieurs articles ont été publiés par l'auteur :

Au cours de cette thèse

Articles Publiés ou acceptés

1- Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D., et Surampalli R.Y., 2003. Treatment of slaughter house wastewater in a Sequencing Batch Reactor: Simulation vs Experimental studies. Accepté pour publication à Env. Tech.

Articles Soumis

2- Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D., Comeau Y. et Surampalli R.Y., 2003. Approach for novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor: ASM2d modeling and verification. Soumis à Env. Tech.

3- Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Comeau Y. et Surampalli R.Y., 2003. Phosphorus coprecipitation in biological treatment of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor. Soumis à Process Biochem.

4- Filali-Meknassi Y., Tyagi R. D., Tremblay A. et Surampalli R.Y., 2002. Carbon Nitrogen and Phosphorus removal from highly loaded wastewaters in a Sequencing Batch Reactor: Comparative performance. Proceedings of the International Water Association (IWA) Conference on Water and Wastewater Perspectives of Developing Countries (WAPDEC), New Delhi, Dec 11-13, 2002. Soumis à Wat. Sci. Technol.

Chapitres Publiés ou Acceptés

5- Filali-Meknassi Y. et Tyagi R.D., 2002. Novel strategy for simultaneous CNP removal in activated sludge process: An overview. Res. Adv. Wat. Res. (2): 45-63.

v

6- Yan S., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. et Surampalli R.Y., 2002. Recent advances in wastewater treatment in sequencing batch reactor. Book chapter of Advances in Water and Wastewater Treatment. Accepted to be published by the American Society of Civil Engineers.

Hors thèse

Articles Publiés ou acceptés

7- Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. et Narasiah S.K., 2000. "Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration". Process Biochem. 36, (3), 263-273.

Articles Soumis

8- Ben Rebah F., Filali-Meknassi Y., Yezza A., Tyagi R.D. et Surampalli R.Y., 2002. Wastewater treatment as an approach for the recovery of value added products. Proceedings of the International Water Association (IWA) Conference on Water and Wastewater Perspectives of Developing Countries (WAPDEC), New Delhi, Dec 11-13, 2002. Soumis à Wat. Sci. Technol.

Chapitres Publiés ou Acceptés

9- Ben Rebah F., Yan S., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. et Surampalli R.Y., 2002. Bacterial production of bioplastics. Book chapter of Advances in Water and Wastewater Treatment. Accepted to be published by the American Society of Civil Engineers.

Rapports

10- Filali-Meknassi Y. et Blais J.F., 2000. Validation technologique du procédé de traitement des eaux de la compagnie Liquid ASSet Corporation, Rapport scientifique / INRS-Eau ; no AR-569.

11- Filali-Meknassi Y. et Tessier A., 2000. Mesure de la diffusion des ions à travers des gels de polycrylamide, Rapport scientifique / INRS-Eau.

L'auteur a également parti cipé à plusieurs conférences :

Au cours de cette thèse

1- Filali-Meknassi Y., Tyagi R. D., Tremblay A. et Surampalli R.Y., 2002. Carbon Nitrogen and Phosphorus removal from highly loaded wastewaters in a Sequencing Batch Reactor: Comparative performance. Proceedings of the International Water Association (IWA) Conference on Water and Wastewater Perspectives of Developing Countries (WAPDEC), New Delhi, Dec 11-13, 2002.

2- Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D. et Y. Comeau., 2001. Simulation du traitement des eaux d'abattoirs en RBS en utilisant le modèle ASM2d.. 17e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE)., St-Foy (Qc) Canada.

3- Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D. et Y. Comeau., 2001. Traitement des eaux d'abattoirs : nouvelle approche pour un meilleur rendement en enlèvement du CNP. La Fondation des Gouverneurs 12 sept 2001, St-Hyacinthe (Qc) Canada.

4- Filali-Meknassi Y. et Tyagi RD, 2000. "Traitement biologique des eaux usées hautement riches en matières nutritives dans un réacteur biologique séquentiel. 16e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), Ottawa, (Ontario) Canada.

Hors thèse

5- Ben Rebah F., Filali-Meknassi Y., Yezza A., Tyagi R.D. et Surampalli R.Y., 2002. Wastewater treatment as an approach for the recovery of value added products. Proceedings of the International Water Association (IWA) Conference on Water and Wastewater Perspectives of Developing Countries (WAPDEC), New Delhi, Dec 11-13, 2002.

6- Filali-Meknassi Y., Ben Rebah F., Yezza A., Tyagi R.D. et Surampalli R.Y., 2002. Traitement des eaux usées combiné à la production des produits à valeur ajoutée. 18e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), Monréal, (Québec) Canada.

7-Vidyarthi S., Filali-Meknassi Y., Barnabe S., Tyagi R.D. et Valero J.R., 2001. Is Bacillus thuringiensis capable of utilizing more nutrients from the wastewater sludge? 17e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), St-Foy (Qc) Canada.

8- Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. et Narasiah S.K., 1999. "Biolixiviation des métaux lourds combinée à la stabilisation des boues de stations d'épuration municipales-Effet de l'aération. 15e Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), Sherbrooke (Qc) Canada.

9- Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. et Narasiah S.K., 1998. "Biolixiviation des métaux lourds combinée à la stabilisation des boues de stations d'épuration municipales. 66e Congrès de l'Association canadienne-française pour l'avancement des sciences (ACFAS).

RÉSUMÉ

L'épuration des eaux usées industrielles hautement chargées en nutriments, telles que les eaux usées du secteur agro-alimentaire, représente une problématique complexe et d'actualité. En effet, la plupart des stations d'épuration ont été conçues uniquement pour l'élimination du carbone, des matières en suspension et une partie des matières dissoutes. Par contre, l'azote et le phosphore sont simplement minéralisés et rejetés dans la nature. Dans bien des cas, ce traitement partiel n'est pas suffisant pour maintenir un équilibre biologique satisfaisant au sein du milieu récepteur. De nos jours, les procédés biologiques semblent être les plus compétitifs et les mieux adaptés au traitement combiné du carbone, de l'azote et du phosphore, présents dans les eaux usées industrielles. Ce traitement permet en plus de valoriser les boues.

Les eaux usées d'abattoirs de porcs contiennent une contamination importante en CNP (5000 mg DCO/L, 360 mg NH_4^+ -N/L et 82 mg P/L) qu'on ne peut évacuer dans l'environnment sans un traitement efficace préalable. L'objectif principal de cette recherche a été de calibrer le modèle ASM2d pour modéliser l'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore (CNP) des eaux usées d'abattoirs de porcs à l'aide d'un réacteur biologique séquentiel (RBS).

En traitement d'eau usée, l'objectif d'optimiser les procédés de traitement est d'obtenir un enlèvement efficace d'un polluant spécifique à moindre coût. Ainsi, nous avons d'abord déterminé le cycle optimal de traitement en RBS pour un enlèvement simultané en CNP. Afin de limiter le nombre d'expériences, des simulations ont été effectuées à l'aide du modèle ASM2d et du logiciel GPS-X[®]. Un cycle à deux alimentations successives, avec un TRH de 48H et un TRS de 20 jours, a été retenu (phase 1). Par ailleurs, les simulations ont montré qu'un ajout d'acétate était nécessaire pour compléter la dénitrification de l'effluent (phase 2). L'ajout de sels métalliques était également requis pour réduire le niveau de P à l'effluent (phase 3). Le cycle a ensuite été testé en laboratoire, et nous avons ainsi vérifié les prédictions du modèle ASM2d.

Un procédé de nitrification/dénitrification a donc été utilisé pour enlever l'azote. Dans un premier temps, l'eau usée a été utilisée comme source interne en carbone (phase 1) pour réduire les coûts reliés à l'ajout de l'acétate, lors de la dénitrification. Dans un second temps, l'acétate de

sodium a été utilisé comme source externe en carbone pour compléter la dénitrification de l'effluent (phase 2). Le procédé mis en place a permis d'atteindre un enlèvement simultané en matière organique (96%) et en azote (96%). Le modèle ASM2d a été calibré à l'aide du logiciel GPS-X[®] suite à l'étude expérimentale en laboratoire.

Enfin, l'effet de la co-précipitation chimique du P par ajout de chlorure ferrique (FeCl₃) sur l'enlèvement biologique du CNP a été évalué. Le système en phase 1 (sans ajout de FeCl₃) permettait un enlèvement en P de 84% alors que la co-précipitation chimique (phase 3) procurait un enlèvement supplémentaire en phosphore de 12% (11 mg P/L en phosphore total), pour une concentration de 3 mg P/L à l'effluent.

Des études expérimentales pour la calibration et la validation du modèle ASM2d ont été aussi menées en RBS. L'étude a montré que le modèle ASM2d avec l'ajustement de sept paramètres cinétiques (μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_h , μ_{PAO} and b_{PAO}) a permis de prédire le comportement de la boue activée en RBS et a fournit des profiles d'enlèvement du phosphore, NH₄-N, NO_X-N et de la DCO comparables à ceux obtenus en expériences. Cependant, durant les phases aérées, un relargage de phosphore a été noté, alors que ce phénomène n'a pas été observé expérimentalement.

Х

ABSTRACT

The increasingly stricter nitrogen and phosphorus limits on wastewater discharges requires improved performance of activated sludge processes. This has stimulated studies on both the understanding and modeling of the behaviour of activated sludge process and on developing and improving the biological nutrient removal process configurations. The activated sludge technology is dominating in biological nitrogen removal from wastewater. With its intrinsic flexibility the modern sequencing Batch Reactor (SBR) enjoys a gradually widening application, and is subject to extensive research to better comprehend and exploit the advantages it offers. The perplexing abundance of possible design choices in the SBR makes it an important task to develop a unified design basis in comparison with conventional activated sludge nitrogen removal plants, which are more complicated.

In this study, SBR was used to treat a swine slaughterhouse wastewater, strongly loaded in carbon, nitrogen and phosphorus (CNP). This slaughterhouse wastewater contains an average COD concentration of 5000 mg/L, ammonium of 360 mg N/L and phosphorus of 82 mg P/L. The principal objective of this thesis was to calibrate the ASM2d model and model the CNP removal from swine slaughterhouse wastewater using an SBR.

The aim of this thesis was firstly to find the best cycles for simultaneous CNP removal from slaughterhouse wastewater in an SBR using GPS- $X^{\textcircled{R}}$ software and ASM2d model. Simulations with different aeration strategies, residence time, sludge age and feed strategies were carried out to determine the best system performance. The simulation results showed that two equal feed system with 48h HRT and 20d SRT gave the best performance. Simulation also showed that addition of acetate was necessary to complete the denitrification process. The addition of metal salts was also necessary to reduce the level of P to meet the standards.

Thus, in the second part of this study experimental tests were conducted and the influent wastewater was used as internal carbon source and the sodium acetate as an external one to complete the denitrification (phase 2) and achieve the simultaneous organic matter (96%) and nitrogen removal (96%). The simulated results were verified with experimental results obtained

xi

from laboratory SBR and the calibration of the model was carried out. The study showed that the model provides a powerful tool to reduce the experimental expenditure and time to find the optimum strategy. However the experimental P effluent concentration remained high as predicted by the simulations.

Therefore the third objective was to reduce the effluent P concentration through a coprecipitation with ferric chloride (FeCl₃) dosing (phase 3). Additional phosphorus removal was obtained and the co-precipitation allowed us to have an orthophosphates (o-PO₄) concentration below 1 mg P/L in the effluent. Indeed, without FeCl₃ addition (phase 1), the total P concentration was reduced from 85 ± 12 mg P/L to 14 ± 2 mg P/L (84% removal), whereas after the addition of FeCl₃, additional 11 mg P/L was removed bringing the effluent P concentration to 3 mg P/L (as total P).

Experimental studies for the calibration and validation of ASM2d model were also carried out using laboratory SBR. The study showed that ASM2d model with the adjustment of seven kinetic parameters (μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_h , μ_{PAO} and b_{PAO}) was capable of predicting the behaviour of a laboratory SBR activated sludge and provided the profile of nutrients (Phosphorus, NH₄-N, NO_X-N and COD) removal. However, during simulations aerobic phase. A release of phosphorus was observed. Nevertheless it was not observed experimentally.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
AVANT-PROPOS	v
RÉSUMÉ	ix
ABSTRACT	xi
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES FIGURES	xxi
NOMENCLATURE	xxiv
INTRODUCTION	1

PARTIE I

Chapitre I : Synthèse.

1.1. L'in	ndustrie d'abattage animal	_ 7
1.1.1.	Impact économique	_ 7
1.1.2.	Impact sur le milieu	_ 7
1.1.3.	Normes et exigences	11
1.1.4.	Techniques conventionnelles d'assainissement des rejets liquides des abattoirs	13
1.2. Le	métabolisme microbien	31
1.2.1.	Transformation biologique de la matière organique	31
1.2.2.	Nitrification/dénitrification	33
1.2.3.	L'enlèvement du phosphore	38
1.3. Les	modèles mathématiques	67
1.3.1.	Les différents modèles ASMs	67
1.3.2.	Modélisation de l'enlèvement chimique du phosphore	83

Chapitre II : Hypothèse de recherche, objectifs spécifiques et méthodologie.

.

2.1.	Objectifs du travail	
~ ~		
22	Matériel et méthodologie	96

PARTIE II

Chapitre III : Traitement d'eaux usées d'abattoirs en RBS : simulation v/s études expérimentales.

résumé _	·	10
ABSTRACT		10
INTRODUC	TION	10
3.1. Ma	terials and Methods	10
3.1.1.	GPS-X [®] Software:	10
3.1.2.	ASM2d	10
3.1.3.	Methods	10
3.1.4.	The cycle	11
3.2. Re	sults and discussions	11
3.2.1.	Optimal sequence	11
3.2.2.	The selected cycle	11
3.2.3.	Sensitivity Analysis	11
3.2.4.	Fine Tuning of the cycle	11
3.3. Ma	terials and Methods	11
3.3.1.	Wastewater	11
3.3.2.	Experimental	11
3.4. Co	mparison of experimental and simulated results.	11
3.5. Co	nclusions	11
References_	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	12

Chapitre IV : Nouvelle approche de nitrification/dénitrification en RBS : calibration de l'ASM2d.

RESUME	137
ABSTRACT	138
INTRODUCTION	139
4.1. Material and methods	141
4.1.1. Wastewater	141
4.1.2. Sequencing batch reactor (SBR) operation	141
4.1.3. Analytical	142
4.1.4. GPS-X [®] Software:	145
4.1.5. ASM2d	145
4.2. Results and discussions	147
4.2.1. Experimental Results	147
4.2.2. Simulations Results	153
4.3. Futher outlook	157
4.4. Conclusions	158
References	163
Chapitre V : Co-précipitation du phosphore combiné à un traitement biologique	en RBS.
RESUME	183
ABSTRACT	184
INTRODUCTION	185
5.1. Material and methods.	189
5.1.1. Wastewater	189
5.1.2. Sequencing batch reactor (SBR) operation	189
5.1.3. Analytical	190
5.2. Experimental Results	191

5.3. E	Discussion	193
5.3.1.	Alkalinity removal	
5.3.2.	Phosphorus removal	194
5.3.3.	Sludge production	195
5.3.4.	Effect of FeCl ₃ dosing on nitrogen removal	196
5.3.5.	Simulations Results	196
5.4. C	Conclusions.	198
References	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	202

PARTIE III

Chapitre VI : Conclusion générale.

Recommandations pratiques	217
Conclusion et recommandations	219
Références	221

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I

Chapitre I : Synthèse

Tableau 1 Massé	Affluent / Effluent des eaux usées provenant des six abattoirs répertoriés p et Masse (2000), au Québec et en Ontario.	oar 10
Tableau 2	Normes ou exigences de rejets (tiré de MEQ, 1999a).	12
Tableau 3 d'une	Éfficacité d'enlèvement du phosphore en fonction des rapports Al/P et Fe/P lo pré-précipitation.	ors 54
Tableau 4 d'une	Éfficacité d'enlèvement du phosphore en fonction des rapports Al/P et Fe/P lo co-précipitation.	ors 57
Tableau 5	Équations d'équilibre pour des interactions du PO4 sur des surfaces α -FeOOH (65
Tableau 6	Quelques différences entre les modèles ASMs.	81
Tableau 7 interve	Comparaison entre les différents modèles ASMs, au niveau des compos enant lors du traitement.	sés 81
Tableau 8	Relations d'équilibres telles qu'elles ont été présentées par Luedecke et al. (1989).	89
Chapitre I	I : Hypothèse de recherche, objectifs spécifiques et méthodologie.	
Tableau 1	Caractéristiques de l'eau usée échantillonnée.	97
	PARTIE II	
Chapitre expérimen	III : Traitement d'eaux usées d'abattoirs en RBS : simulation v/s étud tales.	les
Table 1	Characteristics of wastewater - analytical results 12	24
Table 2	Influent Fractionation12	24
Table 3 tests.	Configuration of the cycles N2, N3, N4, N6, N7 N8 and N9 in hour – Simulation 125	ns
Table 4 ammo	Simulated reactor effluent concentration of soluble COD (scod), phosphorus (sp nia (snh) and nitrates/nitrites (sno) in cycles 12	2), 26

Table 5 ammo	Effect of simulated SRT and HRT on soluble COD (scod), phosphorus (sp), nia (snh) and nitrates/nitrites (sno) for the N3 SBR cycle effluent126		
Table 6 Simula	Non-equal influent volume of the two feeds (cycles N10, N11, N12 and N13) – ations tests 127		
Table 7	Sequence of the N6c cycle – Simulations results 127		
Table 8	Comparison of experimental and simulated results. 128		
Chapitre I l'ASM2d.	V: Nouvelle approche de nitrification/dénitrification en RBS: calibration de		
Table 1 during	Average values of the main parameters in the influent and effluent wastewater the SBR cycle 168		
Table 2	Influent Fractionation 168		
Table 3	Calibrated kinetic parameters compared to the typical values of ASM2d 169		
Table 4 nitrate	Simulated reactor effluent concentration of soluble COD (scod), ammonia (snh) and s/nitrites (sno) in cycles 169		
Table 5	Configuration of different additional cycles –Simulations tests 169		
Table 6 ammor	Simulated reactor effluent concentration of soluble COD (scod), phosphorus (sp), nia (snh) and nitrates/nitrites (sno) in cycles 170		
Chapitre V : Co-précipitation du phosphore combiné à un traitement biologique en RBS.			
Table 1	Phosphorus chemical removal treatment reported in the literature 205		
Table 2 during	Average values of the main parameters in the influent and effluent wastewater the SBR cycle on the steady state 206		
Table 3	Average removal of soluble metals in the effluent slaughterhouse wastewater. $_206$		
Table 4	Calibrated kinetic parameters compared to the typical values of ASM2d. 207		
Table 5 N6c).	Comparison of experimental and simulated results - With addition of FeCl_3 (cycle 207		

PARTIE III

Chapitre VI : Conclusion générale.

Tableau 1Résumé des résultats obtenus par simulations et par experimentations à l'effluent.221

 Tableau 2
 Constantes cinétiques calibrées comparées au valeurs typiques du modèle ASM2d et à celles proposées par d'autres auteurs.
 222



LISTE DES FIGURES

PARTIE I

Chapitre I : Synthèse

Figure 1	Lac eutrophié 1		
Figure 2	Procédé de traitement par boues activées conventionnelles ou en aération prolongée. 20		
Figure 3	Schématisation des cinq phases du Réacteur Biologique Séquentiel 26		
Figure 4 1999).	Les flux de la DCO dans le modèle ASM1 et dans le modèle ASM3 (Gujer et al., 79		
Chapitre II	l : Hypothèse de recherche, objectifs spécifiques et méthodologie.		
Figure 1	Montage expérimental du RBS en laboratoire 98		
	PARTIE II		
Chapitre III : Traitement d'eaux usées d'abattoirs en RBS : simulation vs études expérimentales.			
Figure 1	SBR configuration system on GPS-X [®] software. 128		
Figure 2	N0 Cycle 129		
Figure 3 concen	Evolution of ammonia nitrogen (snh), nitrates + nitrites (sno) and phosphorus (sp) trations in cycle N0 – Simulations results 129		
Figure 4	N2 Cycle 130		
Figure 5 during	Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) the N2 cycle – Simulations results 130		
Figure 6 during	Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) the N8 cycle – Simulations results 131		
Figure 7 during	Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) the N6 cycle – Simulations results 132		
Figure 8	N6b Cycle 133		

Figure 9 Effect of simulated acetate addition on nitrate + nitrite (sno) for the N6b SBR cycle effluent.______133

Chapitre IV : Nouvelle approche de nitrification/dénitrification en RBS : calibration de l'ASM2d.

Figure 1	SBR laboratory system 17	0
Figure 2	N6 Cycle (phase 1) 17	2
Figure 3	N6b Cycle (phase 2) 17	2
Figure 4 during	Mixed liquor SS and VSS (A), SVI (B) and Influent and effluent SS (C) variation, 17	n 3
Figure 5 during	COD _{total} (A), TKN (B), ammonia nitrogen (C) and nitrate+nitrite (D) variation, SBR operation.	n 4
Figure 6 (D) du	Evolution of COD _{sol} (A), alkalinity (B), ammonia nitrogen (C) and nitrate+nitrit uring a cycle 17	е 5
Figure 7	Evolution of the ORP during two successive cycles 17	6
Figure 8	Evolution of the ORP (A), the temperature and pH (B) during a cycle 17	7
Figure 9	Detection of 'Nitrate knee'' during denitrification phase (after 2 nd fill) 17	8
Figure 10 (A), a	Experimentally measured profile and theoretically predicted profile of COD _s lkalinity (B), ammonia nitrogen (C) and nitrate+nitrite (D) during a cycle 17	ol 9
Figure 11 M	N6d Cycle – Three feeds 18	0
Figure 121	N6e Cycle – Four feeds 18	0
Chapitre V	V : Co-précipitation du phosphore combiné à un traitement biologique en RBS.	
Figure 1	SBR laboratory system 20	8
Figure 2	N6 Cycle – Phase 1 (without FeCl ₃ addition) 20	9
Figure 3	N6c Cycle – Phase 3(With FeCl ₃ addition) 20	9
Figure 4	Mol phosphorus removal vs. mol Fe or mol Al added 21	0
Figure 5	Mixed liquor SS/VSS data during operation SBR 21	0
Figure 6 phosp	Evolution of COD (A), ammonia nitrogen (B), nitrate+nitrite (C) and solubl horus (D) during the cycle 21	le 1

Figure 7 Experimentally measured profile and theoretically predicted profile of CODsol (A), ammonia nitrogen (B), nitrate+nitrite (C) and soluble phosphorus (D) during a cycle.__ 212

NOMENCLATURE

AFR: Anaerobic filter reactor.

AS: Activated sludge

ASM: Activated sludge model.

ATU: Allythiourea.

AUR: Ammonia utilization rate.

b_{AUT}: Decay rate of X_{AUT}.

BNR: Biological nutrient removal.

BOD: Biological oxygn demand.

CFS: Continuous flow system.

CN: Carbon, nitrogen.

CNP: Carbon, nitrogen, phosphorus.

COD_{sol}: Soluble chemical oxygen demand.

COD_{tot}: Total chemical oxygen demand.

DO: Dissolved oxygen.

GC: Gaz chromatograph.

HRT: Hydraulic retention time.

IAWQ: International Association Water Quality.

IWA: International Water Association.

K_h: Hydrolysis rate constant.

K_{NH4}: Saturation coefficient for ammonia (substrate).

K₀₂: Saturation coefficient for oxygen.

MLSS: Mixed liquor suspended solids.

MLVSS: Mixed liquor volatile suspended solids.

NH₄⁺: Ammonia nitrogen.

NO_x: NO₂ and NO₃.

NUR: Nitrate utilization rate.

ORP: Oxydo-reduction potentiel.

OUR: Oxygen utilization rate.

PAO: Phosphate accumulating organism.

P_t: Total phosphorus.

S_A: Fermentation products.

SBR: Sequencing batch reactor.

scod: Soluble COD.

Scodeff: Soluble COD in the effluent.

S_F: Readily biodegradable organic substrate.

S_I: Soluble inert COD.

snd: Soluble biodegradable organic nitrogen. snh: Ammonia nitrogen.

S_{NH4}: Ammonium plus ammonia nitrogen.

snheff: Ammonium nitrogen in the effluent.

sni: Soluble inert organic nitrogen.

sno: Nitrates + nitrites nitrogen.

S_{NO3}: Nitrate plus nitrite nitrogen. snoeff: Nitrates + nitrites nitrogen in the effluent. S_{NOx}: Nitrate plus nitrite nitrogen. S₀₂: Dissolved oxygen. spd: Soluble biodegradable phosphorus. sph: Soluble phosphorus (ortho-P) spi: Soluble inert phosphorus. SRT: Sludge retention time. SS: Suspended solids. SVI: Sludge volume index. TKN: Total Kjeldahl nitrogen. VFA: Volatile Fatty acids. VSS: Volatile suspended solids. X_{AUT}: Autotrophic organisms. X_{COD}: Particulate COD. X_{GLY:} Stored glycogen. X_H: Heterotrophic organisms. X_I: Inert particulate COD. xnd: Particulate biodegradable organic nitrogen.

xni: Particulate inert organic nitrogen.

 X_{PAO} : Phosphorus-accumulating organisms, PAO. xpd: Particulate biodegradable phosphorus. X_{PHA} : Organic storage products of PAO. xpi: Particulate inert phosphorus. X_{PP} : Stored poly-phosphate of PAO. X_{S} : Slowly biodegradable organic substrate. η_{NO3} : Anoxic hydrolysis reduction factor. μ_{AUT} : Maximum growth rate of X_{AUT} .



INTRODUCTION

La plupart des stations d'épuration des eaux usées sont conçues pour éliminer les matières en suspension et une partie des matières dissoutes. La plupart de ces stations n'éliminent que peu d'azote et de phosphore. En effet, les stations d'épuration n'ont été conçues principalement que pour l'élimination du carbone, l'azote et le phosphore sont minéralisés et rejetés dans la nature. Dans bien des cas, ce traitement partiel n'est pas suffisant pour maintenir un équilibre biologique satisfaisant au sein du milieu récepteur.

Les procédés d'épuration biologique de nitrification et de dénitrification sont les mieux adaptés pour éliminer l'azote des effluents. En effet, les procédés physico-chimiques qui comprennent essentiellement la chloration, l'électrodialyse, les résines échangeuses d'ions et le stripage de

l'ammoniac, ne sont guère applicables en traitement des eaux industrielles en raison soit de leurs faibles rendements, soit de leurs coûts prohibitifs. La réduction des apports phosphorés des eaux usées est en général considérée comme le facteur clé de la lutte contre l'eutrophisation des rivières et des lacs. Il s'avère, en effet, que l'élimination de l'azote est insuffisante et ne constitue pas toujours un facteur limitant dans la mesure où certaines algues (*Cyanobactéries*) sont capables de fixer l'azote atmosphérique.



Figure 1 Lac eutrophié

Ces algues obtiennent l'énergie métabolique par la photosynthèse et utilisent le CO_2 comme source de carbone (Schlegel, 1993). Par ailleurs, les pays les plus industrialisés interdisent les décharges de nitrates en concentration élevée. Selon des études de la U.S. Geological Survey, les nitrates posent un sérieux problème et nécessitent une intervention nationale. Aux États-Unis, les autorités locales de chaque État régularisent la concentration en nitrates dans l'eau usée. La concentration acceptée dans le territoire national est de 10 mg/L de NO₃+ NO₂ (U.S.EPA, 1987).

1

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les procédés biologiques sont les plus compétitifs et les mieux adaptés au traitement combiné du carbone, de l'azote et du phosphore, présents dans les eaux usées. Ce traitement permet en plus de valoriser les boues, dont les teneurs en phosphore peuvent atteindre des valeurs trois fois supérieures à celles des boues issues d'une station classique.

En 1995, au Québec, 62% des entreprises de taille moyenne (50-249 employés) étaient en possession d'un système d'assainissement (dont les travaux étaient terminés ou en cours de réalisation), 65% des entreprises en réseau et 54% des entreprises hors réseau avaient un système d'assainissement. L'avancement des travaux d'assainissement des petites entreprises, qui représentent à elles seules 70% des entreprises au Québec, est nettement plus faible, les travaux étant terminés ou en cours dans seulement 45% des cas. L'assainissement a toutefois progressé plus vite pour les industries en réseau, ce qui s'explique par le fait que les travaux y sont en général moins onéreux que pour les industries hors réseau; en effet, les industries en réseau ne doivent installer que des systèmes de prétraitement (MEQ 1999b).

En 1977, le Ministère de l'Environnement du Québec (MEQ) a décidé de promouvoir les réacteurs biologiques séquentiels (RBS, autrefois appelés, systèmes d'aération prolongée à décharge contrôlée) pour le traitement des eaux usées d'industrie bioalimentaire de petite et de moyenne tailles dont les abattoirs. Depuis 1979, le MEQ a autorisé la construction de plusieurs de ces systèmes, mais dès lors seulement vingt-huit RBS ont été installés dans l'industrie agroalimentaire québécoise. De ce nombre, deux RBS ont été remplacés par d'autres traitements et trois usines ont fermé. En 1996, vingt-trois RBS étaient encore en opération (MEQ, 1996)

Le RBS est une solution très intéressante pour les petites et les moyennes entreprises d'abattage. C'est un système de traitement simple qui ne sollicite pas de décanteur primaire, seul un bon dégrillage est nécessaire. Il s'agit d'un procédé en cuvée "batch"; ainsi, au lieu de faire circuler la boue activée vers un décanteur secondaire, on arrête l'aération et la décantation se fait sans mouvement ni perturbation, dans le même bassin. Donc, un pompage et des canalisations pour recycler la boue ne sont pas requis, ce qui réduit énormément le coût du procédé. Ensuite, dépendamment des conditions d'opération et grâce au contrôle de l'aération (durée, fréquence, intensité), on peut créer des périodes anoxies, anaérobies et aérobies qui permettent de nitrifier, dénitrifier l'effluent et si besoin de réaliser une déphosphatation biologique. Le RBS semble

2

INTRODUCTION

pouvoir assurer un traitement efficace avec un enlèvement simultané du carbone, de l'azote et du phosphore. Donc lorsque ce traitement est bien exploité, il permet d'atteindre les exigences et les normes du Ministère de l'Environnement. Malheureusement, la plupart des industriels ne tirent pas pleinement profit de ce système pourtant très attrayant en comparaison aux autres systèmes de traitement des eaux usées (Carucci,1994, cité par Tremblay 2001).

L'objectif global de cette recherche est de réduire une contamination importante en carbone, en phosphore et en azote des eaux usées d'abattoirs par un procédé biologique à l'aide d'un réacteur séquentiel. La thèse est constituée d'une revue de littérature, qui démontre les problématiques générale et spécifique à l'origine des études réalisées; les objectifs de la thèse puis la méthodologie suivie au laboratoire conclueront cette première partie. Dans la deuxième partie, nous présenterons les articles publiés dans le cadre de cette recherche. Enfin, la troisième partie sera consacrée à la synthèse et aux recommandations.

4

PARTIE I

CHAPITRE I : Revue de la littérature

CHAPITRE 1 - REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1. L'industrie d'abattage animal

1.1.1. Impact économique

L'industrie de l'abattage animal et de la transformation des viandes fait partie du secteur aliments et boissons de l'industrie bioalimentaire du Québec. Elle est considérée comme l'un des plus importants sous-secteurs de cette industrie. Sous l'aspect des échanges commerciaux, l'industrie de la viande bovine, au Québec, dépend des importations provenant des provinces de l'ouest ou des États-Unis, tandis qu'elle est un exportateur net de la viande porcine. Le Québec est le premier producteur de la viande porcine au Canada. En 2001, il a produit 38 218 000 têtes de porc, soit 30% de la production canadienne (Statistique Canada, 2002).

Au chapitre des recettes monétaires, le Québec représente 32% de l'industrie porcine canadienne, 27% de l'industrie avicole, 7.5% de l'industrie bovine et 12% de l'industrie ovine (1996). A titre de comparaison, l'ensemble de l'industrie animale du Québec génère des recettes de 32% supérieure à celles de l'industrie laitière québécoise qui, elle, représente 37% du marché canadien (MEQ 1999a).

Selon Statistique Canada (2002), les productions annuelles de porcs de l'ensemble du Canada et de la province du Québec sont en croissance. En effet, de 1985 à 2001, la production annuelle de porc a augmenté d'environ 22% au Canada et d'environ 20% au Québec.

À la fin de 1995, le Service de l'assainissement des eaux du Ministère de l'Environnement du Québec avait recensé 155 abattoirs où l'on retrouvait 4 385 employés au Québec.

1.1.2. Impact sur le milieu

Les activités d'un abattoir peuvent provoquer la contamination des eaux souterraines (Sangodoyin et Agbawhe, 1992), et l'eutrophisation des rivières et des cours d'eau (Quinn et Farlane, 1989), par ses rejets liquides, lorsque cet abattoir ne dispose d'aucun traitement ou que son traitement des eaux usées est inefficace ou inadéquat. La principale problématique, en terme

7

de charge organique engendrée par l'abattage, se situe donc au niveau de la pollution de l'eau, car ce médium est le véhicule des rejets de l'abattage (sang, déchets et eaux de lavage).

Source de pollution

La pollution causée par les abattoirs québécois varie en fonction de divers facteurs tels l'espèce animale abattue, la taille de l'établissement, le genre d'équipement utilisé, le degré d'automatisation, les mesures préventives préconisées, le niveau de récupération et de recyclage des sous-produits (MEQ, 1999a; Massé et Masse, 2000).

Les abattoirs consomment une importante quantité d'eau et donc produisent de larges volumes d'eau usée. En effet, en 1995, l'ensemble de l'industrie québécoise de l'abattage (bovins, porcs et volailles) utilisait plus de 5 millions de mètres cubes d'eau par année et la charge polluante des eaux usées engendrées par cette activité était d'environ 8 000 tonnes de demande en oxygène (DBO₅), soit l'équivalent d'une pollution annuelle causée par près de 400 000 personnes au Québec (MEQ, 1999a), plus de 1 million aux Pays-Bas (Sayed, 1987) et 3 millions en France (Festino et Aubart, 1986). L'eau usée d'abattoirs contient des concentrations élevées en solides en suspension (MES), incluant des graisses, des cheveux, de la chair, du fumier, des sables, et de la nourriture non digérée (Bull et al., 1982; Massé et Masse, 2000). Elle est réputée biodégradable et compatible avec les systèmes d'épuration municipaux. Cependant, l'utilisation des produits chimiques (Annexe A - Tableau 1) dans les procédés d'abattage peut influencer ou même perturber le traitement des eaux usées.

Les eaux usées d'abattoirs sont chargées en matières organiques (DBO₅), en matières en suspension (MES), en graisses animales et en azote. Leur nature physique a été étudiée par Sayed et al. (1987), qui ont montré que 40-50% de la DCO de l'effluent tamisé (mailles de 1 mm) étaient constitués par des grosses particules insolubles et lentement biodégradables, et le reste par des colloïdes et de la matière soluble. Ce qui varie considérablement des eaux usées domestiques, dans lesquelles la DCO est présente principalement sous forme de colloïdes (Johns, 1995). L'eau usée provenant d'abattoirs est également différente de celle provenant des usines d'équarrissage (Metzner et Temper, 1990; Cooper et Russell, 1988; Johns, 1995). En effet, les eaux usées des industries d'équarrissage de la viande comprennent des concentrations élevées en

8
DBO et en azote, en grande partie sous forme ammoniacale, mais de faibles concentrations en phosphore, contrairement aux eaux usées d'abattoirs (Frose et Krayser, 1985; Johns, 1995).

La plupart des données sur la qualité des eaux usées d'abattoirs viennent d'Europe (Bull et al., 1982; Sachon 1982 et 1986; Sayed, 1987; Tritt et Schuchardt, 1992), d'Australie (Johns, 1995), et des USA (Camin, 1970), par ailleurs peu d'informations existent au Canada, concernant la qualité et le traitement des eaux usées d'abattoirs (Massé et Masse, 2000).

Évaluation des rejets

Afin d'évaluer les charges de pollution générées par les activités d'abattage, 34 caractérisations d'abattoirs québécois ont été répertoriées par le Ministère de l'Environnement du Québec en 1996 (Décréon et Bergevin, 1997). Prenons le cas de l'abattage de porcs, il a été relevé qu'en moyenne 122 m³ d'eau est consommée pour un abattage journalier de 1 830 têtes de porcs, soit 149 581 kg de porcs abattus (MEQ, 1999a). De plus, avant traitement des eaux usées, les concentrations moyennes suivantes ont été mesurées, respectivement en mg/L et en kg/tonne de production : 2142 et 3.1 de DBO₅; 3969 et 5.0 de DCO_{tot}; 967 et 1.3 de MES; 418 et 0.5 de H&G_{tot}; 344 et 0.40 de NTK; 33 et 0.04 de P_{tot} (MEQ, 1999a). Plusieurs ratios des paramètres analysés sont utiles pour l'évaluation des caractéristiques de l'effluent d'abattoirs. Le Ministère de l'Environnement (1999a) a répertorié les moyennes de ces ratios; concernant l'industrie du porc, nous pouvons noter les valeurs moyennées suivantes : DBO₅/DCO de 0.53; DBO₅/NTK de 18.1; DBO₅/P_{tot} de 61.5; DBO₅/MES de 2.5; DCO/H&G de 7.4; DCO/MES de 4.6.

Les eaux usées doivent présenter un caractère biodégradable, qui généralement se traduit par un rapport DBO₅/DCO compris entre 0.3 et 1. D'après Roques (1979), lorsque le rapport DBO₅/DCO se situe entre 0.3 à 0.5, le traitement biologique est possible à condition de réaliser une acclimatation des microorganismes. Il peut se produire des cas particuliers où des bactéries peuvent s'acclimater pour des rapports DBO₅/DCO < 0.3, mais ce type de culture est très spécifique et très sensible à toutes perturbations. La valeur de DBO₅ divisée par la valeur d'azote total Kjeldahl (DBO₅/NTK) ou par la valeur de phosphore total (DBO₅/P_{tot}) devrait permettre de retrouver un ratio multiple DBO₅/N/P de 100/5/1. Ce ratio exprime les besoins relatifs en nutriments nécessaires à une biodégradation équilibrée, et qui doivent être comblés lorsque l'un d'eux est déficient. D'autres nutriments en quantité minime parfois appelés micronutriments

9

(sodium, potassium, calcium, magnésium, sulfates, ...) ainsi qu'à l'état de traces ou oligoéléments (fer, cuivre, manganèse,..) sont également requis pour maintenir une bonne croissance bactérienne (MEQ, 1999b).

Les moyennes des charges brutes, exprimées en kilogramme par tonne métrique ou par tête abattue, permettent d'évaluer les charges de pollution à partir des données de production. Pour chaque entreprise, les moyennes observées peuvent varier selon les équipements utilisés. Au Québec, une moyenne sur 6 caractérisations d'abattoirs de procs a été menée et aboutit aux valeurs suivantes, en kg/tête abattue : 0.25 de BDO₅; 0.47 de DCO; 0.11 de MES; 0.05 de H&G_{tot}; 0.01 de NTK; 0.004 de P_{tot} (MEQ, 1999a).

Tableau 1 Affluent / Effluent des eaux usées provenant des six abattoirs répertoriés par Massé etMasse (2000), au Québec et en Ontario.

	Abattoir	A1 A2		A3	A4*	A5	A6*	
Production d'eau								
usée		57	76	246	3800	303	3600	
(en m ³ /jour)							
	Type de			ъ	C	Л	E	
traitement de l'eau usée		A		D	$\mathbf{U} = \mathbf{U}$	D		
				Affluent/Effluent	Affluent/Effluent	Affluent/Effluent	Affluent/Effluent	
oncentrations moyennes à l'effluent (en mø/L)	DCO total	2941	3589	4976/3921	2333/986	8627/3121	3417/2325	
	DCO	1510	2605	2817/1598	778/576	4753/1435	1250/1290	
	soluble	1310						
	Solides	2244	2727	3862/2197	2747/ -	5748/3460	2481/1969	
	totaux	2244						
	Solides en	057	736	1348/1956	877/422	2099/1974	1431/893	
	suspension	951						
	Ammonium-	41	154	99/228	19/19	169/100	20/41	
	N	41						
	Phosphore	20	<u>:</u>	-	28/22	61/78	80/44	

A : Enlèvement de l'écume dans le réservoir de stockage

B : Tamis rotatif; unité DAF (flottation à l'air); lit bactérien

C : Bassin de décantation; unité DAF-chimique

D : Tamis rotatif; unité DAF-chimique

E : Tamis rotatif; unité DAF

* Incluant les activités d'équarrissage et/ou de transformation des viandes

Par ailleurs, Massé et Masse (2000) ont évalué la qualité des effluents provenant de six abattoirs de porcs, au Québec et en Ontario (Tableau 1). Chaque abattoir avait un système particulier de traitement des eaux usées. Les mesures à l'affluent ont été effectuées après le tamisage et la

décantation des grosses particules solides; comme les deux premiers abattoirs (A1 et A2) n'ont pas de traitements en sus, les valeurs exprimées dans le tableau 1 correspondent à l'effluent de l'usine pour ces deux abattoirs. Massé et Masse (2000) ont noté que les eaux usées brutes contenaient des concentrations élevées en matières organiques biodégradables, et que le traitement existant n'était pas suffisant pour produire un effluent conforme aux critères des usines de traitement municipal. De plus, les abattoirs visités généraient généralement une grande quantité de boue. En conséquence, les abattoirs devaient payer une taxe aux municipalités pour le traitement supplémentaire qu'elles devaient effectuer au niveau des eaux usées et de la boue.

Les parties non-utilisées de l'animal abattu sont exploitées après avoir subi des transformations supplémentaires. Après tamisage, les solides, les yeux, les cheveux et les organes internes nonutilisables (les mauvais foies, poumons, rates) sont utilisés pour la production de cosmétiques; les pancréas sont récupérés pour la production de pénicilline; le sang est séché, puis transformé en nourriture pour les animaux (Massé et Masse, 2000).

1.1.3. Normes et exigences

Il n'y a pas de réglementation particulière, provinciale ou fédérale, applicable à l'industrie de l'abattage animal au niveau des rejets d'effluents liquides.

Les dispositions des articles 20, 22 et 32 de la loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q., chapitre Q-2) sont utilisées pour régir la problématique environnementale dans le domaine de l'abattage animal comme pour les autres industries agro-alimentaires.

Malgré l'absence de règlement spécifique, le Ministère utilise certaines limites généralement admises qui sont applicables aux industries agro-alimentaires comme à l'abattage animal. Dans certains cas, il se peut que ces limites ne puissent être respectées ou qu'il faille être plus exigeant. Le tableau 2 résume les diverses normes utilisées. L'atteinte de ces niveaux de rejet nécessite des équipements appropriés et parfois même spécifiques pour atteindre ces concentrations.

Toutefois, au Québec et au Canada, il n'y pas de normes sur les nitrites/nitrates ni sur l'azote ammoniacal, autant au niveau municipal que national.

Néanmoins, à partir du calcul des objectifs environnementaux de rejets (OER), il est possible de

déterminer des valeurs limites cas par cas pour l'azote ammoniacal afin de respecter les besoins du milieu récepteur. Cette méthode de calcul est similaire à la méthode américaine et elle est utilisée par le service des avis et expertises (SAVEX) de la direction du suivi de l'état de l'environnement (Gélineau-MEQ, 2002 communication personnelle).

Au Québec, le service de l'assainissement du MEQ est sur le point d'élaborer des exigences de suivi des effluents avec l'azote ammoniacal pour élaborer des normes ou des limites sur l'ammoniaque et les nitrates/nitrites (Bergevin-MEQ, 2001 communication personnelle).

Environnement Canada, de son côté compte promulguer aussi des normes de toxicité pour l'azote ammoniacal (Bergevin-MEQ, 2001 communication personnelle).

De la même façon que pour l'azote ammoniacal, il n'y pas de normes de rejet standard pour la DBO, les MES et le phosphore pour les industries agro-alimentaires hors-réseau. Des OER sont calculés pour la DBO et les MES, et une norme technologique est alors établie au cas par cas. L'industrie s'engage, dans le cadre de son certificat d'autorisation, à respecter cette norme. Pour le phosphore, le même type de démarche existe mais pour le moment ce ne sont que des lignes directrices préliminaires, qui n'ont pas force de loi (Gélineau-MEQ, 2002 communication personnelle).

Paramètres	En réseau égouts unitaires ou domestiques	Hors réseau égouts pluviaux ou fossés de drainage		
Température (°C)	<65	<65		
рН	5.5 à 9.5	5.5 à 9.5		
H&G tot (mg/L)	< 150	<15		
P _{tot} (mg/L)	<100	<1		
MES (mg/L)	-	<30		
DBO ₅ (mg/L)	-	<15 ⁽¹⁾		

Ta	bl	leau 2	2 Normes	ou exigences	de rejets	(tiré de MEQ	, 1999a).
----	----	--------	----------	--------------	-----------	--------------	-----------

¹ Plusieurs règlements municipaux ont une norme de 30 mg/L en DBO₅. Cette norme est préconisée pour l'effluent d'un système de traitement autonome industriel.

1.1.4. Techniques conventionnelles d'assainissement des rejets liquides des abattoirs

Plusieurs procédés ont été développés dans le passé pour l'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore. Ces procédés peuvent être divisés en deux grands groupes : les procédés

mainstream et les side-stream. Les procédés mainstream sont caractérisés par le fait que la phase aérobie au cours de laquelle la biomasse adsorbe le phosphate de l'affluent est sur la ligne de traitement des eaux. Dans les procédés side-stream, la ligne de traitement des boues comprend une phase anaérobie, un ajout de coagulants pour faire précipiter le phosphore, et une ré-injection de la biomasse dans la ligne de traitement des eaux. Parmi ces procédés, on retrouve principalement les procédés *Phostrip*, de *Ludzack et Ettinger*, *Bardenpho*, *Phoredox*, *UCT*, *Johannesburg*, *Biodenipho* et *Renpho*. Par ailleurs, aucun de ces procédés n'a été développé en vue d'assainir des eaux usées d'abattoirs.

Dans l'optique d'assainir les eaux résiduaires issues des activités d'abattage, on peut distinguer deux types d'intervention.

Dans le cas où l'entreprise rejetterait ses eaux usées à la station d'épuration municipale, un prétraitement est généralement pratiqué pour les rendre compatibles avec le procédé d'épuration et pour respecter des normes de rejet au réseau. Par ailleurs, le rejet dans les égouts des eaux usées sans prétraitement est parfois utilisé par les petits abattoirs localisés près des usines de traitement d'eaux usées municipales. Les eaux domestiques, généralement de concentrations faibles en nutriment inorganiques et en DBO, diluent les eaux usées provenant des abattoirs et les rendent plus aptes à un traitement biologique. Le principal inconvénient du rejet dans les égouts est la surcharge d'eaux usées municipales acceptent de grandes quantités d'eaux usées non-traitées provenant d'abattoirs (Massé et Masse, 2000). Une entente est habituellement signée avec la municipalité pour déterminer les conditions techniques et les modalités de la participation financière de l'entreprise aux coûts de traitement de la station d'épuration des eaux usées.

D'autre part, lorsque l'entreprise déverse ses eaux usées directement dans un cours d'eau, un traitement complet doit être appliqué à ces eaux avant le déversement afin de les rendre conformes aux exigences du milieu récepteur. Cependant, dans plusieurs pays, l'épandage agricole par irrigation reste l'un des meilleurs moyens d'élimination des eaux usées d'abattoirs (Johns, 1995) principalement aux USA (Bull et al., 1982; Massé et Masse, 2000). La terre est habituellement choisie selon la charge en azote apportée par l'eau usée, en s'assurant que les vitesses d'évapotranspiration sont raisonnables pour éliminer l'eau et qu'il y ait une bonne

adsorption du phosphore par le sol. Les avantages de ce système sont sa simplicité et ses faibles coûts. Les désavantages incluent des risques de contamination des eaux de surfaces et souterraines, des problèmes d'odeur, des émissions de gaz à effet de serre, et le colmatage des pores du sol à cause des graisses. De plus, l'épandage agricole peut exposer l'Homme à des aérosols pathogènes (Johns, 1995; Shuval et al., 1984). Cependant, l'épandage agricole n'est pas pratiqué à des températures en dessous de 0°C, donc à moins de stocker d'importants volumes d'eaux usées durant l'hiver, ce procédé ne peut être utilisé au Canada (Massé et Masse, 2000).

Prétraitement

Le prétraitement des eaux usées doit atteindre les objectifs suivants : rendre les eaux usées compatibles avec le système de traitement en aval ou fournir une charge résiduelle d'un niveau acceptable avant le rejet des eaux à la station d'épuration municipale.

Plus spécifiquement, le prétraitement a pour fonction de soustraire une partie de la charge polluante et de réduire au minimum les effets néfastes de certains polluants (tels que les graisses, le pH, les solides en suspension (MES), les colloïdes) sur le fonctionnement des installations de traitement en aval.

Les dessableurs, les tamis, les bassins de décantation et les unités de flottation à l'air (*DAF*) sont couramment utilisés comme prétraitement des eaux usées d'abattoirs.

Dégrillage

Le dégrillage est un moyen économique et facile, utilisé pour retenir les déchets grossiers susceptibles d'obstruer les conduites ou d'endommager les appareils électromécaniques situés en aval.

Tamisage

Il y a toujours une quantité importante de matières en suspension ou sédimentables dans les eaux usées des abattoirs, quels que soient les procédés utilisés et malgré une récupération parfois très poussée des déchets à la source. Ces particules sont nuisibles au fonctionnement du système de traitement car elles augmentent la difficulté de traitement de la charge due à leur granulométrie élevée. Le tamisage est très efficace pour prévenir les difficultés de fonctionnement du système de traitement telles que : le colmatage des conduites, le dépôt dans les bassins et les incidents sur les appareillages électromécaniques (pompes, vannes). Le tamis effectue la rétention d'une bonne portion des particules grossières et moyennes qui autrement seraient une charge plus difficile et coûteuse à éliminer.

Dégraissage/DAF

Il est essentiel de retirer les matières grasses qui demeurent dans les eaux usées tamisées. En effet, ces matières constituent une charge de pollution importante (1g = 2.5g de DCO) et engendrent du colmatage et une mauvaise décantation des boues. De plus, elles favorisent le développement de bactéries filamenteuses, qui peuvent alors perturber un système de traitement biologique, en aval.

Dans les unités *DAF*, les bulles d'air injectées au fond du bassin transportent les solides les plus légers et les matières hydrophobes, telles que les graisses, vers la surface, où ils sont périodiquement ramassés. Camin (1970) a étudié le traitement d'eau usée dans plus de 200 industries de viande aux USA et a conclu que, comparé aux systèmes aérobie et anaérobie, la flottation à l'air était le traitement le moins efficace en terme de dollars par masse de DBO enlevé.

L'addition de produits chimiques dans un système de flottation à l'air dissous a pour but de favoriser la coagulation des particules individuelles en des agglomérations plus larges, ce qui améliore la flottation. Ainsi, les coagulants du sang (par exemple, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique) et/ou les floculants (comme les polymères) sont quelquefois ajoutés à l'eau usée dans l'unité *DAF* (Green et al., 1981; Karpati et Szabo, 1984; Johns, 1995; Massé et Masse, 2000). Les unités *DAF-chimique* peuvent atteindre des taux d'enlèvement en DCO de 32 à 90%, et sont capable d'enlever des quantités importantes de nutriments (Johns, 1995). Cependant, des problèmes opératoires ont été relevés, tels que des temps de rétention longs, une production de volumes importants de boue minéralisée et foisonnée (*bulky*) (typiquement 0.8-1.2 kg boue sèche/kg DBO₅enlevée), qui requiert un transport spécial et un traitement supplémentaire, un système sensible aux variations de flux et des difficultés de déshydratation de la boue (Stebor et al., 1990; Johns, 1995; Massé et Masse, 2000). Steiner et Gec (1992) rapportent que

l'introduction de peroxyde d'hydrogène dans les pièges à graisses et dans les unités *DAF* peut significativement augmenter la performance d'enlèvement des huiles et des graisses. Travers et Lovett (1985) ont utilisé une injection de dioxyde de carbone et de mélanges gazeux de dioxyde de carbone/azote dans les systèmes *DAF*, à la place d'une injection d'air. Ils ont observé une petite amélioration de l'enlèvement des huiles et des graisses. Ce qui est probablement dû à une turbulence supplémentaire dans la cuve de séparation, provoquant de grandes tailles de bulles.

Une technologie intéressante a été récemment testée en Australie pour l'enlèvement des graisses et des protéines, par flottation de la mousse, qui a été auparavant utilisée dans l'industrie minière ("Jameson flotation cell"). Bremmell et al. (1994) décrivent l'utilité de la flottation de la mousse pour enlever 70% de la DBO pour des eaux usées d'industrie laitière. L'eau usée est soumise à floculation chimique, suivie d'une flottation de la mousse. Cette technique n'a pas été, par ailleurs, appliquée aux effluents des abattoirs.

Traitement

Si les eaux usées d'abattoirs après prétraitement ne sont pas rejetées dans le réseau de traitement municipal, les industries d'abattage doivent compléter le traitement. Selon les caractéristiques des eaux à traiter, ces industries sont amenées à choisir une filière ou chaîne d'épuration des eaux usées. De plus, le choix de cette filière doit tenir compte de plusieurs autres contraintes, par exemple : l'espace et le terrain disponibles, la qualité et les normes des eaux à traiter, la nature du sol, la proximité des habitations, la taille de l'entreprise, des considérations économiques, etc. En général, un traitement complet de l'effluent comprend avant tout une régularisation du débit lorsque les charges hydrauliques et organiques fluctuent considérablement dans une journée. La régularisation ou égalisation du débit réduit les variations de charges, préjudiciables au fonctionnement optimal des procédés d'épuration situés en aval, tout en uniformisant les caractéristiques des charges polluantes (DBO₅, DCO, huiles et graisses, Ptot, NTK, etc.). Cette régularisation devrait permettre de réduire les coûts de construction par une diminution des dimensions des ouvrages d'épuration. La position du bassin de régularisation du débit est habituellement en tête de la chaîne de traitement.

Le traitement venant après le prétraitement des eaux usées d'abattoirs dépend du lieu géographique. En Europe, la plupart des usines d'abattage et d'équarrissage rejettent leurs eaux

usées directement dans les systèmes municipaux après un prétraitement préliminaire (Sayed et al., 1987). Lorsque cela n'est pas possible, certaines usines ont installé un traitement par boue activée, avec un enlèvement biologique des nutriments. Aux USA, la situation n'est pas claire, bien qu'il semble que la solution privilégiée est l'utilisation de traitement à boues activées. Pour la majorité des abattoirs australiens, les eaux usées passent par un étang à traitement anaérobie puis des systèmes de lagunes aérobies. En Nouvelle-Zélande, les eaux usées traitées en anaérobie sont souvent irriguées sur la terre (Johns, 1995).

Par ailleurs, en 1995-1996, Massé et Masse (2000) ont étudié les traitements d'eaux usées de six abattoirs de porcs situés au Québec et en Ontario. Les abattoirs de petite taille (A1 et A2, Tableau 1) se contentent de transvider les eaux usées dans des bassins de décantation avant de les déverser dans le réseau municipal d'égouts; les abattoirs A4, A5 et A6 effectuent uniquement une épuration primaire dans le but de précipiter le sang et de favoriser la flottaison des graisses, tandis que le dernier (A6) traite en plus ses eaux usées à l'aide d'un lit bactérien aérobie.

Des 155 abattoirs répertoriés par le MEQ au Québec, 29% ont été considérés d'impact mineur et 71% d'impact moyen à majeur, nécessitant des correctifs ou un traitement des rejets. Parmi ces derniers, 61% possèdent un effluent qui se déverse au réseau d'égouts domestique après un prétraitement plus au moins sophistiqué, 17% se déversent dans un ruisseau ou un cours d'eau après un traitement biologique en majorité de type réacteur biologique séquentiel (RBS) et 22% ont un rejet s'infiltrant dans le sol après une fosse septique et un champ d'épuration (MEQ, 1999a). Toutefois, au Ministère de l'Environnement du Québec, aucun registre officiel répertoriant les techniques de traitement utilisées dans les industries d'abattage n'est pour l'instant disponible (Bergevin-MEQ, 2002 communications personnelles).

Traitement physico-chimique

Les méthodes physico-chimiques pour l'enlèvement de l'azote incluent le stripage de l'ammoniac et la chloration, mais dans la plupart des cas, l'enlèvement biologique est préféré. Le stripage de l'ammoniac n'est relativement pas cher et a été récemment adopté pour enlever l'ammoniac des eaux usées des usines d'équarrissage, en utilisant une lagune aérée avec un ajout de chaux (Kaszas et al., 1992; Johns, 1995). La chloration a été utilisée comme système de secours par les abattoirs aux USA pour enlever l'ammoniaque, si la nitrification biologique ne pouvait atteindre les normes imposées (Witmayer et al., 1985; Johns, 1995).

La précipitation chimique du phosphore permet d'atteindre une concentration très basse (<0.5 mg/L), et est très utilisée aux USA, en Europe et en Scandinavie. Cette technologie a plusieurs inconvénients (Anon, 1987), et on préfère l'enlèvement biologique du phosphore avec la possibilité de leur incorporer une précipitation chimique en aval, pour atteindre un très bas niveau en phosphore (van Strakenburg et al., 1993; Farrimond et Upton, 1993; Johns, 1995).

Traitement biologique

Les procédés de traitement biologique visent essentiellement l'élimination de la pollution carbonée mais certains d'entre eux permettent de réduire considérablement l'azote et le phosphore. Ces procédés sont très efficaces pour traiter les eaux usées des abattoirs.

Leur principale fonction consiste en une décomposition ou dégradation de la matière organique par les microorganismes. Sous l'action de ceux-ci, les substances organiques solubles dans l'eau sont dégradées en composés moins complexes comme le gaz carbonique et l'eau.

Procédés aérobies

Dans la plupart des pays, les étangs aérés restent la principale forme de traitement biologique aérobie pour l'enlèvement de la DCO des eaux usées d'abattoirs (Johns, 1995). Bélanger et al. (1986) ont décrit le traitement dans un étang aérobie de 1000 m³, d'eau usée d'abattoir dans le sud-ouest du Québec. Vingt-quatre aérateurs submergés transféraient 850 litres d'oxygène par minute. La concentration en DBO₅ à l'affluent était comprise entre 1500 à 3000 mg/L, et le temps de rétention hydraulique (TRH) était en moyenne de 11 jours. La concentration en DBO₅ à l'effluent était généralement inférieure à 50 mg/L, sauf l'hiver, pendant lequel elle atteignait 645 mg/L et restait élevée pendant presque 2 mois. De plus, ce système de traitement aérobie demande une maintenance quotidienne avec un technicien expérimenté et un drainage journalier de la boue accumulée. Et il génère de larges quantités de boue biologique, qui doit être traitée avant son élimination (Johns, 1995; Massé et Masse, 2000).

En plus des étangs aérés, il existe un système de traitement dans des lagunes aménagées aérobies. Les avantages de ces systèmes sont les faibles coûts opérationnels, la simplicité et les

faibles besoins énergétiques. Peu de publications traitent de l'application de ce système pour le traitement des eaux usées d'industries d'abattage animal. Cependant, le nombre de lagunes aménagées ne cesse d'augmenter, principalement comme traitement supplémentaire avant le rejet des eaux usées dans l'environnement. Les lagunes aménagées traitant des eaux usées d'abattoirs atteignent un faible enlèvement en azote, lorsque l'azote de l'affluent est présent sous la forme ammoniacale (van Oostrum et Cooper, 1990; Johns, 1995). De plus, les quantités élevées en azote ammoniacal dans les eaux usées des abattoirs (entre 70-250 mg/L) peuvent être toxiques pour les lagunes (Casabianca-Chassany et al., 1992; Johns, 1995). Aucune étude concernant l'enlèvement du phosphore n'a encore été publiée.

Les systèmes de boues activées en aération prolongée et les lits bactériens sur milieu fixe sont les procédés aérobies les plus populaires pour le traitement des eaux usées d'abattoirs (Hopwood, 1977; Moodie et Greenfield, 1978; Johns, 1995), du conditionnement des viandes (Bull et al., 1982; Massé et Masse, 2000) et de l'équarrissage des viandes (Frose et Kayser, 1985; Johns, 1995). Ces systèmes permettent un bon enlèvement de la DBO, mais les concentrations en solides en suspension à l'effluent sont souvent élevées, à cause d'une mauvaise décantation de la boue (Johns, 1995).

Le procédé de boues activées en aération prolongée utilise un bassin aéré et un clarificateur (décanteur secondaire). Une portion des boues est recyclée dans le bassin d'aération afin d'y maintenir la concentration désirée de la liqueur mixte (Figure 2).

Le bassin aéré a un temps de rétention prolongé (habituellement de 1 à 5 jours) et une concentration élevée de masse biologique dans la liqueur mixte. Flexible, il peut facilement supporter les variations de débit et de charge organique et est applicable aux eaux usées des abattoirs. Lorsque ce système fonctionne convenablement, les eaux résiduaires traitées contiennent moins de 20 mg/L de DBO₅ et de matières en suspension.

Par ailleurs, une industrie d'équarrissage allemande traitait efficacement ses eaux usées par un système en continu d'aération prolongée mais dans un unique bassin. Des taux d'enlèvement de 96% en DCO, 99% en DBO₅ et 98% en azote total ont été atteints, avec un TRH de 16 jours Frose et Kayser (1985).



Figure 2 Procédé de traitement par boues activées conventionnelles ou en aération prolongée.

Le lit bactérien sur milieu fixe est utilisé dans plusieurs secteurs industriels, à cause du peu de place qu'il occupe, sa faible consommation d'énergie et du peu de personnel requis pour son opération (Johns, 1995). Le lit bactérien fonctionne sur le principe du ruissellement des eaux à traiter sur une surface de contact servant de milieu de support aux microorganismes. Les substances organiques présentes dans les eaux résiduaires sont biodégradées par l'action des microorganismes formant un film attaché au milieu fixe. Une aération est pratiquée le plus souvent par ventilation naturelle ou quelques fois par ventilation forcée. Cette aération a pour but d'apporter l'oxygène nécessaire aux microorganismes du lit bactérien.

Le procédé de boues activées permet à une flore bactérienne, dispersée sous forme de flocons dans un bassin aéré, de digérer la matière organique provenant des eaux usées. L'environnement aérobie dans le bassin est obtenu par l'utilisation d'un système d'aération qui sert aussi à maintenir la liqueur mixte (un mélange de nouvelles et de vieilles cellules bactériennes) dans un régime complètement mélangé. Après une période de temps spécifique, la flore bactérienne ou masse biologique est séparée des eaux traitées. Une portion de la masse biologique est recyclée dans le bassin aéré pour y maintenir une concentration suffisante en bactéries. L'autre portion des boues est extraite du système et évacuée vers le dispositif de traitement des boues, cette portion de boues correspondant au niveau de croissance de nouvelles cellules. Le niveau de masse biologique à maintenir dans le bassin dépend de l'effluent à traiter, du rendement de traitement désiré et de considérations relatives à la cinétique de croissance des bactéries.

Beaucoup d'usines à boues activées ont été utilisées pour le traitement d'eaux usées d'abattoirs aux USA à la fin des années 70 et au début des années 80 (Green et al., 1981; Witmayer et al., 1985; Johns, 1995). La plupart de ces usines fonctionnaient avec une concentration en oxygène dissous supérieure à 2.0 mg/L et une température supérieure à 10°C (Weber et Hull, 1979). Dues aux fortes concentrations en graisses dans les eaux usées d'abattoirs combinées aux faibles concentrations en oxygène dissous (OD) dans les réacteurs à boues activées (Travers et Lovett, 1984), la formation de flocs et la décantation sont altérées (Hopwood, 1977). En effet, pour de faibles concentrations en OD (< 0.5 mg/L), la dégradation des graisses est inhibée (enlèvement de 56%), ce qui entraîne une faible décantation des boues (SVI 250 mg/L) avec un nombre excessif de micro-organismes filamenteux. Une alimentation intermittente d'eaux usées du système à boues activées donne de meilleurs résultats (Travers et Lovett, 1984; Johns, 1995).

Il existe d'autres systèmes aérobies utilisés pour le traitement des eaux usées des industries d'abattage, tels que le réacteur à disques biologiques et les lits fluidisés aérobies. En effet, des réacteurs à disques biologiques (*RBC*) ont été appliqués au traitement des eaux usées d'abattoirs, cependant ce système semble être inadéquat (Bull et al., 1982; Blanc et al., 1984; Johns, 1995) comparé aux systèmes de boues activées ou aux lits bactériens. Par ailleurs, Li et al. (1987) ont rapporté le succès, à échelle de laboratoire, du traitement d'eaux usées d'abattoirs de porcs par des lits fluidisés aérobies (*AFB*), en Taiwan. Pour une charge en DBO de 20 kg/m³.jour, l'enlèvement de la DBO, des graisses et de l'ammonium était respectivement supérieur à 90, 70 et 70%. L'*AFB* offre donc un traitement potentiellement efficace mais très cher, pour lequel la disponibilité d'espace est un point crucial, mais les traitements à échelle réelle n'ont pas encore été testés (Johns, 1995).

Il faut noter que les besoins en oxygène et la durée du traitement aérobie augmentent excessivement avec la charge de l'eau usée. C'est pourquoi, pour des eaux usées dont la concentration en DCO est supérieure à 4000 mg/L, le traitement anaérobie est considéré moins cher. Cependant, dans ce cas, les systèmes aérobies peuvent être utilisés pour un traitement en aval et un enlèvement des nutriments, après un traitement physico-chimique ou anaérobie (Massé et Masse, 2000). Par ailleurs, le traitement aérobie génère beaucoup de boue. Ces dernières ne sont pas stabilisées et génèrent des odeurs causées par le sulfure d'hydrogène et d'autres matières volatiles (acides, aldéhydes, mercaptans, etc.). Elles doivent donc être digérées ou conditionnées

21

avant leur élimination finale.

Procédés anaérobies

Dans certains cas, le traitement par un procédé anaérobie s'avère très efficace pour supprimer la charge organique et les matières en suspension, notamment dans le cas où les eaux usées sont très chargées en DBO₅ et en MES. De plus, en utilisant ce procédé, le taux d'enlèvement de la DBO₅ et des MES varie généralement de 60 à 80% et de 60 à 75%, respectivement, avec des coûts opérationnels plus faibles que pour un système aérobie.

Dans un procédé anaérobie, la matière organique est dégradée, par une diversité de bactéries, principalement en dioxyde de carbone (CO₂) et en méthane (CH₄), qui peut être récupéré et utilisé comme combustible (Johns, 1995). Ce procédé est caractérisé par un taux de croissance des bactéries méthanogènes très lent. Étant donné ce faible taux de croissance, seul une petite portion des matières organiques est synthétisée pour former de nouvelles cellules (bactéries), tandis que la majeure partie des matières organiques est convertie en gaz méthane. L'effet résultant de ces deux phénomènes donne des boues solides relativement stables, ce qui facilite leur élimination, contrairement aux boues résultant d'un procédé aérobie. De plus, seulement 5 à 20% de la boue produite par un traitement aérobie sont générés pour ce type de procédé.

Le traitement anaérobie peut être divisé en 2 principales catégories, les systèmes lents (lagunes) et les systèmes rapides (dits à "vitesse élevée").

Les lagunes anaérobies ont été l'un des systèmes les plus utilisés pour traiter les eaux usées d'abattoirs aux USA et en Australie, où les conditions climatiques et la disponibilité d'espace permettent la construction de grandes lagunes (Johns, 1995; Rollag et Dornbuh, 1966). Les faibles capitaux, le mode opératoire et les coûts dus à la maintenance combinés avec une bonne réduction des charges polluantes, ont contribués à la grande popularité des lagunes. Les inconvénients des lagunes sont le besoin de larges étendues de terre, les problèmes d'odeur, et l'émission de méthane, l'un des principaux gaz contribuant à l'effet de serre (Massé et Masse, 2000). L'odeur et les émissions de gaz peuvent être évités en recouvrant les lagunes. Des couvertures synthétiques flottantes placées sur les lagunes anaérobies ont donc été utilisées à travers le monde pour piéger les odeurs et les biogaz (Dague et al., 1990; Safley et Westerman,

22

1992; Johns, 1995). Dague et al. (1990) ont décrit l'opération d'une grande lagune anaérobie recouverte, traitant des eaux usées d'abattoirs de porcs. La concentration en DBO₅ à l'affluent était comprise entre 1600 et 4800 mg/L, et le TRH était de 13 jours. La réduction de la DBO₅ et des MES était en moyenne de 87% et 81%, respectivement. Une production de méthane de 0.51 m³/kg de DBO₅ enlevée était obtenue. Cependant, les lagunes recouvertes requièrent une charge élevée en DBO pour générer des quantités en biogaz économiquement exploitable (Safley et Westerman, 1988 et 1992; Johns, 1995; Massé et Masse, 2000). Au Canada, la lagune anaérobie qui doit être constituée d'une matière assez résistante pour supporter la force du vent et le poids de la glace et de la neige coûte par conséquent très chère. Sachant que d'une part l'efficacité des lagunes anaérobies est fortement réduite pour des températures inférieures à 21°C (Hammer et Jacobson, 1970) et que d'autre part dans le sud-ouest du Québec, la température moyenne d'une lagune aérobie varie entre 0 et 8.5°C durant l'hiver (Bélanger et al., 1986), ce système de traitement ne peut être utilisé au Québec.

Des systèmes anaérobies plus sophistiqués, réacteur anaérobie à vitesse élevée, ont été développés afin d'accélérer le traitement et réduire le besoin d'espace, spécialement où la surface des terres est chère, comme en Europe et dans certains pays d'Asie. Les conditions climatiques sont aussi d'importants facteurs à prendre en compte. La première configuration du réacteur anaérobie à vitesse élevée, réacteur anaérobie à contact (ACR), consistait simplement en un réacteur de type cuve agitée, suivi d'un séparateur de boue. La première étude sur un ACR à échelle réelle traitant l'eau usée d'abattoirs a été faite en Grande Bretagne (Black et al., 1974). Le réacteur opérait à 32.5°C et recevait une eau usée préalablement décantée avec des charges volumiques organiques (OLR) comprises entre 0.12 et 0.28 kg.m⁻³jour⁻¹. La réduction de la DBO₅ atteignait 90%. Cependant, à cause de problèmes techniques avec les clarificateurs. l'effluent contenait des concentrations élevées en biomasse, et la réduction des solides en suspension était de l'ordre de 41 à 67%. Un ACR mésophile (30 à 35°C) a aussi été construit dans une usine de transformation de viande aux USA (Kostyshyn et al., 1988). L'eau usée était pré-traitée dans une unité DAF. La réduction de la DCO et des MES atteignait en moyenne 85 et 75%, respectivement, pour des OLR entre 2 et 3 kg.m⁻³jour⁻¹ et des TRH entre 1.7 et 2.5 jours. Cependant, l'opérateur rapportait un dysfonctionnement des clarificateurs (Massé et Masse, 2000) et une faible décantation de la biomasse.

Le plus perfectionné des réacteurs anaérobies à vitesse élevée a été construit afin de conserver les bactéries. Dans les réacteurs à filtre anaérobie (*AFR*), la rétention est atteinte à travers l'adhésion de la biomasse à un matériel inerte fixe ou flottant, appelé filtre. Les *AFR* sont généralement robustes et résistants aux variations de charges, mais le matériel utilisé est cher et certaines configurations requièrent une supervision intense (Delfour et al., 1994). Le filtre peut aussi être colmaté par des concentrations élevées en matières organiques non-dissoutes. Campos et al. (1986) ont étudié l'opération d'un *AFR* industriel traitant une eau usée d'une usine de transformation de viande, à 25°C durant une période de 6 ans. A un *OLR* de 1.4 kg.m⁻³jour⁻¹, la réduction de la DCO était de 76 et de 85%, avec un TRH de 13 et de 24 heures, respectivement. La concentration en MES (889 mg/L) à l'affluent a été réduite de 88%. Un *AFR* à échelle réelle a aussi été construit dans une usine d'équarrissage allemande (Metzner et al., 1990). Le traitement primaire incluait un décanteur de graisses, un collecteur d'impuretés, et un tamis rotatif 0.6 mm. L'*AFR* a été opéré à 36°C, avec des ORL de 3 à 10 kg.m⁻³jour⁻¹ et des TRH entre 21 et 27 heures. La réduction de la DCO était comprise entre 70 et 90%.

Dans des réacteurs à lit bactérien "UASB", l'affluent entre au fond du digesteur, traverse une couche compacte de bactéries, et ressort à la surface du réacteur. Le succès de l'opération dépend de la formation des flocs ou des granules de bactéries, qui s'accumulent et décantent facilement au fond du digesteur. L'opération du réacteur requiert une supervision minutieuse. Des bassins d'égalisation doivent être utilisés pour prévenir de fortes variations de la charge organique (Defour et al., 1994). Les réacteurs à lit bactérien "UASB" à échelle réelle pour le traitement des eaux usées d'abattoirs ont été installés aux Pays-Bas et en Belgique.

D'autres systèmes, incluant le lit fluidisé anaérobie (AFB) et les réacteurs anaérobies hybrides, existent mais aucun n'a été testé à échelle réelle pour un traitement d'eaux usées d'industries d'abattage animal. Cependant, les tests à échelle réduite ont été satisfaisants (Toldra et al., 1987; Borja et al., 1993; Johns, 1995)

Le réacteur batch séquentiel anaérobie (*ASBR*), développé par Agriculture Agroalimentaire Canada, pourrait présenter un procédé économique, stable, efficace, facile à utiliser et à opérer pour traiter et récupérer l'énergie utilisable provenant des eaux usées d'abattoirs. Cette nouvelle technologie, qui a été appliquée avec succès en laboratoire et à des échelles semi-commerciales

pour le traitement du lisier de porcs, peut opérer à des coûts faibles, une énergie et une main d'œuvre limitées (Massé, 1995; Massé et Croteau, 1998; Massé et Droste, 1997; Massé et al., 1996 et 1997). Ce réacteur a été testé en laboratoire pour le traitement d'eaux usées d'abattoirs et les premiers résultats sont encourageants (Massé et Masse, 2000).

Par ailleurs, lorsqu'un traitement anaérobie est utilisé, l'enlèvement de la DCO des eaux usées d'abattoirs doit être contrôlé en fonction des besoins, pour acheminer une bonne dénitrification sans une utilisation de sources externes en carbone (Johns, 1995).

Systèmes biologique d'enlèvement des nutriments combinés à un procédé de boue activée (AS-BNR)

Les systèmes *AS-BNR* disponibles peuvent être divisés en systèmes continus et en réacteur batch séquentiel (RBS). Dans les systèmes continus, procédés à boues activées conventionnelles, l'effluent de l'abattoir est continuellement apporté vers le système et les zones anaérobie, aérobie, anoxie et de décantation sont physiquement séparées (Figure 2). En Italie, un système pilote *AS-BNR*, en continu et composé de deux étapes, anoxie-aérobie, a été testé pour le traitement d'eaux usées d'abattoirs (Beccari et al., 1984). Des vitesses de dénitrification de 0.05-0.21 kg NO₃-N/kgVSS.jour ont été atteintes pour des températures de 20-23°C. Un enlèvement en azote relativement non-optimal mais raisonnable a été obtenu. Au Danemark, un *BNR-Denitro* a été opéré avec succès pour de grandes industries d'équarrissage pendant plusieurs années, et des enlèvements de 99.5% en DBO₅ et de 75% en azote total ont été atteints (Johns, 1995). Cependant, les systèmes à boues activées conventionnelles sont sensibles aux variations de débit et de charges organiques des eaux usées. Il n'est donc pas généralement recommandé pour les abattoirs, dont les débits et la charge organique ne sont pas réguliers durant les journées de production de la semaine. En effet, la majorité des abattoirs n'opèrent pas durant les fins de semaine, ce qui laisse le bassin aéré plusieurs heures sans alimentation.

Par contre, le réacteur biologique séquentiel est un système de traitement de boues activées opérant en discontinu. Dans le procédé de traitement par boues activées conventionnelles, les eaux usées alimentent en continu une série de bassins commençant par le bassin d'égalisation, le décanteur primaire, le bassin d'aération et finalement le décanteur secondaire (Figure 2). Le RBS opère dans le même bassin en cinq phases distinctes : le remplissage, les réactions, la

25

décantation, le soutirage et le repos (Surampalli et al., 1997; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Le remplissage correspond à l'apport de l'eau usée. Les réactions consistent en des phases de traitement anoxiques, anaérobies et/ou aérobies, dont les successions et les durées varient en fonction du traitement requis. La décantation permet à la boue d'être séparée de l'effluent traité. Le soutirage est la décharge de l'effluent traité et de la boue. La durée de la phase repos (temps après le soutirage et le nouveau remplissage du réacteur) peut être ajustée ou supprimée suivant le traitement considéré. (Irvine, 1979; Manning et Irvine, 1985; Yan et al., 2002).

Ainsi, ce système est économiquement très attrayant. Les coûts d'immobilisation et d'exploitation d'une station d'épuration municipale munie d'un RBS sont présentés aux tableaux 2 et 3 (Annexe B).



Figure 3 Schématisation des cinq phases du Réacteur Biologique Séquentiel.

La durée d'un cycle de fonctionnement du RBS peut être ajusté suivant les besoins d'enlévement en CNP (Rim et al., 1997; Mikosz et al., 2001; Yan et al., 2002). Le cycle qui caractérise les RBS dans l'industrie agro-alimentaire québécoise dure généralement de 12 à 24 heures, suivant le cycle de fonctionnement préalablement décrit. Il est possible d'opérer avec des cycles plus courts, mais l'installation d'un bassin d'égalisation des eaux usées en amont du RBS s'impose. De

26

plus, il est difficile de déterminer un cycle de fonctionnement idéal pour l'ensemble du secteur de l'abattage à cause des horaires de production et de lavage ainsi que des caractéristiques des eaux usées qui varient de façon significative d'une industrie à l'autre.

Récemment, plusieurs recherches ont prouvé que l'enlèvement de l'azote et/ou du phosphore en addition à celui de la DBO est possible si les conditions opératoires sont correctement modifiées afin d'introduire les réactions anoxiques, anaérobies et aérobies à l'intérieur d'un même réacteur en batch, sans ajout d'un autre bassin ou de dispositif de recyclage (Alleman et Irvine, 1980; Hayakawa et al., 1982; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002) :

- ✓ Okada et Sudo (1986) ont étudié plusieurs modes opératoires d'un RBS de laboratoire utilisant une eau usée artificielle, en teneur organique faible. Ils ont fait varier la succession des réactions aérobies et anoxies/anaérobies, et leurs durées. Ils ont conclu que l'enlèvement de l'azote, du phosphore et de la DBO des boues est possible par le RBS.
- ✓ Bélanger et al. (1986) ont rapporté des taux d'enlèvement en azote et phosphore de 92 et 84%, respectivement, pour un effluent d'abattoirs de bœufs, utilisant un RBS avec un rapport *F/M (Food/Microorganism)* de 0.007/jour, un TRH de 10-12 jours et un âge de boue de 30-35 jours. Cependant, ce système de traitement été plutôt sensible aux variations du pH, dues à la consommation de l'alcalinité à cause de la nitrification.
- ✓ Subramaniam et al. (1994) ont obtenu un bon enlèvement d'azote et du phosphore avec un RBS. Ils ont fait re-circulé vers le réacteur une proportion de l'effluent partiellement traité sous condition anaérobie pour l'utiliser comme source de carbone.
- ✓ Andreottola et al. (1997) dans un RBS fonctionnant avec un cycle de 24 h sousdivisé en trois cycles de 7.5 h (3.25 h anaérobie et 4.25 h aérobie) ont traité de l'eau usée de porcherie avec les caractéristiques suivantes (DCOsol : 6800 mg/L et 1165 mg/L en NH₄⁺-N). Andreottola et al. (1997) ont pu ramener la concentration en NH₄⁺-N à moins de 1 mg/L.

- ✓ Kim et al. (2000) ont optimisé en RBS un système de traitement des eaux usées de porcheries renfermant des concentrations moyennes respectives en NH₄⁺-N et en DBO₅ égales à 3400 mg/L et 5500 mg/L. Le remplissage de l'affluent en quatre étapes successives a permis à Kim et al. (2000) d'obtenir une réduction en azote de l'ordre de 99% et un taux spécifique de nitrification de 0.0893 g NH₄⁺- N/gVSS.j. Kim et al. (2000) ont opté pour une alternance multiple de zone aérobie/anoxie (nitrification/dénitrification) pour atteindre de tels rendements.
- ✓ Edgerton et al. (2000) ont pu traiter de l'eau usée de porcherie dans un RBS pilote. Ils ont obtenu des rendements supérieurs à 99% pour le NH₄⁺ (une baisse de la concentration en NH₄⁺ de 550 à 3.1 mg/L), de 79% (de 4500 à 940 mg/L) pour la DCO et enfin une réduction de 49% des PO₄³⁻ (de 55.5 à 28.5 mg/L). Edgerton et al. (2000) ont réalisé leurs expériences avec un cycle de 9.5 h dont 3.5 h aérée (Séquence : Remplissage/ Aérobie/ Anoxie/ Décantation/ Vidange).

Il est important de déterminer l'apport d'eau usée optimum, c'est-à-dire le volume d'eau usée à amener au volume du réacteur, à chaque cycle. Cet apport optimum détermine les conditions initiales du réacteur. De plus, il faut déterminer combien de fois et pendant combien de temps l'aération et l'apport d'eau usée doivent être opérés pour un traitement optimum (Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

Le fonctionnement par alternance de périodes aérées, anaérobies et anoxies favorise les réactions de déphosphatation biologique et de nitrification/dénitrification dans le réacteur. Dans les conditions hivernales québécoises, les réactions de nitrification/dénitrification ne sont pas possibles si la température de la liqueur mixte dans le réacteur est inférieure à 4°C. Quant à la déphosphatation biologique, il semble que les bactéries déphosphatantes ne soient pas affectées de façon significative par les basses températures. Par conséquent, la déphosphatation peut avoir lieu dans un RBS pendant l'hiver à condition que le cycle de fonctionnement soit bien ajusté avec l'alternance de périodes aérées et anaérobies.

Différents modes de remplissage (instantané, intermittent ou continu) (Manning et Irvine, 1985; Kim et al., 2000; Bortone et al., 1992; Yan et al., 2002) peuvent être utilisés dans un système de traitement en RBS. Kim et al. (2000) ont évalué les différents modes de remplissage d'un RBS pour un traitement d'eaux usées de porcherie. Il a été observé qu'il n'y a eu aucune influence sur l'enlèvement de la DCO, DBO₅ et de l'ammoniaque. Cependant un changement important dans les vitesses de nitrification et dénitrification a été relevé. Les vitesses les plus élevées ont été obtenues durant un mode de remplissage intermittent. Les études ont conclu que ce mode de remplissage semble être le plus économique. Un meilleur enlèvement de l'azote et du phosphore a été obtenu avec deux alimentations en eaux usées plutôt qu'avec une seule alimentation (Bortone et al., 1992; Yan et al., 2002). Bortone et al. (1992) ont utilisé deux RBS en parallèle, l'un fonctionnant avec une seule alimentation (RBS1) et l'autre avec deux alimentations distinctes (RBS2), afin d'étudier l'enlèvement du phosphore, la nitrification et la dénitrification d'eaux usées de porcherie. Le RBS1 était donc alimenté une fois par cycle durant 10 minutes au début de la première phase de dénitrification, tandis que le RBS2 était rempli deux fois par cycle, au début de la première et de la seconde phase de dénitrification, avec ³/₄ et ¹/₄ de l'affluent, respectivement. À l'effluent du RBS2, ils ont obtenu une quantité d'azote plus faible, avec 93% de l'azote total enlevé par rapport au 88% obtenu avec le RBS1.

L'efficacité des RBS peut être évaluée en fonction des paramètres suivants :

- ✓ La demande biochimique en oxygène (DBO₅): la dégradation, de la charge organique dans un RBS, peut facilement atteindre 95% d'enlèvement et plus de 99%.
- ✓ Les matières en suspension (MES) : le taux d'enlèvement moyen des MES est de l'ordre de 75% à 98%.
- Les composés azotés (NH₃, NO₃+ NO₂, NTK) : le RBS peut donner un excellent taux de transformation des formes nocives d'azote (NH₃, NO₃+ NO₂, NTK) par le contrôle des périodes aérées afin de favoriser la nitrification et le contrôle des périodes anoxies pour assurer la dénitrification. La difficulté réside dans l'appréciation des rendements qui nécessite l'observation en parallèle de toutes les formes d'azote (90.8 à 96.8%). De plus, l'un des plus importants facteurs dans la conception du RBS est le ratio DCO/TKN. En effet, ce ratio influence fortement la vitesse de nitrification, avec une diminution de la vitesse lorsque le taux DCO/NTK augmente (WPCF, 1983; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

✓ Le phosphore total (P_{tot}) : La déphosphatation biologique est en mesure de donner jusqu'à 50% d'enlèvement du phosphore total si les conditions suivantes sont réunies : remplissage anaérobie pour favoriser le relargage du phosphore puis conditions aérobies pendant la période de réaction pour l'enlèvement du phosphore. La gestion des boues est aussi un facteur important dans le bilan du phosphore. En effet, dans certaines chaînes de traitement, lorsqu'on recircule les boues biologiques en tête du physico-chimique, on réintroduit dans les eaux à traiter le phosphore qui aurait été attrapé dans les boues. À priori, cette recirculation n'est pas recommandée pour solutionner un problème de phosphore.

Donc, les RBS sont capables de supporter toutes les eaux usées normalement traitées par un système conventionnel de flux continu. De plus, le RBS présente de nombreux avantages par rapport aux systèmes conventionnels (Arora et al., 1985; Okada et Sudo, 1986; Marklund, 1994; Rim et al., 1997; Andreottola et al., 2001; Yan et al., 2002), ces avantages incluent :

- ✓ L'opération du RBS permet la nitrification, la dénitrification et l'enlèvement du phosphore avec ou sans apport chimique, dans un même réacteur et à l'aide d'une unique boue;
- Les RBS peuvent supporter de fortes fluctuations de débit et de charges organiques tout en assurant une qualité stable de l'effluent (Hoepker et Schroeder, 1979; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002);
- Il est possible de varier les modes d'opération afin de s'adapter aux changements à la hausse ou à la baisse de la production;
- Aucun dispositif de recirculation des boues, tel que des tuyaux et des pompes, n'est requis.

Cependant les systèmes de contrôle sont nécessairement sophistiqués, ce qui exige du personnel qualifié pour le suivi des performances des réacteurs. Le RBS semble ne pas être une solution économiquement attrayante pour des grandes installations. En effet, plusieurs RBS sont utilisés pour le traitement d'eaux usées dans de petites industries et récemment dans de petites municipalités. Cependant, la plupart des industries fonctionnant aujourd'hui avec un RBS sont

désignées pour enlever les substances organiques des eaux usées (Surmacz-Gorska et al., 1994; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

1.2. Le métabolisme microbien

La complexité apparente des phénomènes observés dans une biomasse provient de l'interaction entre quatre principaux types de microorganismes, dont l'activité est principalement contrôlée par la présence ou l'absence d'oxygène et de nitrates. Les microorganismes aérobies stricts sont largement responsables de l'oxydation de la matière organique, les bactéries nitrifiantes de la nitrification de l'ammoniaque, les bactéries dénitrifiantes de la dénitrification des nitrates et nitrites, et les microorganismes fermentatifs de la fermentation de la matière organique.

1.2.1. Transformation biologique de la matière organique

Activités microbiennes en présence d'oxygène

Dans un traitement biologique aérobie, les eaux usées chargées en matières organiques sont mises en contact avec des microorganismes en présence d'oxygène. Les réactions impliquées lors de la dégradation de la matière organique sont : une réaction de combustion appelée catabolisme (1), une réaction de biosynthèse appelée anabolisme (2) et une réaction d'auto-oxydation appelée respiration endogène (3). Les réactions cataboliques impliquent le fractionnement de macromolécules en plus petites sous-unités, la matière organique étant dégradée par oxydation pour fournir l'énergie nécessaire à la synthèse cellulaire. À l'opposé, les réactions anaboliques (2) utilisent de l'énergie et de petites molécules pour construire des macromolécules cellulaires; c'est une réaction donc de biosynthèse où la matière organique est assimilée et transformée en nouvelles bactéries. Enfin la respiration endogène (3) correspond à une auto-oxydation des cellules, soit une transformation complète de la biomasse formée en composés minéraux, gaz carbonique, ammoniac et eau.

Catabolisme :

$$C_7H_{11}NO_3 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O + NH_3 - \Delta H_1$$
 (1)

Anabolisme :

$$C_7 H_{11} N O_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_7 H_9 N O_3 + H_2 O + \Delta H_2$$
 (2)

(3)

Respiration endogène :

 $C_5H_7NO_2+5O_2\rightarrow 5CO_2+2H_2O+NH_3$

Tout traitement biologique des eaux usées vise une réduction de la pollution organique carbonée, généralement suivie par l'évolution des paramètres tels que la DBO₅ et les MES. Toutefois, l'enlèvement des composés azotés et phosphorés peut se réaliser par voie biologique simultanément à l'enlèvement du carbone à condition de maintenir des conditions favorables aux diverses réactions biochimiques mises en jeu.

Activités microbiennes en l'absence d'oxygène et de nitrates

Sous conditions anaérobies, en l'absence d'oxygène et de nitrates, certains microorganismes peuvent fermenter la matière organique. Le substrat organique à oxyder est réduit en un autre composé organique qui est relargué en solution. La production des acides gras volatiles (AGV), tels que l'acétate et le propionate, par fermentation a une importance particulière pour la déphosphatation biologique.

Lors du développement du procédé *Bardenpho* "*Barnard denitrification phosphorus removal*" : constitué d'une alternance de deux zones anoxies et deux zones aérobies, Barnard (1974a et 1974b) a démontré que pour obtenir une bonne efficacité d'enlèvement du phosphore, la biomasse doit être soumise à des conditions anaérobies extrêmes pour que le relargage de phosphate ait lieu. Barnard a reconnu, aussi, que la présence de nitrates sous les conditions anaérobies avait un effet néfaste sur la déphosphatation biologique. Grâce à cette dernière observation, une modification du procédé *Bardenpho*, le procédé *Phoredox*, fut proposée, et il différait du premier par l'ajout d'une zone anaérobie en amont du procédé (Barnard, 1976).

Par extension de l'effet des nitrates, la présence de l'entraînement d'oxygène de l'air dans la zone anaérobie fut aussi identifiée comme ayant un effet négatif sur l'efficacité de la déphosphatation biologique (Paepcke, 1983; Pitman, 1984). C'est pourquoi, il fut proposé de minimiser la turbulence créée par brassage mécanique dans la zone anaérobie elle-même, et de réduire la turbulence dans les affluents à la zone anaérobie.

1.2.2. Nitrification/dénitrification

L'azote peut se trouver sous différentes formes dans les eaux usées et il est important de comprendre l'ensemble des réactions impliquant les composés azotés pour mieux contrôler les rejets d'azote. Quatre étapes entrent en ligne de compte dans le cycle de l'azote.

32

l'ammonification

C'est la transformation de l'azote organique, généralement sous forme de molécules complexes, en azote ammoniacal. L'azote organique est hydrolysé par des enzymes spécifiques.

l'assimilation

C'est l'utilisation de l'azote ammoniacal pour la synthèse de nouvelles bactéries.

la nitrification

Les nitrates peuvent êtres enlevés par des méthodes physico-chimiques, par osmose inverse, électrodialyses et par évaporation par exemple; mais ces méthodes ne détruisent pas les nitrates. La seule technique commerciale que nous connaissons actuellement qui peut détruire les nitrates correspond à un traitement par voie biologique.

La nitrification biologique est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrites, puis en nitrates selon deux réactions biochimiques effectuées par les microorganismes autotrophes : les *Nitrosomonas* et les *Nitrobacters*. Pour rencontrer les besoins stœchiométriques de la nitrification, 4.57 g d'oxygène sont requis par gramme d'azote ammoniacal.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} NO_2 + 2H_3O^+$$
(4)

$$NO_{\overline{2}} + \frac{1}{2}O_{2} \xrightarrow{Nitrobacter} NO_{\overline{3}}$$
(5)

Réaction globale : $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_{\overline{3}} + 2H_3O_+ + H_2O$ (6)

La plupart des organismes nitrifiants, comme *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*, sont des autotrophes qui obtiennent le carbone nécessaire à la croissance cellulaire à partir de composés inorganiques (CO₂ ou HCO₃⁻). Le carbone doit être réduit pour être intégré à la masse cellulaire et l'énergie requise est fournie par l'oxydation de NH_4^+ ou des NO_2^- . Les bactéries nitrifiantes sont caractérisées par un taux de croissance lent, dû au faible rendement énergétique de l'oxydation de l'ammonium ou des nitrites. Ces bactéries sont obligatoirement aérobies (elles ne peuvent croître qu'en présence d'oxygène) mais ne sont pas affectées par l'absence d'oxygène à court terme (Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

Les bactéries autotrophes responsables de la nitrification sont sensibles à de nombreux facteurs de leur environnement. Pour obtenir une nitrification adéquate, le pH doit se situer entre 7.5 et 9.0 (Surampalli et al., 1997; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). En-dessous du pH 7.0 et au-dessus du pH 9.8, la vitesse de nitrification diminue de moitié par rapport aux conditions optimales (Surampalli et al., 1997; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Le pH optimum pour le taux de croissance des Nitrosomonas correspond à l'intervalle de 8.0-8.4 (MEQ, 1999a). La température a un effet significatif sur les constantes biocinétiques de la nitrification, notamment µmax (le taux de croissance spécifique maximum) et Ks. La plage optimale de température correspond à 25-35°C (Surampalli et al., 1997; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Cependant, Lo et Liao (1993) ont observé que dans un RBS, le procédé de nitrification pouvait être mené avec une température comprise entre 10 et 25°C, sans noter une différence significative de la qualité de l'effluent. Béline et al. (1999) ont observé qu'une concentration en oxygène dissous supérieure à 1-2% de la concentration de saturation est nécessaire pour que la nitrification soit presque complète. Les résultats de Chang et Hao (1996) et de Tremblay et al. (1999) ont montré que l'enlèvement de l'azote Kjeldahl était plus élevé avec un TRS de 10 jours qu'avec un TRS de 15 jours, et qu'il diminuait de 96.8% à 91.8% avec une augmentation du TRS de 20 à 30 jours. Le même comportement a été observé pour l'enlèvement de l'azote (Tremblay et al., 1999; Yan et al., 2002). Une inhibition des bactéries nitrifiantes peut être causée par plusieurs composés organiques et inorganiques. En particulier, l'azote ammoniacal et les nitrites peuvent se comporter comme agents inhibiteurs. L'azote ammoniacal est inhibiteur à des concentrations comprises entre 10 et 150 mg/L pour les Nitrosomonas et à des concentrations de 0.1 à 1 mg/L pour les Nitrobacters. Quant aux nitrites, ils deviennent inhibiteurs à des concentrations comprises entre 0.22 et 2.8 mg/L pour les bactéries nitrifiantes. Il faut souligner que l'effet inhibiteur de l'azote ammoniacal et des nitrites est fonction du pH. La nitrification peut en outre être affectée par la présence d'inhibiteurs, notamment les métaux lourds et de nombreux composés organiques synthétiques (composés soufrés et phénols, etc.) (Henze et al., 1995; WEF, 1998).

la dénitrification

C'est la réaction biologique par laquelle les nitrates sont réduits en azote gazeux pour produire l'énergie nécessaire à la croissance cellulaire par l'activité d'une microflore hétérotrophe. La dénitrification ne se produit qu'en condition anoxie, c'est à dire en l'absence d'oxygène et en présence de nitrates. Il s'agit d'un mécanisme catabolique dans lequel le nitrate est utilisé comme oxydant.

$$NO_{3} \xrightarrow{phase I} NO_{2} \xrightarrow{phase II} NO \rightarrow N_{2}O \rightarrow N_{2}$$
(7)

Le procédé de dénitrification permet donc d'enlever l'azote par réduction des nitrates (NO_3) en azote moléculaire (N_2). Durant cette réduction, trois composés intermédiaires, nitrites (NO_2), oxyde nitrique (NO) et oxyde nitreux (N_2O) sont formés, lesquels sont indésirables pour l'environnement et la croissance biologique. En effet, NO et N_2O affectent la photochimie et la chimie de l'atmosphère (Levine, 1984; Banin, 1986; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Les nitrites et l'oxyde nitrique sont connus pour être des agents bactériostatiques, en raison de leur affinité pour les ions métalliques dans le centre actif des enzymes. De plus, à de faibles valeurs du pH, une forte production d'oxyde nitreux (N_2O) a lieu. Cependant, à la valeur du pH normalement présent au cours des procédés de nitrification-dénitrification, ces gaz n'atteignent jamais des niveaux toxiques (Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

De plus, Meinhold et al. (1999) à la suite d'une expérience en batch dans un RBS pilote ont montré qu'à des concentrations faibles en nitrites (4 à 5 mg NO₂-N/L), le stockage du phosphore n'est pas détérioré et le nitrite peut même jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Des concentrations plus élevées en nitrites peuvent inhiber le stockage du phosphore. Dépendamment des conditions, la concentration critique au-delà de laquelle le nitrite inhibe le stockage du phosphore se situe entre 5 et 8 mg NO₂-N/L (Meinhold et al., 1999).

Il existe une grande variété de bactéries dénitrifiantes. Selon les espèces, l'une des étapes de la dénitrification est plus limitante que l'autre. Certaines bactéries ne peuvent d'ailleurs effectuer qu'une des deux étapes (Phase I ou Phase II). Généralement, la dénitrification n'est pas envisagée par la voie hétérotrophique, les microorganismes utilisent alors un substrat organique (comme l'acide acétique) qu'ils oxydent en anaérobiose suivant la réaction :

$$5CH_3COOH + 8NO_3 \rightarrow 10CO_2 + 4N_2 + 6H_2O + 8OH^-$$
(8)

Une grande variété de bactéries dont les Pseudomonas, les Microccus, les Archromobacter, les

Thiobacillus et les Bacillus peuvent réduire les nitrates.

Plusieurs études ont souligné que le procédé de dénitrification biologique pour des eaux usées est normalement lent et peut durer plusieurs jours. Wang et al. (1995) ont réussi un enlèvement de 10-50 mg NO₃⁻N/L avec des Pseudomonas denitrificans en 4 heures, alors que la dénitrification de 100 mg NO₃-N/L avec des cellules microbiennes en suspension a duré 18 heures (Lee et Daheb, 1988). De plus, plusieurs jours ont été nécessaires pour une dénitrification biologique de différentes eaux usées industrielles contenant plus de 200 mg NO₃⁻-N/L (Zayed et Winter, 1998; Almeida et al., 1995; Peyton et al., 2001; Huang et Tseng, 2001). Zayed et Winter (1998) ont étudié l'enlèvement des nitrates provenant d'eaux usées d'industrie laitière : avec un système à boue activée. Il a fallu 3 jours pour enlever 250 mg NO₃-N/L, alors qu'avec une culture mixte immobile, la conversion des nitrates était plus rapide et après 2 jours, il ne restait ni nitrates, ni nitrites dans les eaux. Pour ce même test, avec une culture pure en suspension, 8 jours ont été requis pour une conversion totale des nitrates-N en azote gazeux (Zayed et Winter, 1998). Folgar et Briski (2002) ont observé que les bactéries Paracoccus sp. et Pseudomonas stutzeri pouvaient atteindre une vitesse de dénitrification élevée (de 17.9 à 25.4 mg NO₃-N/g MVES.h, à 25°C) lors d'un traitement d'eau usée synthétique en batch. Par ailleurs, la dénitrification biologique a lieu naturellement, bien qu'elle ne se fasse pas dans des aquifères où les sources en carbone biodégradable manquent.

En effet, les bactéries hétérotrophes intervenant dans la dénitrification ont besoin d'une source de carbone pour leur métabolisme. Cela peut être réalisé par l'addition de méthanol ou par le carbone contenu dans les eaux usées brutes. En général pour assurer une bonne dénitrification, il faut s'assurer d'être en présence d'une source de carbone organique facilement dégradable et d'un rapport carbone-azote suffisant (DBO₅/N-NO₃ >5) (MEQ, 1996). Dans une dénitrification microbienne, le rapport carbone-azote correspond à la mesure du rapport "donneur d'électrons/accepteur d'électrons". Durant le procédé de dénitrification, le rapport carbone-azote influence la vitesse de dénitrification et l'accumulation des ions nitrite. Le taux de dénitrification et le coût de ce traitement sont également affectés par le type de substrat disponible, en particulier selon qu'il soit rapidement ou lentement biodégradable. Plusieurs études ont été menées sur l'efficacité du procédé de dénitrification versus le substrat utilisé, tels que le méthanol (Timmermans et van Haute, 1983; Wang et al., 1995; Purtschert et Gujer, 1999),

l'acétate (Lee et Daheb, 1988; Almeida et al., 1995; Huang et Tseng, 2001) et l'éthanol (Christensson et al., 1994). Ainsi, des taux plus élevés sont obtenus avec l'acide acétique ou le méthanol qu'avec de la matière organique contenue dans les eaux usées. Selon Henze (1991), le rapport DCO/N est de 4.2, basé sur l'enlèvement de l'azote total, incluant le procédé d'assimilation. Le rapport DCO/N basé seulement sur la nitrification/dénitrification est de 4.9. En pratique, le ratio DCO/N est plus élevé, car une part de la DCO sera oxydé par l'oxygène dans les procédés combinés nitrification-dénitrification (Henze, 1991; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Par ailleurs, Henze et al. (1995) ont observé un rapport DCO/N supérieur, selon la configuration du procédé et l'efficacité du contrôle.

Une source externe en carbone organique est donc souvent utile pour la réduction des nitrates en azote gazeux, parce que la plupart des substrats organiques biodégradables sont oxydés dans la phase aérobie. Cependant, l'ajout d'une source extérieure en carbone augmente les coûts du traitement de l'eau usée, mais améliore la fiabilité du traitement. Pour minimiser ce problème, plusieurs auteurs ont, par exemple, suggéré de diviser alternativement le cycle de traitement en courtes phases aérées (nitrification) et anoxiques (dénitrification). Ceci permet de dénitrifier une part des nitrates formés durant la nitrification avec le carbone organique présent dans l'eau usée (Surmacz-Gorska et al., 1994; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Les sources internes en carbone sont souvent utilisées en pratique, et permettent d'obtenir des vitesses de dénitrification comparables à celles obtenues avec des sources externes en carbone. De plus, l'utilisation d'une source interne en carbone n'augmente aucunement la production de boues durant le traitement. Par contre, lorsque la dénitrification est pratiquée par ajout d'une source externe en carbone, la production de boues s'accroît de 10-20%, ce qui augmente le coût du procédé de traitement à cause du coût supplémentaire qu'engendre l'utilisation d'une source externe en carbone et le traitement de cette boue (Surmacz-Gorska et al., 1994; Filali-Meknassi et I, 1994; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

Folgar et Briski (2002) ont expérimenté l'enlèvement des nitrates provenant d'eau usée synthétique dans un réacteur batch, sous conditions anoxies durant approximativement 4-6 heures. Ils ont pu observer une complète dénitrification (avec un taux d'enlèvement de 99%) et une concentration finale en nitrites de 0.06-0.1 mg NO₂⁻-N/L, pour un rapport MeOH/NO₃⁻-N inférieur à 2.5.

Metzner et Temper (1990) ont étudié le traitement d'eaux usées d'abattoirs par un système de filtre anaérobie combiné à un enlèvement biologique des nutriments. Pour effectuer la dénitrification, ils ont utilisé, comme source de carbone, 14% de l'effluent brut, qu'ils ont dérivé du réacteur anaérobie. A part cette étude, il existe relativement peu de connaissances sur la dénitrification des eaux usées d'abattoirs, dans la littérature (Frose et Kayser, 1985).

Comme nous avons pu le constater précédemment, plusieurs facteurs influencent la vitesse de dénitrification, tels que la température, le pH, la concentration en oxygène dissous, la présence ou l'accumulation des nitrites et la quantité de carbone présent (Henze, 1991; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002). Concernant le pH et la température, la plage de dénitrification s'étend respectivement de 6 à 9, avec un optimum compris entre 7 et 8.2 (MEQ, 1996), et de 4 à 20°C. Certains auteurs ont remarqué une baisse significative de la dénitrification pour des températures inférieures à 10°C. Pour d'autres, la température optimum de la dénitrification se situe à 27°C (entre 30°C et 35°C selon Boisson, 2001). De plus, la présence d'oxygène dissous inhibe la dénitrification. En effet, les bactéries dénitrifiantes étant des hétérotrophes, favorisent l'utilisation d'oxygène des nitrates. Il convient donc que la concentration en oxygène dissous soit aussi basse que possible. Certains auteurs prétendent que 0.2 mg/L est la concentration limite pour les cultures des *Pseudomonas denitrificans* (inhibition au delà de 0.3-0.5 mg O₂/L selon Boisson 2001), alors que d'autres chercheurs ont trouvé qu'en culture mixte, la dénitrification est encore possible à des concentrations en oxygène dissous de 10-15% de la concentration de saturation (Béline et al., 1999; Filali-Meknassi et Tyagi, 2002).

1.2.3. L'enlèvement du phosphore

Le phosphore est un macro-nutriment nécessaire à toutes les cellules vivantes. C'est un composant important de l'adénosine triphosphate (ATP), de l'acide nucléide (ADN et ARN) et des phospholipides dans la membrane cellulaire. Le phosphore est stocké à l'intérieur des granules de volutines des cellules procaryotes et eucaryotes sous forme de polyphosphates.

Le phosphore est présent sous de multiples formes de phosphate dans l'eau usée : les orthophosphates, les polyphosphates (ou phosphates condensés), les métaphosphates et le

phosphore organique, etc. (Snoeyink et Jenkins, 1980; Gates et al., 1990; Maurer et Boller, 1999). Dans l'eau usée, les orthophosphates sont principalement présents sous forme de phosphates de sodium (Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄) et de phosphate de di-ammonium [(NH₄)₂HPO₄)] (Sincero et Sincero, 2002). Dans la plupart des cas, les concentrations en phosphore des eaux usées d'abattoirs sont significativement plus élevées que dans les eaux usées domestiques (Loetter et Murphy, 1988).

Un traitement primaire d'eau usée enlève de 5 à 10% de phosphore associé avec la matière particulaire (WEF, 1998) et jusqu'à 15% selon Bitton (1994). Un traitement biologique conventionnel enlève de 15 à 25% de phosphore (Metcalf et Eddy, 1991). Selon une étude publiée par le comité scientifique sur les phosphates en Europe (WEF, 1998), le traitement secondaire par l'action du métabolisme bactérien est responsable de l'enlèvement de 20 à 40% du phosphore.

Assimilation du phosphore

Selon Riding et Elliott, (1979), compte tenu de la composition stœchiométrique des microorganismes et des eaux usées, 20 à 30% du phosphore devraient être enlevés par simple assimilation.

La déphosphatation biologique

La déphosphatation biologique consiste à obtenir une accumulation du phosphore, dans les boues purgées, supérieure de 2 à 3% à la teneur normale par rapport aux matières sèches. Généralement, des boues ayant subi une déphosphatation biologique peuvent contenir jusqu'à 7% de phosphore (Tremblay, 2001).

Le plus grand inconvénient de la déphosphatation biologique est que les organismes peuvent dégrader les polyphosphores stockés et les relarguer encore une fois dans l'environnement. Une attention particulière doit donc être portée à la manipulation et au transport de la boue. Le plus grand avantage par contre est la faible production de boue et la valeur fertilisante ajoutée à celleci.

Les bactéries déphosphatantes sont de type aérobie strict ou dénitrifiant (Comeau et al., 1987a).

39

Dans une boue déphosphatante, plusieurs types de bactéries cohabitent : autotrophes, hétérotrophes et hétérotrophes non déphosphatantes. Parmi les organismes déphosphatantes, les bactéries identifiées par les premières études microbiologiques appartiennent à l'espèce *Acinetobacter moraxella* (Fuhs et Chen, 1975). Cependant des travaux plus récents utilisant des sondes et des biomarqueurs spécifiques ont démontré que les *Acinetobacter* ne sont pas les principaux acteurs de la déphosphatation biologique et représentent souvent une fraction inférieure à 10% de la population bactérienne (Mino et al., 1998). Jusqu'à présent aucune culture pure n'a été en mesure de mener à bien la déphosphatation (Boisson, 2001). Il semblerait que plusieurs souches en cohabitation et en interaction soient impliquées dans l'accumulation du phosphore par la biomasse, et que les voies biochimiques ne soient pas uniques (Mino et al., 1998). Des travaux récents sur des études d'ARN ribosomal suggèrent que certains organismes déphosphatants pourraient appartenir à une sous-classe de protéobactéries proches de *Rhodocyclus spp* (McMahon et al., 1999).

Afin d'obtenir un bon fonctionnement du système de traitement biologique, il est nécessaire de contrôler le pH et la température des eaux usées. En effet, le pH et la température de certaines eaux résiduaires s'éloignent parfois de la gamme des valeurs optimales.

Le pH est un paramètre important pour la croissance des microorganismes. La plage de pH propice au fonctionnement du traitement biologique s'étend de 4 à 9 (Unités de pH). Le pH optimal pour la croissance de microorganismes correspond à l'intervalle 6.5-7.5. Généralement, la stabilisation du pH au cours du traitement biologique ne pose pas de problèmes, malgré les différentes réactions biochimiques concurrentes mises en jeu. Cependant, en amont du traitement biologique, les variations extrêmes de pH doivent être évitées.

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

L'influence du pH est reliée au concept de force protomotrice (pmf), qui désigne un gradient chimioosmotique de part et d'autre de la membrane des bactéries, dont deux composantes sont le

potentiel électrique membranaire $\Delta \Psi$ et le gradient de pH dû à l'acidité relative du milieu extracellulaire par rapport au cytoplasme bactérien. Comme la cellule maintient la force protomotrice et son pH interne constants, une variation du pH externe modifie le potentiel membranaire $\Delta \Psi$. Plus le pH extracellulaire est élevé, et plus $\Delta \Psi$ devient négatif, de sorte que l'entrée d'un substrat chargé négativement comme l'acétate, demande plus d'énergie. Par ailleurs, le rapport acétate assimilé/glycogène consommé n'est pas affecté par le pH (Brdjanovic et al., 1998; Smolders et al., 1994b).

Smolders et al. (1994a) ont observé une relation entre la quantité des orthophosphates relargués, la quantité d'acétate stocké sous les conditions anaérobies et le pH auquel l'expérience a été acheminée. Sachant que les OAPs utilisent la dégradation des Poly-P et le relargage des orthophosphates afin d'obtenir de l'énergie pour le stockage de l'acétate et la formation des PHAs, on pensait initialement que le ratio (quantité des orthophosphates relargués/acétate stocké) devait être constant. Cependant, selon Smolders et al. (1994a), le transport de l'acétate à travers la membrane cellulaire consomme de l'énergie, et la quantité de cette énergie dépend du pH. Fleit (1995) ainsi que Filipe et Daigger (1998), par contre, ne sont pas d'accord avec cette hypothèse et pensent que l'acétate est pris sous la forme non-dissociée et que le stockage se fait sans consommation d'énergie. Selon Bond et al. (1999), les polyphosphates sont brisés pour maintenir le pH constant à l'intérieur de la cellule. En somme, le phénomène semble très complexe et on n'arrive toujours pas à expliquer comment le relargage du phosphore versus l'accumulation de l'acétate dépend du pH.

Selon Smolders et al. (1994a) le stockage de l'acétate ne dépend donc pas du pH (7.5 Cmmol/L/h ou 41 mg C/g MVES/h), par contre la vitesse du relargage du phosphore augmente proportionnellement au pH (pour une concentration de 2.2 g VSS/L la vitesse de relargage varie de 4 à 7.3 P-mmol/L/h pour une variation du pH de 5.8 à 8.2).

Contrairement à Smolders et al. (1994a), Liu et al. (1996a) ont observé la dépendance du stockage de l'acétate du pH. En effet à un pH de 5, ils n'ont observé aucune accumulation de l'acétate, alors que dans la tranche de 5 à 6.5, la vitesse d'accumulation du phosphore variait linéairement de 0 à 50 mg C/g MVES/h; entre 6.5 et 8, le stockage de l'acétate ne dépendait pas du pH, ce qui rejoint les remarques faites par Smolders et al. (1994a) et enfin, au-delà d'un pH 8

la vitesse de stockage de l'acétate commence à décroître.

Dans un intervalle de 5.5 à 8.5, Smolders et al. (1994a) ont observé que le ratio du phosphore relargué par acétate stocké variait de 0.25 à 0.75 P-mol/C-mol (0.24 à 0.73 mg P/mg DCO-acétate). Liu et al. (1996a) ont observé un ratio de 1 pour la tranche de pH de 5.0 à 6.5 et une croissance proportionnelle de ce ratio pour des pH supérieurs pour atteindre finalement une valeur de 1.75 pour un pH compris entre 6.5 et 8.5. Le ratio observé dépendait du contenu initial en phosphore des cellules : les valeurs ci-dessus étaient obtenues pour des concentrations de 12% (p/p) P, alors que des valeurs plus faibles ont été obtenues pour des boues contenant uniquement 8% (p/p) P (ratio de 0.75 et 1.5, respectivement). Selon Smolders et al. (1994a), à des pH faibles (5.5) aucune énergie n'est requise pour le stockage de l'acétate, l'énergie est par contre utilisée uniquement pour la conversion de l'acétate intracellulaire en AcétyCoA.

Il faut souligner que les résultats présentés par Smolders et al. (1994a) et par Liu et al. (1996a) ont été obtenus suite à des expériences en batch et que la boue avait été exposée pendant de courtes périodes aux conditions de pH considéré. L'influence à long terme du pH sur le relargage des orthophosphates et sur le stockage de l'acétate en phase anaérobie n'a pas à ce jour fait l'objet d'une étude.

Aucune étude concernant l'influence du pH sur les cinétiques ou sur la stœchiométrie de l'EBP sous des conditions aérobies n'est connue (Baetens 2001).

Smolders et al. (1994a) ont statué qu'en phase anaérobie l'énergie nécessaire pour le stockage des orthophosphates à faible pH est moindre qu'à des pH élevés. En effet, en phase anaérobie, les orthophosphates sont relargués et de faibles quantités d'orthophosphates doivent être reprises (stockées) en aérobie. Selon le même auteur, l'énergie restante (économisée) peut être utilisée à d'autres fins.

Dans la littérature, peu d'articles traitent de l'influence du pH. Et ceux y faisant référence se concentrent sur la zone anaérobie et ne considèrent pas l'influence du pH sur le cycle au complet. Des recherches futures sont nécessaires pour clarifier l'effet global du pH sur l'EBP. Ces expériences doivent prendre en compte non seulement l'effet à court terme mais aussi l'influence du pH sur l'EBP à long terme.

La température est également un paramètre important, cependant la littérature révèle des observations contradictoires en ce qui concerne l'effet de la température sur l'EBP. Au début l'efficacité semblait être meilleure à des températures élevées (20-37⁰C) (Yeoman et al., 1988a; McClintock et al., 1993; Converti et al., 1995; Jones et al., 1996), mais plus tard différents auteurs ont rapporté une augmentation de l'efficacité de l'EBP à de faibles températures (5-15^oC) (Sell et al., 1981; Barnard et al., 1985; Vinconneau et al., 1985; Florentz et al., 1987). Selon Helmer et Kunst (1998), une chute de la température de 15^oC à 10^oC et ensuite à 5^oC n'a eu aucune influence sur la capacité de l'EBP. Dans un RBS, une brusque décroissance dans l'efficacité de l'EBP a été observée quand la température de l'eau usée a chuté sous 4.5-5^oC.

Les études sur l'effet de la température sur les cinétiques du procédé de l'EBP semblent par contre plus cohérentes. Dans la tranche de 5°C à 30°C environ, la vitesse de relargage du phosphore et/ou de son stockage croît proportionnellement avec la température (Shapiro et al., 1967; Spatzierer et al., 1986; Mamais et Jenkins, 1992; Brdjanovic et al., 1997; Baetens et al., 1999). Cependant, Helmer et Kunst (1998) ont rapporté un plus grand taux spécifique de stockage du phosphore à 5°C qu'à 10°C. Une décroissance du taux de relargage et du stockage du phosphore a été observée à des températures de 35°C et plus; une inhibition significative du stockage du phosphore a été remarquée à 42.5°C et plus, et aucun stockage n'a été observé à une température de 45°C (Jones et Stephenson,1996).

La température ne semble pas avoir d'effet sur la stœchiométrie en phase anaérobie, par contre ses effets sur la stœchiométrie en phase aérobie ont été observés (Brdjanovic et al., 1997).

Brdjanovic et al. (1997 et 1998) ont étudié l'impact de la température à long-terme (quelques semaines) sur la stœchiométrie et la cinétique en phases anaérobie et aérobie du procédé d'enlèvement biologique du phosphore, en faisant varier la température entre 5 et 30°C. La vitesse de relargage du phosphore en phase anaérobie était maximale pour une température de 20°C. Pour cette plage de températures, les vitesses de relargage du phosphore et/ou de son stockage augmentaient avec la température (Yan et al., 2002). Les résultats étaient en accord avec ceux de Baetens et al. (1999).

Marklund (1994) a étudié l'enlèvement biologique du phosphore à des températures de 3-10°C, en utilisant un RBS à échelle réelle. La température de l'eau usée variait entre 3 et 10°C, durant

toute une année et était en dessous de 5°C durant approximativement 240 jours. Il a observé que l'enlèvement biologique du phosphore était identique même pour de plus basses températures expérimentées. En RBS, un cycle de 6-12 h a permis une réduction du phosphore de 70-80%. Les concentrations en phosphore soluble à l'effluent étaient inférieures à 1.0 mg/L. Durant cette étude, Marklund (1994) a aussi remarqué une augmentation de la concentration en solides en suspension à l'effluent, indiquant que la basse température de l'eau peut avoir un effet négatif sur la floculation de la boue durant la phase de décantation. En plus du métabolisme microbien, la température peut affecter d'autres facteurs tels que les vitesses de transfert des gaz et les propriétés de décantation de la boue activée.

Précipitation du phosphore

Précipitation du phosphore induite biologiquement

La précipitation du phosphore peut être induite biologiquement dans le cas où des cations comme Ca, Fe, Al, Mg et Zn sont présents. Par exemple, Arvin (1983) a évalué que 50 mg Ca/L doit être présente et disponible pour que la précipitation naturelle du phosphore ait lieu (Baetens, 2000). En outre, selon le modèle développé par Maurer et al. (1999), la précipitation a lieu uniquement lorsque les concentrations en phosphore sont élevées; on retrouve ces concentrations lors du relargage du phosphore en phase anaérobie. Arvin et Krintensen (1985) ont statué que plus la concentration en phosphore dans le système est grande plus vite le phosphore précipite (Baetens, 2000).

La présence du phosphore dans la boue peut donc aussi être le résultat d'une précipitation naturelle et simultanée à un traitement biologique. Jusqu'à 6 gP/m³ peuvent être enlevés selon la composition des eaux (Arvin, 1985).

Précipitation du phosphore par ajout de produits chimiques

Selon WEF (1998), l'enlèvement chimique du phosphore est considéré comme un traitement tertiaire et il est supposé fournir un rendement de 95%. Par ailleurs, seulement une fraction du phosphore total est prise en compte dans les procédés de précipitation et d'adsorption, et cette fraction varie au cours du traitement de l'eau usée. Le fractionnement du phosphore présent dans l'eau usée au moment de l'addition des coagulants chimiques est donc important car la
précipitation ne concerne que la forme soluble du phosphore. Le phosphore soluble dans l'eau usée correspond principalement aux orthophosphates, ainsi qu'aux polyphosphates et aux formes organiques solubles (Gates et al., 1990; Maurer et Boller, 1999; Sincero et Sincero, 2002). Schuessler (1971) proposait des proportions similaires à celles de Leckei et Stumm (1970), c'est à dire : 1/3 de phosphore soluble, 1/3 de polyphosphates et 1/3 de phosphore particulaire. La transformation du phosphore dissous en formes particulaires inclut trois mécanismes distincts : 1) la précipitation chimique des complexes hydroxo métalliques de faible solubilité; 2) l'adsorption sélective du phosphore dissous sur des surfaces de complexes hydroxo métalliques, qui viennent de précipiter; et 3) la floculation et la co-précipitation de la matière colloïdale finement dispersée. Ces mécanismes permettant l'enlèvement du phosphore sont dépendants les uns des autres, et ils peuvent se produire simultanément quand les sels métalliques sont ajoutés à l'eau usée (Gates et al., 1990; Maurer et Boller, 1999). De plus, la concentration des phosphates dissous durant la précipitation dépendra des facteurs chimiques, comme la composition des eaux usées, l'identité, la stabilité et la croissance cinétique des précipités inorganiques, et des paramètres physiques, tels que la température et le régime hydrodynamique durant la précipitation (coagulation et floculation), et la séparation (Jenkins et al., 1971).

Les sels métalliques

L'enlèvement du phosphore peut être acheminé en ajoutant des sels de Fe et d'Al ou de la chaux aux eaux usées. Généralement les sels d'aluminium et de fer utilisés sont l'alun $(Al_2(SO_4)_3.nH_2O)$, le chlorure ferrique (FeCl₃), le sulfate ferrique [Fe₂(SO₄)₃] et le sulfate ferreux (FeSO₄). L'addition d'aluminate de sodium est quelquefois pratiquée pour des eaux usées faiblement alcalines. Les polymères ont aussi été utilisés efficacement en amalgame avec des sels de fer et d'alun (U.S.EPA, 1987; Metcalf & Eddy, 1991; Galarneau et Gehr, 1997).

La chaux était, jusqu'à présent, l'un des produits les plus utilisés pour l'enlèvement du phosphore, elle est, aujourd'hui, de moins en moins utilisée, à cause de la grande quantité de boue que son utilisation génère (U.S.EPA,1987).

La concentration en produits chimiques requise pour l'enlèvement du phosphore est déterminée par un nombre important de facteurs, dont les principaux sont la concentration de chacune des formes du phosphore à l'affluent et la concentration en phosphore visée à l'effluent. D'autres

facteurs (tels que le pH, l'alcalinité, la nature des produits chimiques utilisés, le mode d'application, le rapport sel métallique/phosphore, l'intensité du mélange et les autres substances présentes dans l'eau usée) affectent aussi la quantité du produit chimique requise pour l'enlèvement du phosphore. Les tests en usines pilote ou à échelle réelle devront être conduits afin de déterminer les doses spécifiques du produit chimique à apporter, car ces facteurs varient suivant le traitement usité. De plus, bien que les tests en usines pilote sont d'excellentes méthodes de prévision, ils sont inadéquats pour prédire les performances à échelle réelle d'un système d'enlèvement du phosphore (Eberhardt et Nesbitt, 1968; Yeoman et al., 1988; Thomas et al., 1996). D'un autre côté, plusieurs modèles d'équilibre chimique et/ou cinétique ont été développés pour prédire les procédés d'enlèvement du phosphore (Ferguson et King, 1977; Luedecke et al., 1989; Henze et al., 1995; Briggs, 1996).

L'aluminium

Les ions d'aluminium sont combinés avec des ions de phosphore pour former du phosphate d'aluminium :

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \to AlPO_4 \downarrow \qquad (9)$$

Sur une base molaire, le rapport Al:P est de 1:1. Le rapport massique Al:P est de 27 Al pour 31 P ou 0.87:1. La forme la plus commune de l'aluminium utilisée dans la précipitation du phosphore est l'alun ou l'alun filtré, du sulfate d'aluminium hydraté, de formule approximative $Al_2(SO_4)^3.14H_2O$. L'alun contient environ 9.1% d'aluminium soluble sous forme d'Al et 17% d'aluminium soluble sous forme d'Al₂O₃. La réaction de l'alun avec les phosphates peut être décrite comme suit :

$$Al_2(SO_4)_3.14H_2O + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AIPO_4 \downarrow + 3SO_4^{2-} + 14H_2O$$
 (10)

Le rapport molaire alun/phosphore est de 1:2, le rapport massique est de 594 pour 62, soit 9.6:1. Cependant, ces réactions sont probablement trop simplifiées, et les autres réactions concurrentes (telles que la réaction 11) doivent être considérées, ainsi que leurs constantes d'équilibre et les effets de l'alcalinité, du pH, et de la présence d'éléments de trace et des ligands trouvés dans l'eau usée. Quand l'alun est ajouté à l'eau, il réagit obligatoirement avec les ions OH⁻ présents naturellement dans l'eau. Ainsi, l'ion aluminium Al³⁺ ne réagit pas seulement avec les ions phosphates PO_4^{3-} pour précipiter en AlPO₄ (réaction 9), mais aussi avec les ions OH⁻ pour précipiter en Al(OH)₄⁻ (réaction 11). En conséquence, la quantité totale d'alun nécessaire correspond à la somme des quantités d'alun ayant précipiter sous forme d'hydroxydes et ayant précipiter les phosphates présents dans l'eau (Sincero et Sincero, 2002). Selon Metcalf et Eddy (1991), les concentrations typiques d'alun utilisé dans les stations d'épuration pour traiter l'eau usée sont entre 2 et 3 mol Al/mol P. Par ailleurs, lors d'un traitement par co-précipitation, Surampalli et al. (1995) et Narasiah et al. (1991) ont remarqué que l'alun avait préférentiellement une action sur les polyphosphates et non pas avec les orthophosphates présents en solution.

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+$$
(11)

Jenkins et al. (1971) ont observé que la formation du phosphate d'aluminium était thermodynamiquement et cinétiquement favorisée par la formation d'hydroxyde. Cependant, à de faibles concentrations en phosphates (<10 mg/L), il existe une compétition de la part des hydroxydes, qui diminue le rapport métal/phosphate nécessaire à l'obtention chimique d'un précipité AIP. Une fois formé, le précipité a une composition amorphe, intermédiaire entre le phosphate d'aluminium cristallisé et les solides d'hydroxyde.

En utilisant de l'alun pour l'enlèvement du phosphore, le pH optimal est de 5.5 à 6.5 (Wiechers, 1987). La diminution du pH, résultant de l'addition de l'alun, dépend de l'alcalinité de l'eau usée et de la concentration en alun. Dans des cas inusuels, dans lesquels la capacité tampon (alcalinité) de l'eau usée est très basse, l'addition de produits chimiques alcalins peut être nécessaire pour rétablir la valeur du pH. Bien que des acides forts pourraient être utilisés pour abaisser le pH jusqu'à la valeur optimale requise pour la précipitation, il est plus simple d'utiliser une concentration en alun plus élevée (Metcalf & Eddy, 1991). Dans quelques cas, les sels d'aluminium ont été choisis à la place des sels ferriques ou calciques, parce que le pH correspondant à la solubilité minimale d'AlPO₄, environ 6, est compris dans la gamme optimale de pH pour l'activité microbienne des microorganismes des boues activées (Lin et Carlson, 1975).

Lin et Carlson (1975) ont également conclu que le pH était un facteur dominant, mais pas le seul critère fiable de contrôle de la précipitation du phosphore et de la turbidité de l'effluent. La quantité de phosphore présent dans l'effluent est plus dépendante de la concentration en alun que

du rapport Al:P. C'est en accord avec les résultats de Galarneau et Gehr (1997), qui ont observé que l'enlèvement du phosphore dépend des quantités d'aluminium en solution. Les résultats de plusieurs autres études (Ferguson et King, 1977; Kavanaugh et al., 1978; Luedecke et al., 1989) ont montré que la nature chimique des précipités dépend de la concentration en ion métallique ajouté. À des concentrations faibles en métal, un précipité est formé selon un rapport métal/phosphore constant (Me/P, stœchiométrique précipitation). À des concentrations en métal plus élevées, le rapport total Me/P dans le précipité augmente, probablement en raison de l'augmentation de la sorption des phosphates sur le précipité ou à la co-précipitation des hydroxydes métalliques et des phosphates métalliques.

Pour de faibles concentrations de métal, et donc aux concentrations d'orthophophates résiduels les plus élevées ($C_{p,res}$), le rapport Me/P est relativement constant révélant la formation d'un précipité d'hydroxy-phosphates métalliques suivant la stœchiométrie. Pour l'Al (III), le coefficient stœchiométrique, r = Al/P, a été estimé à 0.79 ± 0.02 et pour le Fe (III), r = Fe/P, estimé à 1.60 ± 0.05. Comme la concentration en métal a été augmentée, entraînant des concentrations en phosphates résiduels plus faibles (approximativement inférieures à 1.0 mg/L P pour l'Al(III) et 0.6-0.8 mg/L P pour le Fe(III)), le rapport Me/P a augmenté (Gates et al., 1990).

L'aluminate de sodium est quelquefois utilisé pour la précipitation du phosphore. Sa formule chimique est $Na_2Al_2O_4$ ou $NaAlO_2$. Le trihydrate granulaire commercialisé se trouve par contre sous la forme $Na_2O.Al_2O_3.3H_2O$. La réaction entre l'aluminate de sodium et le phosphate peut être exprimé comme suit :

$$Na_2O.Al_2O_3.3H_2O + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AlPO_4 \downarrow + 2NaOH + 6OH$$
(12)

La présence du NaOH a tendance à augmenter la valeur du pH plutôt que de la diminuer. Ce qui permet d'utiliser l'aluminate de sodium avec des eaux usées de faible alcalinité, dans lesquelles l'utilisation de l'alun cause une diminution excessive du pH. Le rapport molaire Al/P est de 1:1. Le rapport massique Al:P est de 0.87:1, tandis que le rapport massique aluminate de sodium/P est approximativement égal à 3.6:1 (Bowker et al., 1990).

Le chlorohydrate d'aluminium et le chlorure poly-aluminium sont d'autres produits chimiques usuellement utilisés dans la précipitation du phosphore. Dans les tests de Jar, il a été observé que le chlorure poly-aluminium était meilleur que le sulfate d'aluminium pour l'enlèvement du phosphate total, tandis que le chlorohydrate d'aluminium était moins performant par rapport aux deux autres produits chimiques (Bowker et al., 1990).

Le fer

Les sels de fer sont communément utilisés dans la précipitation du phosphore présent dans les eaux usées municipales. Les ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) peuvent être utilisés sous les formes de chlorures ferrique et ferreux, sulfates ferrique et ferreux (U.S.EPA, 1987; Wiechers, 1987). Le chlorure ferreux et le sulfate ferreux sont disponibles comme des produits d'aciérie, bien que ces solutions puissent contenir de grandes quantités d'acides chlorhydrique ou sulfurique, qui peuvent causer la diminution de l'alcalinité et du pH. La réaction entre le chlorure ferrique et le phosphate est la suivante :

$$\operatorname{FeCl}_3 + \operatorname{PO}_4^3 \rightarrow \operatorname{FePO}_4 \downarrow + 3\operatorname{Cl}$$
 (13)

Le rapport molaire Fe(III):P est de 1:1. Le rapport massique stœchiométrique Fe(III):P est de 1.8:1, tandis que le rapport massique FeCl₃:P est de 5.2:1. Comme pour l'alun, la réaction est en fait plus complexe que décrite ci-dessus. Les réactions simplifiées entre les sels ferreux (chlorure ferreux et sulfate ferreux) et le phosphate peuvent être décrites ainsi :

$$3FeCl_2 + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \downarrow + 6Cl \qquad (14)$$

$$3\text{FeSO}_4 + 2\text{PO}_4^3 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{SO}_4^2$$
 (15)

Le rapport molaire Fe(II)/P est donc de 3:2, alors que le rapport massique est de 3.2:1 (Briggs, 1996).

L'addition des sels de fer provoque la diminution de l'alcalinité, comme décrit ci-dessous :

$$\operatorname{FeCl}_3 + 3\operatorname{HCO}_3 \xrightarrow{} \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_3 \xrightarrow{} + 3\operatorname{CO}_2 + 3\operatorname{Cl}$$
 (16)

Les sels de fer sont donc plus efficaces pour la précipitation du phosphore pour une certaine gamme de pH. Quand le pH est élevé, une grande quantité d'ions OH⁻ est présente dans l'eau usée, et la réaction 16 est alors préféré à la réaction qui mène à la précipitation des ions PO_4^{3-} (réaction 13 et 14). Pour les ions ferriques (Fe³⁺), les valeurs optimales du pH, permettant la

précipitation des ions phosphates, sont comprises entre 4.5 et 5.0. Cependant, un enlèvement significatif du phosphore peut être obtenu pour des pH plus élevés. Pour les ions ferreux (Fe^{2+}), le pH optimum est approximativement de 8 (U.S.EPA, 1987; Wiechers, 1987).

Les ions ferriques (III) forment des molécules très complexes avec les pyrophosphates et tripolyphosphates, qui sont alors probablement enlevés par adsorption sur des surfaces Fe^{3+} -hydroxo-phosphate (Jenkins et al., 1971). Benedek et al. (1976, cité par Yeoman et al., 1988; De Haas et al., 2000a) ont étudié l'enlèvement du phosphore dans un système fer-orthophosphate, et ont observé que l'enlèvement était indépendant du pH, pour un rapport fer:P plus faible que 1.5, alors qu'il influençait l'enlèvement du phosphore pour des rapports supérieurs à 1.5.

Lötter (1991) a observé que la vitesse de réaction du phosphore avec les sulfates ferreux était plus faible que celles avec les sels ferriques, mais le choix de l'un ou l'autre n'avait aucun effet sur la concentration finale en phosphate. La faible vitesse de réaction était probablement due à une oxydation dans une première étape des ions ferreux en ions ferriques, avant que ces derniers ne réagissent avec le phosphate.

Jenkins et al. (1971) ont montré que la solubilité minimale du Fe(III) a lieu à un pH de 5 (une unité plus basse que pour Al(III)). Les résultats expérimentaux ont indiqué que la concentration du Fe(III) était usuellement plus élevée que prévu par la stœchiométrie FeSO₄.

Surampalli et al. (1995) ont donné deux significations à l'enlèvement du phosphore, dans un système de traitement à lagune : le phosphore est enlevé par assimilation dans la biomasse composée d'algues et de cellules bactériennes; et durant le jour, l'enlèvement du CO_2 par photosynthèse cause une diminution de l'alcalinité et une augmentation du pH, ce qui cause une précipitation des phosphates. De plus, ils ont conclu que 1) l'addition d'alun, de chlorure ferrique et de polymères dans un bassin complètement mélangé placé entre les lagunes et le clarificateur final permettait d'atteindre des concentrations en phosphore inférieures à 1 mg/L dans la plupart des systèmes évalués; 2) dans ces systèmes de lagune, aucun problème d'accumulation de boue n'a été observé (Surampalli et al., 1995).

Le calcium

La chimie de la précipitation des phosphates avec le calcium est complètement différente de celle

des phosphates avec l'aluminium et le fer (Metcalf et Eddy, 1991).

Le calcium est usuellement ajouté au procédé de traitement, par apport de chaux, $Ca(OH)_2$. Quand la chaux est rajoutée à l'eau, elle réagit avec le bicarbonate présent dans l'eau pour précipiter en CaCO₃, ensuite les ions de calcium en excès réagiront avec les phosphates, pour précipiter en hydroxylapatite (ou apatite) (Equation 17).

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH) \downarrow$$
(17)

Par conséquence, la quantité totale de calcium nécessaire correspond à la somme des quantités de calcium permettant de neutraliser les ions OH présents naturellement dans l'eau et de précipiter les phosphates présents dans l'eau en apatite (Sincero et Sincero, 2002). La quantité de chaux requise pour précipiter le phosphore de l'eau usée est d'environ 1.4 à 1.5 fois l'alcalinité totale exprimée en CaCO₃. L'un des points faibles de l'utilisation de la chaux ou des sels de calcium est que la précipitation du phosphore se produit à des valeurs élevées de pH (aux alentours de 10 ou 11), qui se trouvent en dehors des valeurs optimales de pH pour la plupart des procédés biologiques. De plus, des concentrations relativement élevées en chaux sont requises pour atteindre le pH nécessaire à la précipitation du phosphate de calcium (De Haas et al., 2000a). Quand la chaux est apportée à l'eau usée brute ou à l'effluent secondaire, l'ajustement du pH est donc habituellement requis avant un traitement ultérieur ou l'élimination des boues (Metcalf & Eddy, 1991).

Merrill et Jorden (1975) ont estimé que le dioxyde de carbone joue un rôle important dans la précipitation du phosphore. Le calcium semble précipiter en premier le bicarbonate, et dans une seconde étape il précipite le phosphore. Donc les besoins en chaux sont indépendants de la concentration en phosphate, mais sont directement liés à l'alcalinité de l'eau usée, ce qui confirme les conclusions de Jenkins et al. (1971). De plus, pour une forte alcalinité d'eau usée, le besoin est trois fois plus important pour obtenir une précipitation efficace (Shannon, 1980; Yeoman et al., 1988). Schmid et McKinney (1969) ont observé que la précipitation du carbonate de calcium était faible dans des conditions normales de traitement d'eau usée, et ont supposé que la participation de l'adsorption sur d'autres molécules était très importante dans l'enlèvement du phosphore (Yeoman et al., 1988).

Il est connu que la précipitation du phosphate de calcium est fortement influencée par la cinétique de la précipitation ainsi que par la composition chimique du milieu. Les ions hydrogène, HCO_3^- , Mg^{2+} et F⁻ sont connus pour influencer la composition et l'activité du précipité phosphate de calcium (Ferguson, 1970).

La précipitation des phosphates dans l'eau usée par le calcium a été réalisée, la plupart du temps, par addition de chaux. La plupart des schémas de précipitation du phosphate de calcium entraînent une augmentation du pH au moins égal à 10.5, parce qu'à cette valeur, l'expérience a montré qu'une concentration faible en phosphates dissous est obtenue à l'effluent. (Jenkins et al., 1971).

Cependant, la précipitation avec la chaux ou des sels de calcium est utilisée moins fréquemment parce qu'elle est plus coûteuse comparée aux précipitations utilisant des sels de fer ou d'aluminium (Arvin, 1985). De plus, le problème avec la chaux concerne l'augmentation substantielle de la boue comparée à l'utilisation des autres sels métalliques, et les complications qu'elle génère : la maintenance et les opérations liés au transport, au stockage et à l'alimentation de la chaux (US EPA, 1987).

Les différentes stratégies d'ajout de coagulants chimiques

Dans les traitements des eaux usées par boues activées, l'ajout de coagulants chimiques peut se faire à différents niveaux de la chaîne de traitement mais chaque stratégie a ses avantages et ses inconvénients (Wiechers, 1987; Yeoman et al., 1988; Lefs et al., 2001; De Haas et al., 2000). Par exemple, quand l'alun est utilisé comme coagulant, certains composés organiques concurrencent le bicarbonate et le phosphore pour les différentes formes d'Al, ce qui diminue le rendement de la précipitation du phosphore (Omoike et van Loon, 1999). De multiples configurations d'addition du produit chimique ont donc été testées et utilisées (Yeoman et al., 1988; Metcalf et Eddy, 1991; De Haas et al., 2000a; Narasiah et al., 1991) : 1) immédiatement en amont ou dans le premier clarificateur, correspondant à la pré-précipitation. Les phosphates précipités sont enlevés avec la première boue; 2) ou avant le bassin d'aération, le long du bassin d'aération ou immédiatement après le bassin d'aération, correspondant à la co-précipitation (c'est-à-dire une précipitation simultanée); 3) ou au niveau de l'effluent provenant du second clarificateur, soit la post-précipitation.

La précipitation directe

La précipitation directe du phosphore ne nécessite pas de traitement biologique en aval; ce traitement est essentiellement appliqué quand de très fortes concentrations en phosphore sont visées. La précipitation est appliquée après le premier bassin de décantation. Ce système est utilisé lorsque le milieu récepteur peut s'adapter à de fortes concentrations en carbone et en azote mais où l'eutrophisation nécessite d'être contrôlée.

La pré-précipitation

Par contre, la pré-précipitation précède le traitement biologique. L'ajout des sels est suivi d'un mélange vigoureux, d'une floculation et d'une décantation. Les polymères anioniques sont parfois ajoutés avant la floculation pour améliorer la séparation des solides. Des bases fortes sont également ajoutées entre l'instant où le fer ferreux est ajouté et le moment où le polymère est apporté, afin de contrer la chute du pH.

Les avantages de la pré-précipitation incluent : un mélange et une floculation plus adéquate, réduisant la charge en aval du procédé en DBO et en solides en suspension (MES). Les inconvénients sont : une précipitation incomplète du phosphore possible à cause de la présence d'autres formes de phosphore, un apport en produits chimiques élevés, un volume de boues important pouvant susciter des problèmes de transport (Yeoman et al., 1988; Bowker et Stensel, 1990).

L'utilisation de forte concentration en coagulants chimiques au cours de la pré-précipitation est la conséquence directe de la formation d'un complexe métallique avec la matière organique, qui rend ainsi le rendement "M coagulant/ P précipité" faible. Par ailleurs, l'aluminium et le fer sous forme ionique peuvent former des sels insolubles avec les détergents et les protéines présents dans l'eau usée. Une concentration en sel élevée a donc un effet négatif, puisqu'elle entraîne une augmentation de la production de boue par unité de phosphore enlevé (Yan et al., 2002).

La pré-précipitation est une méthode standard pour augmenter les vitesses d'enlèvement du phosphore dans la première étape de sédimentation. Même si le pH et la concentration en métal utilisé sont dépendants, l'addition de coagulant améliore constamment l'enlèvement des MES, DCO et du phosphore.

Narasiah et al. (1991) ont étudié l'enlèvement du phosphore en utilisant de l'alun ou du chlorure ferrique pour un traitement d'eau usée dans des bassins aérés en laboratoire. Ils ont noté que lors d'une pré-précipitation, quand l'alun est utilisé, le pH devait être ajusté entre 5.75 et 6.50; et lors de l'utilisation du chlorure ferrique, l'optimum était de 4.75. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Éfficacité d'enlèvement du phosphore en fonction des rapports Al/P et Fe/P lorsd'une pré-précipitation.

Efficacitó	Rapport massique		
d'anlàvament %	Alun	Chlorure ferrique	
u entevement 78	Al/P	Fe/P	
· 90	2.36	2.94	
95	2.93	3.78	
99	4.31	5.67	

Selon Lefs et al. (2001), la pré-précipitation a un grand impact sur l'enlèvement du phosphore dans l'étape biologique. Ainsi, les vitesses d'enlèvement du phosphore croient dans le procédé de boue activée, plus l'apport de produits chimiques est important au cours de la pré-précipitation. Pour une dose de Fe:P égale à 0.12:1, l'enlèvement du phosphore est de 44% avec une concentration en phosphore à l'effluent de 4.5 mg/L; pour 0.34:1, jusqu'à 79% avec 1.7 mgP/L à l'effluent et pour Fe:P égal à 0.58:1, jusqu'à 81% avec 1.5 mgP/L. Tandis que d'autres auteurs ont montré qu'une dose plus élevée que 1:1 devrait être requise pour atteindre 70% d'enlèvement de phosphore (Lefs et al., 2001).

La précipitation simultanée

La précipitation simultanée consiste à ajouter des sels dans le bassin d'aération ou dans le bassin de réaction. Ce type de précipitation offre des avantages comme des inconvénients (Arvin, 1985; Wiechers, 1987; Yeoman et al., 1988; De Haas et al., 2000a). Les principaux avantages sont énumérés ci-dessous :

- Mode opératoire simple (il n'est pas nécessaire d'avoir un flux proportionnel à la concentration puisque le recyclage continu provenant du second clarificateur permet une rétention des précipités dans la biomasse);
- 2. Flexibilité des conditions opératoires (dépendamment des concentrations en phosphate à

l'affluent et à l'effluent);

- 3. Faibles coûts, puisqu'il n'y a pas de techniques tertiaires de séparation des solides;
- 4. Amélioration de la décantation et de la déshydratation des boues;
- On obtient simultanément de faibles concentrations en DCO et en solides en suspension à l'effluent.

Le principal inconvénient de cette stratégie, en sus de l'augmentation de la production de boue, est que la turbulence causée par le mélange vigoureux et la floculation peuvent induire des conditions indésirables pour le traitement biologique (Rybicki, 1997, cité par Baetens, 2001). La diminution du pH semble être l'un des effets péjoratifs de l'apport de produits chimiques. Une correction du pH et de l'alcalinité est donc souvent nécessaire. Par ailleurs, une inhibition partielle du mécanisme de la déphosphatation biologique a aussi été notée. En effet, les recherches effectuées pour combiner l'enlèvement biologique à un enlèvement chimique du phosphore ont révélé qu'un des procédés biochimiques, crucial à l'EBP (au stockage des poly-P), est inhibé par l'ajout des produits chimiques (Lötter, 1991; Maurer et Boller, 1999). Seyfried et al. (1988) ont, de leur part, montré que l'ajout du sulfate ferreux est un inhibiteur des *Nitrosomonas*.

Une comparaison des enlèvements chimique et biologique du phosphore dans un RBS a été conduite par Letchum et al. (1987, cité par Yan et al., 2002). Il a été conclu que le RBS permet d'enlever biologiquement le phosphore, sans addition chimique. Cependant, le traitement chimique est combiné au traitement biologique conventionnel pour atteindre une concentration faible en phosphore à l'effluent (1 à 2 mg/L) (Surampalli et al., 1997; Yan et al., 2002). Les procédés chimiques continuent à jouer un rôle important dans les systèmes d'enlèvement du phosphore, car le remplacement de ceux-ci par la déphosphatation biologique se fait lentement et ce traitement biologique n'est pas réalisable pour n'importe quelle situation.

De Haas et al. (2000c) ont mené une étude sur l'effet d'un ajout d'alun sur l'enlèvement biologique du phosphore dans un système de boues activées, à échelle pilote. Deux usines pilotes à boues activées opérant à flux continu (36 l/jour) ont été utilisés pour développer une "semidéphosphatation biologique" en ajoutant de l'acétate à l'affluent : l'un des réacteurs était utilisé

comme test (avec un ajout d'alun), tandis que l'autre était gardé comme témoin (sans addition de produits chimiques). L'enlèvement supplémentaire du phosphore dû à la précipitation chimique était mesuré en faisant la différence entre les taux d'enlèvement du phosphore dans les deux réacteurs utilisés. De Haas et al. (2000c) ont également observé que la déphosphatation biologique est partiellement inhibée par l'apport d'alun. Cependant, le degré d'inhibition était relativement bas, de l'ordre de 15-25% (approximativement). Cet ajout d'alun était suffisant pour permettre un enlèvement supplémentaire de l'ordre de 3 à 7 mg P/L. Le maintien du fonctionnement du système (la déphosphatation biologique combinée à l'ajout d'alun) était possible durant une période continue équivalente à 7 âges de boue (De Haas et al., 2000c).

De Haas et al. (2000d) ont aussi étudié l'enlèvement du phosphore en utilisant une coprécipitation au chlorure ferrique, une nette amélioration de l'enlèvement du phosphore a été observée à chaque fois que l'ajout de FeCl₃ avait lieu. En moyenne, 0.75 moles de phosphore total par mole de Fe ajouté ont été enlevées. La précipitation était aussi plus efficace pour un âge de boue de 20 jours que de 10 jours.

Lin et Carlson (1975) ont conduit des études en batch afin de comparer les capacités d'enlèvement du phosphore avec le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ et l'aluminate de sodium, Na₂O.Al₂O₃.3H₂O (Al³⁺ est ajouté à la fin du bassin d'aération). Ils ont conclu que : 1) l'alun est plus efficace que l'aluminate de sodium pour l'enlèvement du phosphore dans l'eau usée; 2) quand un ajout d'environ 10 mg Al/L est appliqué, la concentration en orthophosphates et en phosphore total dans l'effluent traité à l'alun atteint des valeurs aussi basses que 0.0 et 0.6 mg P/L respectivement; 3) l'augmentation du pH par addition du NaOH produit un effluent très trouble (ce qui indiquait que ce procédé n'est pas fait pour une eau alcaline, à moins que le pH ne soit ajusté après addition de l'alun); 4) la qualité de l'effluent (DBO, DCO et turbidité) est meilleure avec un apport d'alun, cependant l'effluent traité avec de l'alun contient plus de matière organique non-biodégradable et de composés inorganiques, parce que l'alun floculait la portion biodégradable de la matière organique.

Narasiah et al. (1991) ont aussi effectué des tests de co-précipitation à l'alun et au chlorure ferrique en laboratoire. Alors que le pH était maintenu à 6.5 lors des expériences avec l'alun, le pH optimum lors de l'utilisation du chlorure ferrique était plutôt de 4.75. Les résultats sont

regroupés ci-dessous :

Tableau 4 Éfficacité d'enlèvement du phosphore en fonction des rapports Al/P et Fe/P lors d'une co-précipitation.

Efficacité d'enlèvement %	Rapport massique	
	Alun Al/P	Chlorure ferrique
90	2.36	5.76
95	2.93	7.17

Thomas et al. (1996) ont évalué l'enlèvement biologique du phosphore combiné à un traitement chimique dans une usine pilote. L'alun ou le chlorure ferrique (dépendamment du test) ont été ajoutés à chaque ligne d'alimentation. Les conclusions suivantes ont été établies : 1) La concentration en alun ou en chlorure ferrique enlevait principalement la fraction d'orthophosphate; 2) Sur une base d'équivalent molaire, l'alun était plus performant que le chlorure ferrique; 3) Il n'y avait aucune différence au niveau des coûts de traitement entre l'alun et le chlorure ferrique; 4) Le traitement à échelle réelle produit un effluent avec une concentration en orthophosphates aussi basse que 0.01 mg/L et une concentration moyenne en phosphore total de 0.5 mg/L (Thomas et al., 1996).

Lötter (1991) a conduit des tests en laboratoire en batch pour vérifier l'efficacité de la précipitation du phosphate avec du chlorure ferrique, du sulfate ferrique et ferreux, dans un procédé de co-précipitation. Les résultats ont montré que la quantité de phosphate a été réduite en 30 minutes à des valeurs inférieures à 1 mg/L, en présence de sels ferriques et ferreux.

Ferguson et al. (1973) ont montré qu'à un pH inférieur à 9, il est possible d'atteindre une concentration résiduelle en phosphore inférieure à 2 mg/L par ajout de phosphates de calcium. Ils ont établi qu'il n'est pas possible d'utiliser ce procédé comme étape tertiaire d'enlèvement du phosphate parce que le réacteur doit être grand et que malgré cela l'enlèvement maximal atteint (90 à 95%) n'est pas aussi bon que pour les autres procédés de précipitation.

Il est possible d'utiliser la précipitation de phosphate de calcium à de faibles valeurs du pH dans un système de boue activée si les caractéristiques suivantes de l'eau usée existent et les critères de configuration adhèrent à : 1) Les limites maximales en alcalinité et en concentration de

magnésium pour chaque procédé envisagé sont respectivement 350 mg/L de CaCO₃ et 24 mg/L de Mg (Ferguson et al., 1973); 2) Le recyclage des solides provenant du bassin de sédimentation secondaire doit être rapide, afin que le pH ne baisse pas et n'entraîne pas de redissolution des solides ayant déjà précipité; 3) Le pH doit être compris entre 7.5 et 8.5, et ne doit pas dépasser 8.5, valeur compatible avec la croissance des bactéries et à laquelle la précipitation du carbonate de calcium, de faible concentration, a lieu.

Ferguson et al. (1973) ont étudié la co-précipitation du phosphate de calcium pour des pH faiblement alcalins. La précipitation du phosphate de calcium provenant de l'eau usée pour des pH inférieurs à 7 offre la perspective de diminuer les coûts chimiques obtenus avec des procédés avec de la chaux, à l'alun ou avec des sels de fer. Pour un pH entre 7.2 et 8.1, plus le pH augmentait, plus la quantité de phosphate résiduel diminuait. Par ailleurs, aucun test n'a été effectué au-delà de 8.2, pour savoir si la concentration en phosphore résiduaire continuait à diminuer ou pas. Deux facteurs imposent les limites pour des valeurs supérieures du pH (un facteur chimique et un autre biologique). La précipitation du carbonate de calcium est indésirable parce qu'elle interfère avec la précipitation du phosphate de calcium et il en résulte une plus grande quantité de phosphore résiduel à l'effluent. Les organismes de la boue activée doivent s'adapter à des valeurs du pH jusqu'à 8.5. Ferguson et al. (1973) ont estimé que le meilleur pH pour un procédé de précipitation alcaline est compris entre 7.5 et 8.5.

Il est important de noter l'effet du magnésium sur les mécanismes biologiques et chimiques. En effet, la présence du magnésium tend à réduire la précipitation des phosphates de calcium pour un pH inférieur à 9, probablement par substitution du calcium ou par adsorption des cristaux de calcium phosphate. En présence de 0.8 mM de magnésium (un rapport molaire Ca/Mg de 2.5), l'enlèvement des phosphates a été réduit d'environ 20%. Avec 1.8 mM de magnésium, l'enlèvement du phosphore a été réduit de 80%. Donc, pour un milieu légèrement alcalin, une concentration en magnésium de 1 mM est environ le maximum qui peut être toléré sans une réduction sérieuse de l'enlèvement chimique du phosphore (Metcalf et Eddy, 1991). D'autre part, Ferguson et al. (1973) et Jenkins et al. (1971) ont observé que pour un pH < 9, la présence de Mg²⁺ cause la précipitation de phosphate beta-tricalcium plutôt que de l'apatite et la précipitation du carbonate magnésium calcium plutôt que de la calcite, entraînant une solubilisation du phosphore. Pour des valeurs de pH de 10.5 ou plus, Mg(OH)₂ est précipité et les

effets de Mg^{2+} sur la solubilité des phosphates tendent à disparaître (Ferguson, 1970; Jenkins et al., 1971). Par ailleurs, le sel soluble struvite (phosphate ammoniaco-magnésien, MgNH₄PO₄.4aq) nuit considérablement aux systèmes de digestion anaérobie. Ce sel semble être un problème potentiel pour plusieurs usines d'enlèvement biologique des nutriments (EBN) utilisant une seule ligne de traitement. Cependant, les bénéfices peuvent être importants si la précipitation du struvite a lieu dans les digesteurs. Par ailleurs, ce sel ne contient que trois nutriments (phosphore, azote et magnésium) et aucun constituant toxique (Schulze-Rettmer, 1991).

Narasiah et al. (1991) ont évalué l'efficacité d'enlèvement du phosphore total par ajout d'alun et de chlorure ferrique, à différentes étapes du traitement. Deux lagunes aérées successives ont été alimentées essentiellement par de l'eau usée domestique. Les points d'échantillonnages sont les suivants : 1) l'effluent sortant de la première lagune; 2) l'effluent sortant de la seconde lagune; 3) l'effluent final. Ils ont comparé les taux d'enlèvement du phosphore total obtenus pour les deux premiers points d'échantillonnages. A la seconde lagune, pour un même degré d'enlèvement du phosphore total, une concentration plus élevée en coagulant était nécessaire. En effet, à la première étape du traitement, un rapport Al/P de 1.50 était suffisant pour atteindre presque 97% d'enlèvement du phosphore total, alors que pour ce même pourcentage, à la deuxième étape du traitement, le rapport Al/P devait être de 4.50, soit presque 3 fois la concentration en alun. La raison semble être qu'à la première étape, la concentration en phosphore total dans l'eau usée est presque 2 fois plus forte que dans la deuxième étape. De plus, Narasiah et al. (1991) ont déduit que le chlorure ferrique n'était pas aussi efficace que l'alun pour l'enlèvement du phosphore. En effet, le rapport molaire du chlorure ferrique, qui est plus grand que le rapport molaire Al/P, signifie que son dosage augmente les coûts d'opération de l'usine. L'efficacité de l'enlèvement du phosphore variait entre 90 et 95% dans le cas de l'alun et du chlorure ferrique. L'ajout dans une zone de forte concentration en phosphore avait donc clairement amélioré la précipitation lors du procédé. Cependant, aucune étude n'a vérifié l'effet de l'ajout du coagulant dans cette zone sur le procédé biologique.

Henze (1996) a étudié l'addition du sulfate ferreux dans le bassin de boue activée, dans un rapport molaire de 0.8-1.2 coagulant/phosphore pour pouvoir le précipiter chimiquement. Le sulfate ferreux, dû à son coût faible, est le plus populaire des précipitants lorsqu'il s'agit de

précipitation simultanée. Le fer ferreux a été oxydé dans un bassin d'aération en fer ferrique avant que la précipitation n'ait lieu. Par ailleurs, Lötter (1991) propose de rajouter le fer avant la fermentation primaire afin d'éviter l'effet inhibiteur progressif.

La post-précipitation

Dans le cas de la post-précipitation, les produits chimiques sont ajoutés après le deuxième clarificateur (bassin de décantation). La plupart des systèmes en Suède conçus pour l'enlèvement du phosphore utilisent des procédés chimiques et ceux qui ont opté pour un traitement biologique ont combiné leur procédé à un système de traitement chimique (WEF, 1998). En effet, en 1980, 89% des stations d'épuration en Suède utilisaient la post-précipitation pour l'enlèvement du phosphore des eaux usées. Par ailleurs, Hultman et al. (1985) ont souligné que les différents modes opératoires utilisés pour le traitement des eaux usées en Suède incluent la combinaison de la pré-précipitation et de la post-précipitation, ainsi que le recyclage des boues après un post-traitement au sein du réservoir d'aération ou à la tête de l'installation afin d'accroître l'enlèvement du phosphore.

Les avantages de la post-précipitation incluent un faible ajout de produits chimiques, un excellent enlèvement en phosphore à l'effluent et une faible production de boue. Le principal désavantage de la post-précipitation est qu'elle requiert des installations supplémentaires pour l'ajout et le mélange de produits chimiques (Yeoman et al., 1988; De Haas et al., 2000a).

Kavanaugh et al. (1978) ont comparé la post-précipitation aux autres systèmes pour les mêmes ajouts de coagulants, et ils ont remarqué qu'avec la post-précipitation ils obtenaient un enlèvement supplémentaire de carbone organique et un traitement plus stable.

Plusieurs ajouts de produits chimiques

L'addition chimique à différents points au cours du procédé de traitement (pré-, co- et postprécipitation) a permis de déterminer l'efficacité et le rapport coût/efficacité de l'enlèvement du phosphore dans l'eau usée (Bowker et Stensel, 1990). Les avantages de cette approche sont l'augmentation de la flexibilité du mode opératoire et la réduction des besoins chimiques pour atteindre le niveau de phosphore exigé à l'effluent. Dans la configuration des nouvelles installations de traitement, la mise en place de multiples points d'ajout chimique est recommandée (Bowker et Stensel, 1990). Cependant, l'utilisation d'un seul point d'ajout de coagulant semble convenir lorsque les limites du phosphore à l'effluent sont modérées.

Richwine et al. (1992) ont décrit des tests à échelle du laboratoire, à échelle pilote et à échelle réelle, à l'usine de traitement Rock Creek, à Hillsboro, Oregon. La concentration en phosphore à l'effluent ne doit pas être supérieure à 0.07 mg/L. La stratégie utilisée était d'additionner de l'alun dans le premier bassin pour réduire le phosphore de l'effluent primaire à environ 2 mg/L (un rapport molaire Al/P = 1.4:1). L'assimilation biologique durant la nitrification de la boue activée avait réduit le phosphore total de l'effluent secondaire aux alentours de 0.15 à 0.35 mg/L. Puis, l'addition d'alun (rapport molaire Al/P d'environ 15:1) dans le clarificateur tertiaire réduisait le phosphore total à des valeurs à l'effluent <0.07 mg/L. Hemphill et al. (1990) ont obtenu des résultats similaires provenant de tests effectués à échelle réelle, en utilisant la même stratégie et une configuration similaire incluant une filtration de l'effluent. L'addition d'alun dans le système primaire augmentait l'enlèvement de la DBO₅ et des TSS de façon significative, comparé à un traitement sans ajout chimique.

D'Elia et Isolati (1992) ont étudié un mélange de PAC (polyaluminum hydroxy-chlorure) et du chlorure ferrique (FeCl₃) pour la co-précipitation du phosphate dans une usine de boue activée conventionnelle. L'ajout de 50 mg/L de chlorure ferrique dans le bassin d'aération et l'ajout de 30 mg/L de PAC dans le système de recyclage des boues permettaient une réduction du phosphore d'approximativement 85% comparés aux 50-70% obtenus pour un ajout de 120 mg/L de chlorure ferrique seul. Et, ce système améliorait la nitrification/dénitrification d'environ 30%. De plus, D'Elia et Isolati (1992) ont remarqué que l'efficacité du système PAC+FeCl₃ restait assez constante, montrant un meilleur contrôle des effets des variations journalières des débits et de la concentration de la matière organique.

Production de boue

La production de boue est l'une des considérations les plus importantes dans l'évaluation du procédé de traitement (Lin et Carlson, 1975). Les solides en suspension et les solides produits par réaction chimique contribuent à la production de boue au cours de l'enlèvement du phosphore (Sincero et Sincero, 2002). L'addition d'alun dans un procédé conventionnel de boue activée exige un volume plus grand du réacteur et une production de boue de 28% plus

importante pour atteindre une concentration faible en phosphore à l'effluent (<0.5 mg P/L). De même, un système incorporant un enlèvement de l'azote et un enlèvement chimique du phosphore requiert un volume total de 20% plus grand et produit 41% de plus de boue qu'avec un enlèvement biologique du phosphore pour une même qualité d'effluent (Briggs, 1996).

Selon l'étude de De Haas et al. (2000c), la production de boue (MVES) a augmenté légèrement (<1 à 17% en moyenne) lors de l'ajout d'alun, et l'augmentation des TSS était plus accentuée avec l'apport d'alun. L'augmentation des TSS était prévisible à cause de la masse supplémentaire de précipités chimiques (c'est-à-dire les solides inorganiques en suspension (ISS)) présents dans la liqueur mixte.

Par ailleurs, De Haas et al. (2000d et 2001a) ont aussi trouvé que la production de boue était plus importante avec un apport de chlorure ferrique-ferreux. Des augmentations mineures en MVES (3 à 15%) ont été notées, particulièrement durant des périodes où le phosphore était faible. Ces changements suggèrent que le fer (ou l'hydroxyde de fer) affecte le mécanisme de coagulation/biodégradation de la matière organique, dans un système de boue activée. Des augmentations significatives des TSS ont été, comme prévu, observées dues aux ISS supplémentaires amenés par le précipité chimique.

En général, une augmentation de la concentration des ions métalliques menait à une augmentation de la quantité des matières inertes dans les MLSS et une diminution du %MVES indiquant une diminution de l'activité de la biomasse (Lefs et al., 2001). Il a été prouvé que le %MVES diminuait d'environ 20% avec l'augmentation de l'ajout du métal. Les MLSS augmentaient donc de façon prononcée dans un bassin avec ajout de sulfate d'aluminium où la concentration en MLSS passe de 1560 à 3940 mg/L comparé au "témoin" où la concentration en MLSS passe de 1560 à 3940 mg/L comparé au "témoin" où la concentration en MLSS est de 1730 mg/L. Schmidtke (1980) a estimé une augmentation moyenne de la masse de boue de 26% et 35% pour les ions de fer et d'aluminium respectivement. La présence simultanée de sels d'aluminium et de fer entraîne la formation de flocs plus denses. La densité a été observée par une augmentation dans le nombre et la dureté de ces flocs observés par microscope. Les flocs d'alun apparaissaient plus denses que les flocs de sulfate ferrique. Schmidtke (1980) a également remarqué que les flocs produits par l'apport d'alun permettaient une meilleure déshydratation, que les flocs les plus denses produits par l'ajout de sulfate ferrique. D'après une

étude de 50 usines conventionnelles de boue activée situées au Canada, Schmidtke (1980) a observé une augmentation moyenne de 26% de la production de boue (à cause de l'apport chimique) sur une base massique et de 35% sur une base volumique. Des données similaires ont été relevées pour les usines BNR.

Selon D'Elia et Isolati, (1992), les flocs résultant des sels d'aluminium sont moins denses et plus lents à se former que ceux résultant des sels de fer. D'Elia et Isolati (1992) ont souligné que les sels de fer conduisent rapidement à la formation de flocs ''bien-développés'' ayant de bonnes caractéristiques de décantation, mais augmentent considérablement la production de boue. Par ailleurs, les composés d'aluminium semblent être plus efficace pour neutraliser les charges de surface et donc plus efficace dans des procédés de coagulation-floculation que les sels de fer (D'Elia et Isolati, 1992 cité par De Haas et al., 2000a).

Parmi les sels d'aluminum disponibles sur le marché, le PAC semble être le plus efficace pour déstabiliser les colloïdes (meilleur aussi pour la coagulation de la matière organique) et pas très dépendant de l'intensité de mélange, comparé aux sels métalliques non-hydrolysés, comme l'alun (De Haas et al., 2000a).

Les coûts

Jenkins et al. (1971) ont constaté que les traitements chimiques étaient moins utilisés que les traitements biologiques, car ces derniers étaient plus économiques et posaient très peu de problèmes techniques par rapport aux premiers. De plus, Osborn et al (1986) ont montré que les coûts supplémentaires dus à l'enlèvement des phosphates par précipitation chimique sont de 4.94 US¢/kl comparativement à l'option biologique, qui ne coûterait que 3.86 US¢/kl.

Ferguson et al. (1973) ont étudié la précipitation du phosphate de calcium à des valeurs de pH faiblement alcalines. Ils ont conclu que le choix du produit chimique n'entraîne pas de différences significatives dans le capital, la maintenance ou les autres coûts d'opération.

Malgré le coût élevé, l'utilisation de la précipitation chimique ne peut pas être évitée dans les vielles usines de traitement, qui ne sont pas configurées pour un enlèvement de nutriments.

L'adsorption du phosphore

D'autres méthodes pour l'enlèvement du phosphore consistent à adsorber le phosphore sur de l'aluminium activé, par échange d'ion, par méthodes électrochimiques ou par biofiltration (Meganck et Faup, 1988).

Les mécanismes d'adsorption interviennent au cours du procédé de précipitation, en augmentant les taux d'enlèvement du phosphore à un niveau plus élevé que si une précipitation seule avait lieu. L'adsorption comme première méthode d'enlèvement du phosphore a été testée à échelle pilote et en laboratoires. L'adsorption est l'une des technologies les plus attractives (techniquement et économiquement) pour la récupération des phosphates des eaux usées, car aucune boue supplémentaire n'est produite, les réactifs n'ont pas besoin de surmonter une haute alcalinité, et le pH de l'eau usée n'est pas affecté (Briggs, 1996).

Plusieurs études ont montré que l'adsorption est aussi importante que la précipitation lors de l'enlèvement de polyphosphore dans une eau usée (Jenkins et al., 1971; Luedecke et al., 1989; Galarneau et Gehr, 1997; Maurer et Boller, 1999). D'autres études sur l'enlèvement du phosphore dans les sols contenant du fer et de l'aluminium solides ont également montré que l'adsorption est un important mécanisme d'enlèvement du phosphore (Helyar et al., 1976; Kyle et al., 1975; Ryden et al., 1977; Kuo et Lotse, 1974).

Des interactions possibles entre les espèces $PO_4^{3^2}$ dissous et les surfaces métalliques hydroxyde/oxyde peuvent être résumées par une série d'équations d'équilibre décrivant l'état final de la transformation du phosphore vers les surfaces solides. Les équations d'équilibre et les constantes d'équilibre correspondantes pour des interactions spécifiques du $PO_4^{3^2}$ sur les surfaces α -FeOOH ont été décrites par Stumm et Sigg (1979, cité par Maurer et Boller, 1999) et sont présentées dans le Tableau 5.

Avec ces équations d'équilibres, les concentrations résiduelles des phosphates en solution peuvent être calculées de façon similaire que pour des réactions de précipitation. Cependant, les résultats peuvent être fortement influencés selon les surfaces spécifiques disponibles pour l'adsorption. Comme la surface active des précipités dans l'eau est souvent inconnue et à peine accessible par des mesures expérimentales, des estimations lors d'expériences d'enlèvement du phosphore sont la plupart du temps réalisées. Une comparaison des résultats mesurés et calculés relève que les mécanismes d'adsorption considérés peuvent convenablement décrire un phosphore résiduel jusqu'à un rapport molaire Fe/P d'environ 2.2. Pour calibrer les données on suppose une surface spécifique de 1000 m²/g Fe(OH)₃ (Boller, 1980, cité par Maurer et Boller, 1999).

Relations d'équilibre			рК
FeOH ₂ ⁺	\Leftrightarrow	$FeOH + H^+$	6.4
FeOH	\Leftrightarrow	$FeO + H^+$	9.25
FeOH + H ₃ PO ₄	⇔	$FePO_4H_2 + H_2O$	9.5
FePO ₄ H ₂	⇔	$FePO_4 + H^+$	4.4
FePO₄H⁻	⇔_	$FePO_4 + H^+$	6.6
2FeOH + H ₃ PO ₄	⇔	$Fe_2PO_4H + 2H_2O$	-8.5
Fe₂PO₄H	⇔	$Fe_2PO_4 + H^+$	4.0

Tableau 5Équations d'équilibre pour des interactions du PO4 sur des surfaces α-FeOOH.

Luedecke et al. (1989) ont développé un modèle qui propose une première série d'équations pour la précipitation chimique et une seconde pour l'adsorption des phosphates sur les solides formés durant la précipitation. Les parties de la précipitation ont été aussi calculées en accord avec les équations dans le Tableau 5. De ces résultats, les solides formés, Fe(PO₄)r(OH)3r-3(s) et Fe(OOH)(s) sont calculés et introduits comme surface offrant des sites d'adsorption pour un enlèvement supplémentaire des orthophosphates. Les relations suivantes (18 et 19) ont été proposées pour décrire l'adsorption du phosphore sur les précipités chimiques.

$$C_{P,ads} = K_a X_a \frac{[PO_4^{3-}]_{res}}{[OH^{-}]^3}$$
 (18)

 $C_{P,ads}$ = concentration des phosphates adsorbés, mg P/L K_a = coefficient d'adsorption $[PO_4^{3^-}]_{res}$ = concentration résiduelle en phosphore, mol P/L $[OH^-]$ = concentration en ion hydroxyde, mol OH⁻/L. X_a = concentration des précipités chimiques, en mg TSS/L.

X_a correspond à la production de la boue, peut être calculée par la masse sèche des précipités :

65

$$X_{a} = (3r-3)C_{p,prec} + C_{Fe,prec}$$
(19)

Jenkins et al. (1971) ont observé que les hydroxo-phosphates d'aluminium précipitent et floculent rapidement. Le précipité formé initialement tend à contenir un excès d'hydroxyde, plus l'âge de boue est grand, et de plus il est possible que le recyclage des solides précipités améliore l'adsorption et donc l'efficacité de l'enlèvement des phosphates. Galarneau et Gehr (1997) ont mené une étude sur la capacité d'enlèvement des phosphates par l'hydroxyde d'aluminium. Ils ont montré que l'enlèvement des orthophosphates par l'aluminium semble entraîner la sorption des phosphates sur Al(OH₃), que l'alun soit d'origine commerciale ou qu'il provienne de la boue elle-même (Galarneau et Gehr, 1997). Ils ont conclu que l'alun de la boue a une capacité de sorption sur le phosphore réactif et non-réactif. Cependant, plus l'alun de la boue était vieux, plus son affinité pour le phosphore réactif diminuait, alors qu'elle restait constante avec le phosphore non-réactif. La perte de la capacité d'adsorption de la boue avec le temps de stockage était compatible avec la théorie qui maintenait que les solides contenus dans la boue perdent des sites de surface puisqu'ils ont été transformés en solides cristallins (Galarneau et Gehr, 1997).

Par ailleurs, la capacité d'adsorption dépend fortement du pH. En effet, la capacité augmente quand le pH diminue. Quand le pH est inférieur à 4.0 (\pm 0.5), la capacité d'adsorption diminue en raison de la solubilité de l'alumine. Quand le pH est au-dessus de 8, la capacité d'adsorption augmente si Ca²⁺ et Mg²⁺ sont présents dans l'eau usée à cause de la précipitation sur la surface d'aluminium. Les résultats ont montré qu'il existait une relation significative entre la taille des particules d'aluminium, la concentration in situ, le pH, le temps de contact et la qualité de l'effluent vs. temps d'opération. Ceci correspond très bien à la théorie générale d'adsorption (Brattebø et Ødegaard, 1986).

Les modèles d'équilibre et/ou les modèles d'adsorption permettent la prédiction du phosphore résiduel dans un effluent d'usine de traitement d'eau usée sous une large échelle de conditions opératoires. Un modèle ne peut en général être valable pour tous les traitements parce que les paramètres du modèle dépendent de la composition de l'eau usée, et par-dessus tout de la spéciation du phosphore (Maurer et Boller, 1999).

Il est simpliste de penser que le système de traitement d'eau usée par un enlèvement chimique du phosphore correspond à une précipitation directe du phosphate métallique (De Haas et al.,

66

2000a). Il est plus probable qu'une part majeure de l'enlèvement chimique du phosphore, à concentrations relativement faibles, correspond premièrement à la formation d'hydroxyde métallique amorphe, suivi par un échange d'un certain nombre d'ions entre les hydroxydes et les phosphates. Il est probable que l'ion hydroxyde et l'ion phosphate soient incorporés comme pont de liaison entre les chaînes hydroxyde métallique. Il existe donc certaines évidences, provenant d'observation au microscope d'interaction directe, entre les polymères biologiques (par exemple, les polysaccharides ou des polymères) présents dans la boue activée, l'hydroxyde métallique et l'hydroxyde phosphate précipité chimiquement. Il apparaît improbable que les composés chimiques et biologiques opèrent indépendamment les uns des autres, mais les méthodes disponibles pour la mesure de cette interaction sont très limitées jusqu'à présent (De Haas et al., 2000a).

1.3. Les modèles mathématiques

1.3.1. Les différents modèles ASMs

Plusieurs études ont été mises en place pour modéliser le traitement des effluents par un système de boues activées. En raison de la complexité du procédé, l'optimisation heuristique est rarement efficace, et une approche basée sur la modélisation est souvent nécessaire.

Dans cette partie, nous proposons dans un premier temps une revue des trois modèles de boues activées ("Activated Sludge Model"): ASM1, ASM2 et son extension ASM2d, ainsi que l'ASM3. Après avoir résumé l'évolution du modèle ASM, nous comparerons les trois modèles entre eux, afin de noter les points qui les différencient. Ainsi, un utilisateur pourra choisir, en connaissance de cause, le modèle le plus adapté au traitement de l'eau usée considérée.

Un modèle précis, complet et fiable de boues activées facilite énormément la tâche des concepteurs et des opérateurs de stations d'épuration. Disposant d'un modèle, il devient possible de prévoir l'impact d'un changement des caractéristiques de l'affluent (tels que le débit, la charge, la composition, etc.) et des paramètres d'opération (comme l'âge des boues, la température, le taux de recirculation) sur la performance du système.

Cependant, les modèles avec une structure de biomasse ont encore une validité limitée, parce que le nombre de paramètres inconnus est très grand et seulement quelques données expérimentales sont disponibles. De plus, la prédiction donnée par un modèle complexe doit être interprétée avec prudence.

En 1983, l'IAWQ, "International Association on Water Quality", a formé un groupe de travail pour faciliter l'application des modèles à la conception et au fonctionnement de systèmes de traitement biologique des eaux usées. Les modèles élaborés ont pour dénomination ASM pour "Activated Sludge Model".

Initialement, les efforts étaient concentrés sur la modélisation des systèmes d'enlèvement du carbone, de la nitrification et de la dénitrification. Ce n'est qu'en 1986 que le premier modèle mathématique de base, qui explique la biochimie de l'EBP, a vu le jour (Wentzel et al., 1986, 1989a et 1989b). Plusieurs modèles sont apparus ensuite, mais ils ont été très peu utilisés à cause de leurs faibles degrés de fiabilité (modèles trop complexes et ordinateurs pas assez puissants).

Le modèle de boue activée

Structure de la matrice

Le groupe de travail désigné par l'IAWQ a suggéré pour la représentation du modèle, une structure matricielle qui a été introduite par Petersen (1965). Tous les éléments de cette matrice sont exprimés en unités DCO.

Dans le modèle ASM, tous les procédés qui ont lieu dans un traitement d'eau sont ramenés à N transformations, principalement subdivisés selon les microorganismes, et M composés.

Le modèle quantifie la cinétique¹ et la stœchiométrie².

Si les procédés sont caractérisés avec l'indice 'j' et les composants avec l'indice 'i', les

¹ Dépendance des vitesses des réactions envers la concentration des composés dans le système.

² Relation d'un composé avec un autre dans une réaction.

coefficients stœchiométriques sont représentés par ' $\nu_{j,i}$ ', les vitesses du procédé sont caractérisées par ' ρ_j ' (Henze et al., 2000). De sorte que la vitesse de production du composant 'i', (r_i), dans tous les procédés parallèles puisse être calculée à partir de la sommation :

$$n = \sum v_{j,i} \rho_j$$
, pour tous les procédés j (20)

La difficulté majeure dans la mise en œuvre de ces modèles réside en deux points :

- ✓ La détermination des paramètres cinétiques, pour une température donnée;
- ✓ Le calibrage des modèles, pour une eau usée particulière.

Équations de conservation (équations bilan)

Les équations de conservation (Henze et al., 1987) sont les équivalents mathématiques du principe dont l'énoncé est : "Dans les réactions chimiques, les éléments, les électrons et les charges nettes ne peuvent ni se perdre ni être créés" (Lavoisier, 1789).

Le coefficient de conversion du matériel c, auquel la conservation doit être appliquée, est caractérisé par 'i_{c,i}.'

Une réaction de conservation valable pour tout le processus 'j' et tous les matériaux sujets à la conservation est écrite ainsi :

$$n = \sum v_{j,i,i,i} = 0$$
, pour tous les composantes i (21)

Remarques générales sur les composantes du modèle ASM

Les matières organiques

Le choix des notations dans les modèles ASMs est tel que X représente la matière particulaire, et S la matière soluble. En général les particules sont considérées liées à la boue activée (les particules sont en général soit floculées soit adsorbées sur les flocs) (Henze et al., 1995).

Les matières organiques se divisent en deux composés distincts :

✓ Les biodégradables : les matières facilement et lentement biodégradables;

✓ Les non-biodégradables : les matières inertes solubles et particulaires.



(1) <u>Les matières facilement biodégradables</u> (RBCOD) sont considérées comme des matières solubles. Ce sont des molécules relativement simples, qui peuvent être directement utilisées pour la croissance d'une nouvelle biomasse.

(2) <u>Les matières difficilement biodégradables</u> (SBCO) sont traitées comme des matières organiques particulaires. Ce sont des molécules relativement complexes, qui doivent être converties dans un milieu extracellulaire en MES afin d'être utilisées.



*<u>Les matières considérées comme non-biodégradables</u> sont en fait biologiquement inertes et les boues activées ne changent en rien leur forme initiale. Leurs concentrations à l'effluent sont donc toujours égales à leurs concentrations à l'affluent.

Les matières azotées dans l'eau usée

L'azote est aussi composé d'une partie biodégradable et non-biodégradable. Les composés particulaires de la partie non-biodégradable de l'azote sont associés à la partie particulaire non-biodégradable de la DCO. En effet, la partie soluble non-biodégradable étant généralement négligeable, elle n'est pas incorporée au modèle ASM1.

L'azote organique particulaire, X_{ND} , est hydrolysé en azote organique soluble, S_{ND} , en parallèle avec l'hydrolyse de la matière organique difficilement biodégradable. Les bactéries hétérotrophes convertissent l'azote organique soluble, S_{ND} , en ammoniaque (Ammonification). Puis l'ammoniaque est transformé par les autotrophes en nitrates (Nitrification), qui, à leur tour, sont réduits en azote gazeux, par une microflore hétérotrophe, en condition anoxique



(Dénitrification).

La biomasse

La biomasse se divise, dans les modèles ASMs, en trois composantes :

✓ La biomasse hétérotrophe active $(X_{B,H})$;

 \checkmark La biomasse autotrophe active (X_{B,A});

 \checkmark Les produits particulaires provenant de la décomposition de la biomasse (X_P).

Les différents modèles ASMs

Actuellement, IAWQ a propose trois modèles de boue activée (ASM1, ASM2 et son extension ASM2d, ainsi que ASM3). Le modèle numéro 1 (ASM1-Henze et al., 1987) a été développé pour l'enlèvement du carbone et de l'azote par un système de boue activée. Au cours du développement du modèle ASM1, l'enlèvement biologique du phosphore (EBP) a été étudié en détail. Cependant, l'explication théorique donnée à l'EBP ne permettait pas de l'inclure dans le modèle standard.

Compte tenu de la popularité de l'EBP, la nouvelle version du modèle (ASM2 - Henze et al., 1995) inclut ce procédé ainsi qu'un autre modèle pour la précipitation chimique du phosphore.

En 1999, le modèle a été étendu de sorte que l'on tienne compte de la dénitrification par les bactéries déphosphatantes. Ce modèle est appelé ASM2d (Henze et al., 1999).

Enfin dans la même année, le modèle ASM3 a été réalisé (Gujer et al., 1999; Henze et al., 2000). Ce modèle intègre des connaissances plus poussées au niveau des composés intracellulaires stockés. Cependant ce modèle ne tient plus compte de l'assimilation du phosphore et de la déphosphatation biologique.

Quand le système de traitement d'eau usée a été modélisé, un certain nombre de simplifications et d'hypothèses ont été apportées pour rendre le modèle plus facile d'utilisation. Les principales limites associées à ces modèles sont décrites ci-dessous :

- ✓ Le système opère à température constante, car plusieurs coefficients sont fonction de ce paramètre;
- ✓ Le pH est constant et près de la neutralité;
- ✓ Les coefficients dans les expressions de la vitesse ont été supposés constants;
- ✓ Les effets de l'azote, le phosphore et les autres nutriments inorganiques sur l'enlèvement du substrat organique et sur la croissance cellulaire n'ont pas été considérés;
- ✓ La biomasse hétérotrophe est homogène et ne subit pas de changements dans la diversité des espèces au cours du temps. Cette hypothèse est inhérente à la supposition que les paramètres cinétiques sont constants. Ce qui signifie aussi que les effets des gradients de concentration du substrat, la configuration du réacteur, etc sur la décantation de la boue ne sont pas considérés;
- ✓ Le facteur de correction de la nitrification et de la dénitrification est fixé et constant pour une eau usée donnée;
- ✓ La matière particulaire organique instantanément emprisonnée dans la biomasse est supposée être instantanée;
- ✓ Les hydrolyses de la matière organique et de l'azote inorganique sont couplées et se produisent avec des vitesses égales.

Tous les modèles de l'IAWQ étaient calibrés en utilisant des résultats expérimentaux de traitement d'eau usée synthétique.

Le modèle ASM1

Modélisations

Le modèle ASM1 modélise les réactions suivantes :

- ✓ La croissance des bactéries hétérotrophes sous conditions aérobies et anoxies;
- ✓ La croissance aérobie des bactéries autotrophes (nitrification);
- ✓ La décroissance des hétérotrophes et des autotrophes;
- ✓ L'ammonification de l'azote organique soluble;
- ✓ L'hydrolyse des composés organiques et azotés.

Pour simplifier le modèle, la matière facilement biodégradable est considérée comme étant le seul substrat permettant la croissance de la biomasse hétérotrophe.

Les composantes du modèle

Les seules matières nutritives, considérées dans le modèle ASM1, sont le carbone et l'azote. Ainsi, seules les bactéries hétérotrophes (notées X_H) et autotrophes (notées X_A et souvent X_{AUT}) sont prises en compte dans le modèle.

Principe de dégénérescence ("Decay")

Il est supposé être le résultat de la conversion de la biomasse en substrat difficilement biodégradable et en produits particulaires, X_P, lesquels sont inertes pour un processus biologique.

Avec cette dégénérescence ("decay"), il n'y a pas d'utilisation directe d'oxygène. Quoi qu'il en soit après hydrolyse des SBCOD, l'oxygène est utilisé pour la génération des RBCOD qui à leur tour sont utilisés par les microorganismes hétérotrophes pour leur croissance.

Les limites de l'ASM1

Dans ce paragraphe, nous énumérons les principales restrictions apportées qui ont servi à simplifier le modèle :

- ✓ La température est considérée comme constante, car beaucoup de coefficients sont fonction de ce paramètre;
- ✓ Le pH est lui aussi constant et proche de la neutralité;
- ✓ Les coefficients intervenant dans les expressions des vitesses de procédés sont supposés avoir des valeurs constantes;
- Les effets limitants de l'azote, du phosphore et des autres nutriments inorganiques sur l'enlèvement des substances organiques ne sont pas pris en compte;
- ✓ La biomasse hétérotrophe est considérée comme homogène et ne subissant aucun changement de spécificité au cours du temps. De plus, aucun effet sur les boues décantables dû aux actions des gradients de concentrations des substrats ou de la configuration du réacteur (etc.) n'est retenu;
- ✓ Les coefficients correcteurs de la dénitrification et la nitrification sont fixes et constants pour une eau usée donnée;
- ✓ La capture des matières particulaires organiques dans la biomasse est considérée comme instantanée;
- ✓ Les hydrolyses des matières organiques et du nitrogène sont couplées et ont lieu simultanément à la même vitesse.

Les modèles ASM2 et ASM2d

Le modèle ASM2 dérive du précédent et y inclut les réactions de déphosphatation biologique, c'est-à-dire la synthèse et la dégradation des PHAs et de poly-phosphates (poly-P) selon qu'on soit sous conditions aérobies ou anaérobies, ainsi que la croissance et la lyse des PAOs ("phosphorus accumulating organisms"). Ce modèle inclut aussi deux procédés chimiques, qui

74

peuvent être utilisés pour modéliser la précipitation chimique du phosphore.

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

Modélisations : les réactions définies dans le modèle ASM2d

Toutes les descriptions des différents procédés sont basées sur un "comportement moyen" des microorganismes mis en jeu.

La réaction d'hydrolyse

La première série de réactions mises en jeu dans le modèle ASM2d (Henze et al., 1995) concerne les réactions d'hydrolyse qui consistent à convertir, dans le milieu extracellulaire, X_S en S_S ainsi qu'en une petite fraction de matière inerte.

Les réactions sont supposées être des réactions de surface et ont été modélisées ainsi sur la base de la cinétique des réactions de surfaces de Levenspiel's (Levenspiel, 1972).

Les réactions relatives aux organismes hétérotrophes

La deuxième série dans la structure matricielle comprend les organismes hétérotrophes. Ils sont supposés être "bons à tout faire" : pouvoir croître en aérobie et en anoxie et être actifs en condition anaérobie pour la fermentation des RBCOD en acétate. De même, on considère que les réactions d'hydrolyse mentionnées ci-dessus sont exécutées par les microorganismes hétérotrophes (Henze et al., 1995). Cependant, la croissance des microorganismes hétérotrophes sous les conditions anaérobies n'est pas considérée dans le modèle.

Les réactions relatives aux OAPs

La série suivante tient compte des procédés ayant lieu dans les OAPs. Le modèle cinétique, développé par Wentzel et al. (1989b), constitue la base de l'incorporation de l'EBP au modèle ASM1. Les microorganismes sont supposés pouvoir stocker les produits fermentés comme produits de stockage intracellulaire, incluant les PHAs, le glycogène, etc. Cette capacité de stocker était jusqu'à présent observée seulement chez les OAPs. Chez les OAPs, cette capacité

est réalisée sous n'importe quelle condition (anaérobie, aérobie et anoxie) (Henze et al., 1995). Enfin, le processus de stockage est considéré comme une réaction de surface.

La possibilité d'un stockage direct des SBCOD n'est pas considérée dans le modèle. En effet, en pratique il est supposé ne pas exister de produits de fermentation sous les conditions aérobies, et quand ils sont présents, on présume que le taux de croissance maximal des microorganismes hétérotrophes est supérieur aux produits de fermentation. De plus, le taux de croissance maximum des organismes hétérotrophes en présence des produits de fermentation est supposé être supérieur à la vitesse de fermentation. Wentzel et al. (1989b) ont utilisé une fonction d'échange seulement pour considérer le stockage anaérobie des PHAs. Alors que le modèle ASM2 comprenait seulement la croissance aérobie des OAPs, dans le modèle ASM2d la capacité à dénitrifier des OAPs est prise en compte. On suppose que seulement une fraction des OAPs, les DOAPs, peuvent croître sous conditions anoxies (d'où l'apparition d'un facteur de réduction).

L'accumulation des poly-P, suite à une séquence aérobie/anoxie, est aussi considérée comme une réaction de surface.

La perte de la masse endogène des OAPs est modélisée en accord avec les principes de la régénérescence ("death-regeneration"), concept introduit par Dold et al. (1980) et appelé lyse de la biomasse.

Les réactions relatives aux microorganismes nitrifiants

Dans le ASM2d, la série des réactions de nitrification vient après les réactions des OAPs. La croissance des microorganismes aérobies est prise en compte et la perte de la masse endogène des nitrifiants est modélisée en accord avec le concept de la régénérescence.

La croissance des organismes nitrifiants s'effectue sous condition aérobie, ainsi ces organismes consomment l'azote ammoniacal comme substrat et comme nutriment, et produisent donc des nitrates.

Le procédé de lyse des organismes nitrifiants est modélisé comme dans le modèle ASM1 et comme la lyse des organismes hétérotrophes.

La précipitation chimique

Dans un milieu biologique, des métaux (Ca²⁺) présents naturellement dans l'eau usée peuvent précipiter chimiquement, sous forme d'apatite ou de phosphate de calcium, le phosphore soluble étant présent en grande concentration S_{PO4} . De plus, la co-précipitation du phosphore par addition de sels d'aluminium ou de fer, est un procédé très commun pour l'enlèvement du phosphore. Elle peut être combinée à l'EBP, si le ratio carbone/phosphore est très petit.

En pratique, une précipitation chimique induite du phosphore a pu être observée. Afin d'introduire ce phénomène, le modèle ASM2d a pris en compte un modèle très simple de précipitation chimique, qui peut être calibré selon les situations. Ce modèle comporte deux procédés : la précipitation et la re-dissolution du phosphore inorganique soluble, S_{PO4} et donc deux composantes (X_{meOH} et X_{meP}) ont été rajoutées au modèle ASM2.

Les composantes du modèle

Avec l'introduction de la déphosphatation biologique non seulement une biomasse distincte a été introduite, X_{OAP} , mais aussi le stockage interne des composés (Exemple : Poly-phosphate, Xpp, et quelques composés organiques comme les PHA's et le glycogène, X_{PHA}). De plus, une source distincte de carbone a été définie (exemple : les produits fermentables sont considérés comme étant de l'acétate (S_A)). Ce concept a été introduit en admettant l'hypothèse que les acides gras volatiles solubles sont la source majeure en carbone des OAPs.

Equations bilan

Le modèle ASM2d est basé implicitement sur quatre équations de conservation qui prennent en compte la DCO, les charges électriques, l'azote et le phosphore.

En plus, une équation permet de convertir l'unité du composant 'i' en unité de mesure des différents composés X en fonction de la matière solide en suspension totale, X_{TSS} .

Principe de dégénérescence

Dans le modèle ASM2d, la perte de la masse endogène est considérée, dans le cas de tous les microorganismes, comme une biomasse active. Avec les introductions simultanées des OAPs et de la notion des composantes intracellulaires, le procédé est dénommé lyse au lieu de

dégénérescence ("decay"): selon ce principe la biomasse est transformée en matière difficilement biodégradable, X_S , et en matière inerte, X_I . Cette dernière est utilisée par des microorganismes actifs pour la croissance d'une nouvelle biomasse.

Les OAPs et les non-OAPs

La compétition possible entre les OAPs et les non-OAPs a été décrite par Carucci et al. (1998). En conséquence, un coefficient de rendement Y'_H anaérobie, incluant la croissance anaérobie et le stockage par les non-OAPs, a été introduit. Le résultat de la simulation mathématique a montré que la compétition sous les conditions anaérobies des non-OAPs et des hétérotrophes envers les OAPs affecte significativement la concentration du phosphore à l'effluent et peut être un facteur décisif pour expliquer l'EBP.

Les limites du modèle ASM2d

Comme pour le premier modèle (ASM1), nous pouvons noter quelques limites au modèle ASM2d :

- ✓ Le pH doit être près de la neutralité;
- \checkmark La température doit rester dans la plage suivante : 10 à 25°C;
- ✓ Une validité limitée aux eaux municipales;
- L'eau traitée doit contenir des concentrations de magnésium et potassium suffisantes;
- ✓ Les procédés avec un surplus d'AGV dans le réacteur ne sont pas modélisés.

Le modèle ASM3

À la suite de la publication du modèle ASM2d, un nouveau modèle (ASM3) a été développé et publié. Bien que ce modèle ne comprenne pas l'enlèvement biologique du phosphore, d'importantes particularités ont été introduites dans ce modèle, qui influenceront l'inclusion, par la suite, de l'EBP (Baetens, 2001).

Dans l'ASM1, un seul procédé de dégénérescence ("decay") permettait de décrire tous les

procédés de dégénérescence et sous n'importe quelles conditions environnementales (aérobie, anoxie). Cette description simpliste avait pour but de diminuer le temps et la complexité des simulations, aujourd'hui comme la compilation et la programmation des données n'est plus un facteur limitant, avec le modèle ASM3, Gujer et al. (1999) ont introduit une description plus réaliste et plus détaillée des procédés de dégénérescence : 1) La respiration endogène (la décroissance de la biomasse et la production des matériaux inertes, X_I) se rapproche du phénomène réellement observé et les principales constantes de vitesse, qui en découlent, peuvent être obtenues directement et indépendamment des paramètres stœchiométriques; 2) La respiration des composés internes stockés (la décroissance des composés internes stockés sans qu'il y ait de décroissance de la biomasse ou de la production des matériaux inertes). La respiration des composés stockés est liée au concept de survie. Cependant, ce concept de survie comprend seulement la dégradation anoxie et aérobie du stockage interne.



ASM3



Figure 4 Les flux de la DCO dans le modèle ASM1 et dans le modèle ASM3 (Gujer et al., 1999).

Le flux de la DCO dans l'ASM1 est plutôt complexe. Le cycle de régénérescence ("deathregeneration") des hétérotrophes et les procédés de dégénérescence ("decay") des bactéries nitrifiantes sont fortement liés. Pourtant, ces deux procédés diffèrent significativement dans leurs cheminements. Ce qui rend la différenciation des vitesses de "decay" des deux procédés difficiles à gérer. Dans l'ASM3, les systemes métaboliques des hétérotrophes et des bactéries nitrifiantes sont clairement séparés et les procédés de dégénérescence/régénérescence sont décrits par des modèles identiques (Figure 4).

Le plus important changement apporté par l'ASM3 est le stockage des composés par l'ensemble des microorganismes (similaire au stockage interne des composés par les OAPs dans le modèle ASM2) au lieu de considérer le procédé d'hydrolyse dans l'ASM1. En effet, une permutation a été faite entre l'hydrolyse et le stockage des substrats organiques (Henze et al., 2000). Cette permutation a été effectuée essentiellement pour deux raisons : 1) Les recherches préalables sur le procédé de l'EBP ont mis l'accent sur la compréhension du stockage interne des composés acides gras volatils (van Loosderchl et Henze, 1999); 2) Les nouvelles méthodes d'analyse des composés cellulaires internes ont permis un meilleur aperçu des procédés biochimiques, qui ont lieu (Baetens, 2001).

Comparaison des trois modèles ASMs

Il est important de souligner que le modèle ASM2 (et 2d) est plus complexe que l'ASM1 et l'ASM3, en raison de la prise en considération de l'enlèvement biologique du phosphore. Donc, il est bien évident que pour modéliser un traitement d'eau usée contenant très peu, ou pas, de phosphore, l'opérateur choisira soit le modèle ASM1, soit le modèle ASM3. L'ASM2(d) est "réservé" pour un affluent contenant une concentration non négligeable en phosphore qui influencerait le système.

En effet, ASM2 est plus complexe et inclus beaucoup plus de composants qui sont importants lors de la caractérisation de l'eau usée et des boues activées. Des processus biologiques supplémentaires y ont été inclus pour prendre en compte l'enlèvement biologique du phosphore. Le principal changement entre l'ASM1 en ASM2 est le fait que la biomasse ait maintenant, dans ce deuxième modèle, une structure cellulaire interne. Plus encore, l'ASM1 a été basé entièrement sur la DCO pour représenter toute la matière organique particulaire, l'ASM2 quant à lui, inclut les poly-phosphates, une fraction importante des boues activées, mais qui n'a aucune DCO.

La complexité d'ASM3 est comparable à celle d'ASM1. Cependant, l'hydrolyse en ASM3 rend disponible tous les substrats lentement biodégradables XS contenus dans les eaux et elle est supposée être active indépendamment de la présence ou l'absence d'un donneur d'électron. En
plus, l'importance de l'hydrolyse a été réduite et la dégradation de l'azote organique particulaire et soluble ont été intégrées dans l'hydrolyse, le ''decay'' et la croissance.

Cependant, ASM3 inclut seulement les processus microbiologiques et biochimiques de transformation. Les processus chimiques de précipitation n'y sont pas inclut et les procédés qui régissent l'enlèvement du phosphore non-plus.

Tableau 6Quelques différences entre les modèles ASMs.

	ASM1	ASM2 / ASM2d	ASM3
Basé sur des essais en eaux usées	Domestiques	Municipales	Domestiques
Température	Constante	10-25°C	8 -23°C
Réactions	Enlèvement du C et N	Enlèvement du C, N et P	Enlèvement du C et N
Stockage des composés internes	Pas pris en compte	Pris en considération	Pris en considération

Tableau 7Comparaison entre les différents modèles ASMs, au niveau des composésintervenant lors du traitement.

	ASM1	ASM2 / ASM2d	ASM3
	(13 composés)	(19 composés)	(13 composés)
Composés solubles	S _I , matières inertes solubles	SI	SI
	S _S , matières facilement	S _A , AGV (acétates)	Sa
	biodégradables	S _F , substrats organiques fermentables	55
	S _{NH} , ammoniaque	S _{NH}	S _{NH}
	S ₀ , oxygène	So	So
	S _{NO} , nitrate et nitrite	S _{NO}	S _{NO}
	S _{ALK} , HCO ₃	S _{ALK}	S _{ALK}
		S _{PO4} , phosphore inorganique soluble	
		S _{N2}	S _{N2}

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

	·	······································	······································
	S _{ND} , Azote organique soluble		
Matières solubles rapidement biodégradables	Ss	$S_F + S_A$	Ss
	X _I , matières inertes particulaires	XI	XI
	X _S , matières difficilement biodégradables	X _s	Xs
	X _P , produits particulaires		
	X _{B,H} (Biomasse active hétérotrophe)	X _H , organismes hétérotrophes	X _H
	$X_{B,A}$ (biomasse active autotrophe)	X _{AUT} , organismes autotrophe nitrifiants	X _{A,} organismes nitrifiants
Composés	X _{ND,} Azote organique particulaire		
particulaires		X _{PHA,} inclus le PHA	X _{STO,} inclus le PHA, le glycogène
		X _{PAO}	
	•	X _{MeOH} (métal-hydroxides)	
		X _{MeP} (métal-phosphate)	
		X _{PP} (poly-phosphate)	
		X _{TSS} , solides en suspension	X _{TS} , solides en suspension

1.3.2. Modélisation de l'enlèvement chimique du phosphore

De Haas et al. (2001b) ont fait une revue des modèles existants et qui traitent de l'enlèvement simultané chimique-biologique du phosphore. Un modèle basé sur l'équilibre et sur les procédés cinétiques a été proposé pour la précipitation simultanée des phosphates dans des systèmes de boue activée (Briggs, 1996). Cependant, l'intégration des procédés d'équilibre et de cinétique dans ce modèle pose de gros problèmes pour l'obtention des solutions. De plus, comme les autres modèles, il dépend énormément de la calibration. Le modèle dynamique développé par Briggs (1996) est sensible à des constantes clés (essentiellement aux produits de solubilité des précipités et aux constantes d'équilibre pour les pairs d'ions métal-phosphate). La calibration du

modèle à des applications particulières nécessitera donc la manipulation de ces constantes. À certains niveaux, ceci diminue la valeur du modèle. De Haas et al. (2000a) suggèrent l'approche prise par le groupe IAWQ dans l'ASM2 (Henze et al., 1995) puisqu'elle est plus pratique, plus simple et nécessite seulement une calibration empirique de deux constantes de vitesse (De Haas et al., 2000a).

Un modèle chimique pour la précipitation des phosphates par l'aluminium

Un modèle mathématique pour la précipitation des orthophosphates a été présenté par Ferguson et King (1977), reprenant plusieurs études de terrain et expérimentales en laboratoire sur l'ajout d'aluminium. Le modèle décrit la précipitation des orthophosphates, plutôt que l'enlèvement du phosphore total ou même du phosphore particulaire précipité. Ce modèle s'applique plus à l'effluent secondaire qu'à l'eau usée elle-même et concerne la co-précipitation. Il est basé sur le produit de solubilité d'un précipité fictif (Al_{1.4}PO₄(OH)1.2; pK=34.0) et d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃).

Le modèle suggère que premièrement, la valeur finale du pH de l'eau usée doit être choisie en fonction de l'ajout du produit chimique et de la capacité tampon de l'eau. Ensuite, la précipitation des phosphates est décrite selon trois processus : tout d'abord (Zone 1) la quantité d'aluminium ajoutée est insuffisante pour précipiter tout le phosphate. Si le pH est dans la gamme optimale, l'enlèvement des phosphates sera directement proportionnel à la concentration en alun apporté. Pour des concentrations élevées (concentrations proches du besoin stœchiométrique), l'enlèvement est plus faible que décrit par la loi stœchiométrique (Zone II). Dans cette zone, l'enlèvement des phosphates est calculé selon l'équilibre entre les phosphates d'aluminium solides et en solution. Dans la Zone III, la concentration en aluminium excède le besoin stœchiométrique par 0.1 à 0.2 mM (environ 25%). Un excès d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium et de phosphate d'aluminium précipité sont présents. Dans ce modèle, un rapport stœchiométrique Al:P de 1.4 a été pris (Ferguson et King, 1977).

L'enlèvement des phosphates est approximativement stœchiométrique, avec un rapport molaire Al:P de 1.4, avec un résidu d'environ 1 mg/L, si le pH final est compris entre 5.2 et 6.9. L'enlèvement des orthophosphates avec l'addition d'aluminium peut être modélisé comme une précipitation en équilibre, utilisant de façon empirique les produits dérivés de la solubilité. Dans la Zone 2, le phosphore résiduel est déterminé à partir du produit de solubilité du précipité fictif au pH prévu. La relation d'équilibre suivante s'applique :

$$Al_{ajout\acute{e}} = 14[Al_{1.4}PO_4(OH)_{1.2(s)}] + [Al^{3^+}] + [AlOH^{2^+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3^O] + [Al(OH)_4^-] + [AlH_2PO_4^{2^+}]$$
(22)

$$P_{T,i} = [Al_{1.4}PO_4(OH)_{1.2(s)}] + [H_2PO_4^{-}] + [HPO_4^{2-}] + [AlH_2PO_4^{2+}]$$
(23)

Il est important de noter que Ferguson et King (1977) considèrent le complexe de phosphore aluminium pour justifier les différences de solubilité du phosphore.

Pour la Zone 3, les précipités $Al_{1.4}PO_4(OH)_{1.2}$ et $Al(OH)_3$ et le phosphore résiduel sont gouvernés par le produit de solubilité considérant que chacun de ces composés est présent.

Par ailleurs, Snoeyink et Jenkins (1980) ont développé une équation (24) permettant de prédire la concentration de phosphore résiduel comme une fonction du pH dans le cas où l'aluminium serait le seul agent de la précipitation.

$$K_{so} = [Al^{3+}]^{*}[PO_{4}^{3-}] = C_{T,Al}^{*} \left(1 + \left(\frac{K_{Al,1}}{[H^{+}]} \right) + \left(\frac{K_{Al,4}}{[H^{+}]^{4}} \right) \right)^{*} C_{T,PO_{4}} \left(\frac{[H^{+}]}{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{[H^{+}]^{2}}{K_{a,2}K_{a,3}} + \frac{[H^{+}]^{-1}}{K_{a,3}} \right)^{*}$$

$$(24)$$

 $C_{T,Al} : \text{concentration totale en aluminium (mol/L)} \\ C_{T,Al} = [A1^{3^+}] + [A1OH^{2^+}] + [Al(OH)_4^-] \\ C_{T,PO4} : \text{concentration totale de phosphore résiduel (mol/L)} \\ C_{T,PO4} = [PO_4^{3^-}] + [HPO_4^-] + [H_2PO_4] + [H_3PO_4] \\ [H^+] : \text{concentration en ion hydrogène (mol/L)}$

Snoeyink et Jenkins (1980) indiquent que l'équilibre aluminium-phosphore contrôle la quantité de phosphore résiduel jusqu'à un pH de 5.4 pour des concentrations en aluminium et en phosphore total égales, au-delà de ce pH l'hydroxyde d'aluminium précipite comme l'hydroxyde phosphate-aluminium. Ainsi la concentration en aluminium pouvant précipiter le phosphore diminue ce qui entraîne une augmentation du phosphore résiduel.

Reid Crowther (1993) a étudié les travaux de Gates et al. (1990) qui ont modélisé la coprécipitation du phosphore par l'aluminium et le fer. Les résultats suggèrent que le précipité peut être décrit ainsi : $Me_rH_2PO_4(OH)_3^{r-1}$ (r=0.79 pour l'aluminium et r=1.6 pour le fer). Lorsque les concentrations sont importantes et que les précipités hydroxyde et phosphore sont présents, la concentration en phosphore résiduel est par ailleurs influencée énormément par le pH. L'adsorption du phosphore par le précipité MeOOH peut être utilisée pour compenser la différence entre les prévisions et les résultats expérimentaux (Reid Crowther, 1994; Yan et al., 2002).

Les résultats des tests effectués par Daniels (1973) et Narasiah et al. (1991) ont permis de montrer qu'une relation linéaire (équations 25 et 26) existe entre la concentration en coagulant ajouté et l'enlèvement du phosphore.

$$\ln(\frac{P_r}{P_o} = \exp(-k(Me:Po))) \quad \text{ou} \quad \frac{P_r}{P_o} = \exp(-k(Me:Po)) \quad (25)$$

 $\ln(P_r/P_0) = K_p * M/P_0$

(26)

Où : P_r : concentration en phosphore résiduel, (mg/L) P_0 : concentration initiale en phosphore, (mg/L) K_p : constante de proportionnalité

Me : concentration en coagulant comme un ion métallique, (mg/L)

De plus, Narasiah et al. (1991) ont noté que les variations saisonnières de la température ne semblent pas affecter le procédé de précipitation du phosphore filtrable. Par ailleurs, ils ont développé une nouvelle équation (27) qui représentait la relation entre la précipitation du phosphore et la concentration chimique, lors de la seconde étape du traitement :

 $\ln(P_r/P_0) = K_1(M/P_0) + \ln K_2$ (27)

 $O\dot{u}$: P_r = concentration en phosphore résiduel, (mg/L)

 P_0 = concentration initiale en phosphore, (mg/L)

 $K_1 = constante de proportionnalité 1$

 K_2 = constante de proportionnalité 2

M = dose du coagulant comme un ion métallique, (mg/L)

Les constantes K_1 et K_2 ont aussi été déterminées par Narashiah et al. (1991) pour deux coagulants : l'alun et le chlorure ferrique, aux niveaux primaire et secondaire du traitement. Le

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

paramètre K_2 représente le cas où le phosphore n'est pas éliminé pour des concentrations faibles en métal. Sa valeur dépend des caractéristiques de l'eau usée et du moment où l'addition métallique est réalisée. Les relations reliant la concentration en coagulant et l'enlèvement du phosphore ont été établies à la suite de nombreuses années d'études. Ces équations peuvent être appliquées à des marées aérées existantes. Narashiah et al. (1991) ont conclu que l'aluminium réagit de préférence avec les polyphosphates dans les eaux usées et non avec les orthophosphates. Au niveau de la seconde étape du traitement, l'enlèvement du phosphore total nécessite, pour la même température, une concentration plus élevée en coagulant que l'enlèvement du phosphore au premier niveau du traitement. Ils ont aussi déduit que le chlorure ferrique n'était pas aussi efficace que l'alun pour l'enlèvement du phosphore. Un rapport molaire élevé du chlorure ferrique signifie que son ajout augmente les coûts d'opération de l'usine.

Schuessler (1970) a mis au point une autre équation (28) pour décrire l'enlèvement du phosphore :

 $Y = aX^{-b} \tag{28}$

Y : mg de métal requis par mg de phosphore précipité X : concentration finale de phosphore (mg/L) a,b : paramètres relatifs à la stœchiométrie de l'enlèvement

Pour des concentrations en aluminium élevées, Schuessler (1970) a observé une augmentation de la concentration du phosphore à l'effluent.

Modèle chimique pour la précipitation par le fer

Luedecke et al. (1989) ont développé un modèle chimique pour la précipitation des phosphates par le fer dans un système de boue activée, décrivant la précipitation ferrique des hydroxyphosphates seul ou simultanément avec les hydroxydes ferriques. Le modèle incorpore aussi un mécanisme supplémentaire pour l'enlèvement du phosphore à travers l'adsorption des ions PO_4^{3-} sur le précipité. Une vérification expérimentale du modèle proposé a été menée dans des unités, à échelle de laboratoire, en batch et en continu, avec des systèmes de boue activée, alimentés par un affluent municipal, et pour des pH compris entre 6.5 et 8.0. La solubilité des phosphates ferriques dans le système de boues activées était significativement différente de celle reportée dans la littérature pour des systèmes d'eau distillée et était dépendante du pH, atteignant sa valeur minimale à un pH d'environ 7.0. Luedecke et al. (1989) ont proposé que la composition du précipité hydroxy-phosphore puisse être représentée par une formule empirique $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$.

Le mécanisme d'adsorption a un effet important sur l'enlèvement du phosphore total, spécialement pour des concentrations résiduelles en phosphore faibles. Luedecke et al. (1989) ont choisi d'inclure dans les réactions une forme générale des hydroxy-orthophosphates ferriques, $Fe_rPO_4(OH)_{3r-3}$, et hydroxyde ferrique amorphe FeOOH. Ainsi, quatre domaines de précipitation pourraient exister selon Luedecke et al. (1989), qui permettrait le calcul des produits de solubilité :

- ✓ Aucune précipitation;
- ✓ Précipitation du $Fe_rPO_4(OH)_{3r-3}$;
- ✓ Précipitation du FeOOH;
- ✓ Co-précipitation du Fe_rPO₄(OH)_{3r-3} et du FeOOH.

Luedecke et al. (1989) ont estimé que r = 2.5 mol Fe/mol P, et ont déterminé que le produit de solubilité de l'hydroxy-phosphore était de 96.7. Cette valeur est différente que celles trouvées dans la littérature : pour FeSO₄ comme du strengite pKs = 28.7, et pour FeSO₄ amorphe pKs =23. Il a été conclu que la solubilité du (hydroxy) phosphate ferrique précipitant dans des systèmes de boues activées était beaucoup plus basse que dans un système chimique pur.

Les complexes phosphates de fer (FeHPO₄⁺, FeH₂PO₄²⁺) du fait de leur produit de solubilité agissent pour augmenter la solubilité du phosphore au-delà de la solubilité du précipité hydroxy-phosphore à l'équilibre. A l'équilibre, le bilan de masse est le suivant :

$$C_{p,eq} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^{-1}] + [HPO_4^{2^-}] + [PO_4^{3^-}] + [FeH_2PO_4^{2^+}] + [FeHPO_4^{+1}]$$
(29)
$$C_{Fe,eq} = [Fe^{3^+}] + [FeOH^{2^+}] + [Fe(OH)_2^{-1}] + [Fe(OH)_3^{-0}] + [Fe(OH)_4^{-1}] + [FeHPO_4^{2^+}] + [FeHPO_4^{+1}]$$
(30)

Les limites entre les trois zones sont déterminées selon quatre critères : 1) La concentration initiale du phosphore ($C_{P,in}$); 2) La concentration du fer utilisée ($C_{Fe,ajouté}$); 3) La concentration en

phosphore et en fer en présence des précipités (C_P^{**} , C_{Fe}^{**}) et 4) la concentration minimale requise de fer (CFe,ajouté*) pour que la précipitation ait lieu. Connaissant $C_{P,in}$ et $C_{Fe,ajouté}$, on détermine C_P^{**} , C_{Fe}^{**} grâce aux différents produits de solubilité et au bilan de masse (équations 31-32) ci-dessus. Ensuite, il reste à déterminer $C_{Fe,ajouté}^{*}$, pour cela on utilise les relations d'équilibre présentes dans le tableau 9 ainsi que les équations suivantes :

presen	tees par Ducuceke et al. (1		
Relat	ions d'équilibre	рК	
$Fe^{3+} + H_2O \iff$	$FeOH^{2+} + H^+$	2.2	
$Fe^{3+} + 2 H_2O \Leftrightarrow$	$Fe(OH)_{2}^{+} + 2H^{+}$	5.7	C _{P,in}
$Fe^{3+} + 3H_2O \iff$	$Fe(OH)_{3}^{0}(aq) + 3 H^{+}$	12.0	
$Fe^{3+} + 4H_2O \Leftrightarrow$	$Fe(OH)_4 + 4H^+$	21.6	C _{Fe,d}
$Fe^{3+} + H_2O \Leftrightarrow$	FeHPO ₄ ⁺	-9.0	
$Fe^{3+} + H_2PO_4 \Leftrightarrow$	FeH ₂ PO ₄ ²⁺	-21.5	
$Fe^{3+} + 2H_{0}$	$am_{EeOOH(s)} + 3 H^{+}$	-0.5	

Tableau 8	Relations	d'équilibres	telles	qu'elles	ont	été
	présentées	s par Luedeck	e et al.	(1989).		

 $C_{P,in=} C_{p,eq} + C_{P,prec} \qquad (31)$ $C_{Fe,dose} = C_{p,eq} + 2.5 C_{P,prec} (32)$

Une fois que tous les paramètres ont été établis, il est possible de déterminer les frontières des régions pour des concentrations en fer et en phosphore initiales données.

Région 1 : CFe, ajouté < CFe, ajouté

Région 2 : $C_{P,in} < C_{P}^{**}$

Région 3 : $(C_{\text{Feajouté}} - C_{\text{Fe}}^{**}) < 2.5(C_{P,\text{in}} - C_{P}^{**})$

Si les conditions ne font partie d'aucune des trois régions, dans ce cas seul le précipité hydroxyphosphore sera formé.

Kavanaugh et al. (1978) ont proposé un modèle théorique basé sur l'équilibre (équations 33 et 34) pour prévoir la quantité de phosphore résiduel durant la post-précipitation en utilisant le fer comme coagulant chimique. Le modèle indique que les précipités solides sont le phosphate ferrique (FePO₄) et l'hydroxyde ferrique (Fe(OH)₃). Les deux complexes ferriques solubles sont le Fe(OH)₂⁺ et le Fe(OH)²⁺, ainsi que les formes dissociées de l'acide phosphorique.

$$P_{f} = P_{t} \left(1 - \frac{\beta}{1 + \gamma} \right) + \frac{1}{1 + \gamma} \left(Fe^{3 + \left(1 + \frac{OH^{-1}}{K_{2}} + \frac{(OH^{-1})^{2}}{K_{2}K_{3}} \right) \right)$$
(33)

 P_f : concentration du phosphore total soluble à l'équilibre P_t : concentration initiale du phosphore soluble total β : rapport molaire entre le fer et le phosphore total soluble

$$\gamma = Fe(OH)_3/FePO_4 \qquad (34)$$

 Fe^{3+} : concentration en fer à l'équilibre K₂: constante d'équilibre du Fe(OH)₂⁺ K₃: constante d'équilibre du Fe(OH)²⁺

Modèle chimique pour la précipitation par le calcium

Ferguson et al. (1973) ont indiqué que l'enlèvement du phosphore représenté par l'équation ci-dessous (35) sera valable pour une concentration en CaCO₃ inférieure à 350 mg/L et une concentration en magnésium inférieure à 24 mg/L. La précipitation du phosphore dans des réacteurs batch par des solutions de CaCl₂, NaH₂PO₄ et NaHCO₃ permet l'enlèvement de 85 à 95% des 10 mg/L de phosphore présent initialement dans l'eau usée. Ils ont étudié les effets du bicarbonate, du magnésium, du calcium, de l'ion hydrogène et du TRH sur la précipitation du phosphore.

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \Leftrightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH)(s)$$
 (35)

Le modèle a été défini pour une concentration en phosphore comprise entre 5 et 20 mg/L, une concentration en CaCO₃ supérieure à 25 mg/L, une alcalinité de l'ordre de 300 mg/L et un pH compris entre 7 et 9.

Ferguson et al. (1973) ont supposé que durant le processus de précipitation, la concentration de calcium est ajustée à une valeur élevée et constante (Ca/P >5) et le pH reste approximativement constant. Ils ont aussi constaté que durant une période la concentration en calcium soluble ne varie pas et ensuite le cristal grossit de manière exponentielle ce qui entraîne la diminution de la concentration du calcium soluble.

La surface disponible pour la précipitation reste constante, pour un pH=8, on a $[Ca^{2+}]=2 \text{ mmol/L}$ et pK_{sp}=57.5 à l'équilibre, la concentration en phosphore à l'équilibre vaut 10-10.7 mol/L pour une concentration totale en phosphore soluble de 0.004 mg/L ou 10-6.9 mol/L.

Les effets des autres constituants de l'eau comme le Mg^{2+} , F⁻, polyphosphates ou les matières organiques ont aussi été étudiés. Les résultats ont montré que pour la précipitation du phosphore à partir de la solution de CaCl₂, NaH₂PO₄, et NaHCO₃, après ajout de calcium il existe une rapide disparition du phosphore et soudainement la réaction ralentit et devient plus lente.

Ferguson et al. (1973) ont aussi prouvé que la présence de polyphosphates réduit le taux et l'extension du précipité carbonate de calcium, car les polyphosphates forment un précipité avec le calcium et adsorbent une partie de la surface du cristal ce qui réduit la quantité de phosphore précipité.

Un modèle dynamique a été également formulé à la suite d'expériences effectuées avec un système à boues inactivées, provenant d'usine pilote de traitement d'eau usée. Durant ces expériences, une précipitation partiellement réversible de phosphate de calcium a été observée à des valeurs du pH<8.0. Donc, ce modèle prend en compte les deux réactions suivantes : 1) Précipitation réversible totale du phosphate hydroxydicalcium (Ca₂HPO₄(OH)₂. HDP) comme un intermédiaire, avec un produit de solubilité de 10-22.6 (kmole.m⁻³)⁵ (20°C); 2) Formation d'hydroxyapatite (Ca₅(PO₄)₃OH.HAP) provenant de HDP. Le HAP est considéré comme un produit final cinétiquement stable (Maurer et Boller, 1999).

CHAPITRE II : Hypothèse de recherche, objectifs spécifiques et méthodologie



CHAPITRE II : HYPOTHÈSE DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET MÉTHODOLOGIE

CHAPITRE 2 - HYPOTHÈSE DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET MÉTHODOLOGIE

2.1. Objectifs du travail

La revue de littérature que nous venons d'exposer indique qu'un nombre très limité d'études a été réalisé sur les eaux d'abattoirs, en particulier sur les procédés de nitrification et de dénitrification. En effet, à part Metzner et Temper (1990), aucune autre étude dans la littérature ne traite de la dénitrification des eaux usées d'abattoirs (Frose et Kayser, 1985). Par ailleurs, les procédés de nitrification et de dénitrification sont seulement connus et ont été largement étudiés pour le traitement des eaux synthétiques, municipales et quelques eaux industrielles. Pourtant, les concentrations des eaux usées d'abattoirs varient considérablement des eaux usées domestiques, dans lesquelles la DCO est présente principalement sous forme de colloïdes (Johns, 1995).

D'autre part, les traitements des eaux usées d'abattoirs existants ne sont pas suffisants pour produire un effluent conforme aux critères des usines de traitement municipales ou à son rejet dans la nature (Massé et Masse, 2000). En plus, peu d'informations existent au Canada, concernant la qualité et le traitement des eaux usées d'abattoirs (Massé et Masse, 2000). Depuis que le MEQ, en 1979, a décidé d'autoriser la construction de plusieurs systèmes de réacteur biologique séquentiel (RBS), seulement vingt-huit de ces systèmes ont été installés dans l'industrie agroalimentaire québécoise. En 1996, seulement vingt-trois RBS étaient encore en opération (MEQ, 1996) et aucun autre n'a été construit depuis. Pourtant l'industrie bioalimentaire au Québec et ne cesse de croître (Statistique Canada, 2002). Toutefois, le RBS a fait ses preuves et s'avère la solution la plus adéquate pour le traitement des eaux usées d'abattoirs, réputées pour leurs biodégradabilités et malgré leurs fortes concentrations en DCO, en NTK et en P_{total}. Une mauvais choix de la stratégie de contrôle des opérations (anaérobie, anoxie, aérobie, etc.) semblent être à l'origine de l'impopularité du RBS dans ce secteur.

Afin de combler partiellement ce vide, nous nous sommes fixés comme objectif général dans ce

travail d'étudier le traitement des eaux usées d'abattoirs dans un RBS et de comprendre et d'optimiser les processus de nitrification/dénitrification et de l'enlèvement du phosphore. Pour atteindre cet objectif général, nous avons défini les objectifs spécifiques suivants :

Les objectifs principaux :

- ✓ Effectuer des simulations avec le logiciel GPS-X[®] (Hydromantis, Hamilton, Ontario, Canada) et rechercher la meilleure séquence de traitement en RBS avant d'effectuer les essais en laboratoire. Pour cela, nous nous sommes basés sur des alimentations successives du réacteur en eau usée et sur un système avec une coprécipitation du phosphore;
- Étudier, en laboratoire, l'efficacité du traitement à alimentations successives, afin d'être en présence d'une source constante en carbone. En effet, le manque de substrat constitue la principale cause de la faible performance de la dénitrification et de l'enlèvement du phosphore dans les RBS;
- ✓ Étudier, en laboratoire, l'efficacité d'un procédé combinant des traitements biologiques et chimiques, pour l'enlèvement du carbone, du phosphore et de l'azote dans un seul réacteur biologique séquentiel (RBS). L'intérêt de combiner une précipitation chimique avec l'épuration biologique est double : d'une part les besoins en substrat sont réduits, et d'autre part, le surdosage en précipité est évité;

L'objectif secondaire :

✓ Contribuer à la validation du modèle ASM2d, modèle intégrant les mécanismes biologiques et chimiques de l'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore. Cette validation présente un intérêt particulier car l'effluent traité est de nature industrielle, alors que la plupart des modèles ASMs ont été testés sur des effluents synthétiques et municipaux.

2.2. Matériel et méthodologie

Logiciel GPS-X[®]

Les simulations du traitement biologique d'eaux usées d'abattoirs sont effectuées sur le logiciel GPS-X[®] (Hydromantis, Halmiton, Ontario). Ce logiciel est un module informatique qui permet de modéliser et de simuler un traitement d'eau usée municipale et industrielle dans une station d'épuration réelle. Il utilise une interface très performante, qui facilite la modélisation dynamique, ainsi que la réalisation d'analyses de sensibilité.

Le logiciel GPS-X[®] se compose de cinq librairies distinctes, comportant chacune différents modèles mathématiques de traitement d'eaux usées. L'utilisateur choisit donc sa librairie en fonction du type d'eau à traiter (concentrations caractéristiques à l'affluent) et du traitement considéré (enlèvement CNP, CN, etc.). Ensuite, il peut soit constituer sa station d'épuration, soit utiliser un procédé de traitement déjà configuré sur le logiciel. Et dépendamment des objectifs qu'il a fixés, il sélectionne le modèle mathématique approprié à son eau et son traitement.

Le modèle

Nous avons choisi de modéliser notre traitement par le modèle mathématique ASM2d. En effet, notre but est d'enlever le carbone, le phosphore et l'azote de l'affluent. Or, le modèle ASM2d est le seul dans la série ASM à prendre en compte la précipitation induite du phosphore (Henze et al., 2000).

Eau usée

L'échantillonnage de l'eau est effectué chaque mois à l'effluent d'une usine d'abattage (Québec, Canada), puis gardé dans une chambre froide à 4°C. Le bassin d'alimentation est quotidiennement rempli avant chaque alimentation du réacteur. La composition de l'affluent du RBS (effluent d'une usine d'abattage) est présentée dans le Tableau 1.

Boues activées d'ensemencement

Les boues activées utilisées pour l'ensemencement du réacteur (MVES - 5300 mg.L⁻¹) proviennent d'un RBS de laboratoire ayant servi pour des essais de déphosphatation biologique sur le purin de porc.

Paramètre	Unité	Concentration	Écart-type
CODtot	mg/L	4300	500
CODsol	mg/L	2200	300
TKN	mg N/L	290	65
$\mathrm{NH_4}^+$	mg N/L	180	25
P _{total}	mg P/L	87	15
o-PO4	mg P/L	45	20
Alcalinité	mg CaCO ₃ /L	585	97
MES	mg/L	745	182
MVES	mg/L	646	155
рН		6.5	0.5
Т	°C	20	2
POR	mV	-150	50

Tableau 1 Caractéristiques de l'eau usée échantillonnée.

Montage expérimental

Un réacteur biologique séquentiel (RBS-Figure 1) en Plexiglas de forme cylindrique (capacité totale de 11.3 L, diamètre intérieur égale à 23.5 cm, diamètre extérieur égale à 24 cm et d'une hauteur de 36 cm, soit un volume utile de 7.9 L) a été utilisé. Le réacteur est fermé hermétiquement afin d'éviter toute infiltration d'air dans la liqueur mixte. À partir d'un réservoir, rempli quotidiennement, on alimente le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex). En même temps, la vitesse du mélange de la liqueur mixte dans le réacteur est fixée à 150 rpm (rotation/minute) et maintenue à une température de 20 ± 2 °C. Deux autres pompes péristaltiques (Masterflex) servent successivement à purger la boue et à soutirer l'effluent du réacteur à la fin du procédé de traitement. L'aération de la boue activée, dans le réacteur, est assurée pendant la phase aérobie par un compresseur d'air à travers un diffuseur en pierre

poreuse placé au fond du réacteur. Une vanne solénoïde (ASCO) permet de contrôler le soutirage de l'effluent à la fin de chaque cycle de traitement. Un contrôleur programmable (Chrontrol XT) à huit sorties permet d'ordonner les opérations (aération, agitation, soutirage etc.) au cours de chaque cycle de traitement du réacteur. Le pH est maintenu, grâce à un système de contrôle, à 8.5 ± 0.5 et les données sur le pH, le POR (potentiel d'oxydo-réduction) et l'OD (oxygène dissous) sont collectées toutes les 8 secondes, par un système d'acquisition de données (ORION). Le pH est ajusté soit par ajout d'acide (HCl 2N) soit par ajout de base (NaOH 2N).

CHAPITRE II – HYPOTHÈSE DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET MÉTHODOLOGIE



Échantillonnage et analyses

L'affluent (l'eau usée d'abattoirs), l'effluent du réacteur (surnageant après décantation) et la liqueur mixte (LM) sont prélevés trois fois par semaine. L'affluent est prélevé directement dans le réservoir d'alimentation et l'effluent (l'eau usée traitée) à la sortie du réacteur. Chaque échantillon est partagé en quatre sous-échantillons. Le premier est congelé (- 15° C) et conservé pour l'analyse de la DCO_{totale}, de l'azote kjeldahl (NTK), du phosphore total (P₁) et l'analyse des métaux. Le deuxième sous-échantillon est filtré et le filtrat est acidifié par ajout de 0.2 mL de H₂SO₄ concentré par 100 mL d'échantillon, et puis stocké à 4°C dans des contenants en polypropylène préalablement lavés avec de l'HCl 10% et rincées avec de l'eau dé-ionisée. Le filtrat est employé pour déterminer les concentrations en orthophosphate (o-PO₄) et en ammonium (NH₄⁺). Les solides sur le filtre ont été employés pour la détermination des solides en suspension (MES) et des solides volatils en suspension (MVES). Le 3^{ème} sous-échantillon est filtré et le filtrat est employé pour déterminer la demande chimique en oxygène soluble (DCOs), les nitrate/nitrite NO₃+ NO₂ et l'alcalinité. Le 4^{ème} sous-échantillon est filtré et acidifié avec du HNO₃ concentré (0.2 mL d'acide pour 100 mL d'échantillon) pour déterminer la concentration soluble en métal.

Pendant le fonctionnement du RBS, la purge de la LM est effectuée à la fin de la phase aérobie, avant la décantation. Les échantillons provenant de la purge sont prélevés trois fois par semaine et chaque échantillon est divisé en deux. La première partie est employée pour déterminer les solides et les solides volatils en suspension de la LM, l'indice de volume de boue (IVB) et l'autre partie est congelée pour déterminer le NTK, le P_t et les métaux dans les boues. Toutes les mesures sont réalisées selon les méthodes standardisées (APHA et al., 1992).

CHAPITRE II – HYPOTHÈSE DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET MÉTHODOLOGIE

PARTIE II

PUBLICATIONS

CHAPITRE III : Treatment of Slaughterhouse Wastewater in a Sequencing Batch Reactor: Simulation vs Experimental Studies.

Accepted for publication by Environmental Technology (2003)

Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D. and Surampalli R.A.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE 3

En traitement d'eau usée, l'objectif d'optimiser les procédés de traitement est d'obtenir un enlèvement maximal d'un polluant spécifique à moindre coût. Ainsi, une réduction des coûts opérationnels en réacteur biologique séquentiel (RBS) peut être réalisée par l'optimisation de la durée et/ou de la succession des phases (aérobie, anoxie etc.) du procédé. Le but de cette étude est donc de trouver le meilleur cycle de traitement en RBS pour un enlèvement simultané en carbone, azote et phosphore (CNP) présents dans une eau usée d'abattoir. Afin de limiter le nombre d'expériences, des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel GPS-X[®] et du modèle ASM2d. Différents modes d'alimentation, d'aération, différents temps de résidence et d'âges de boue ont permis de déterminer la meilleure configuration. Un cycle à deux alimentations successives, avec un TRH de 48H et un TRS de 20 jours, donnait les meilleurs taux d'enlèvement en CNP. Par ailleurs, les simulations ont aussi montré qu'un ajout de sels métalliques était nécessaire pour réduire la concentration en P à 1 mg o-PO₄/L, à l'effluent. L'ajout d'acétate était également requis pour compléter la dénitrification de l'effluent. De plus, les résultats des simulations ont été comparés aux résultats expérimentaux provenant de tests effectués en laboratoire. Les prédictions du modèle ASM2d ont été vérifiées pour l'enlèvement du carbone et de l'azote, par contre l'enlèvement du phosphore a été sous-estimé par le modèle.

Mots clés : RBS, ASM2d, carbone, azote, phosphore, eaux usées d'abattoir

ABSTRACT

In wastewater treatment, the objective of process optimization is primarily to obtain a good treatment efficiency of a specific pollutant. Operational objective of increased productivity has also to be met. This includes a sufficient reduction in the duration of a batch process through batch scheduling. The aim of this paper is thus to find the best cycles for simultaneous carbon, nitrogen and phosphorus (CNP) removal from slaughterhouse wastewater in a sequencing batch removal (SBR) using GPS-X[®] software and ASM2d model. Simulations with different aeration strategies, residence time, sludge age and feed strategies were carried out to determine the best system performance. The simulation results showed that two equal feed system with 48h HRT and 20d SRT gave the best performance. Simulation also showed that addition of metal salts was necessary to reduce the level of phosphorus (P) to meet the standards. The addition of acetate was also necessary to complete the denitrification process. The simulated results were compared against the experimental results obtained from laboratory SBR. The COD simulated results, nitrates/nitrites and ammonia are very close to the experimental results. Only (2-4%) between simulated COD and experimental COD were observed and which can be attribute to the error on the evaluation of inert COD. For ammonia removal the simulated (99.9%) and experimental (93-100%) results are practically identical. However, a noteable difference in o-PO₄ concentration was observed (38% removal by simulation against 78% removal through experiments). However, after metallic salts addition, P removal efficiency was 98% or 1% less than that observed through experimental results.

Key words: SBR, ASM2d, carbon, nitrogen, phosphorus, slaughterhouse wastewater

INTRODUCTION

Biological nitrogen removal in a biological treatment process is conventionally obtained by a sequence of aerobic and anoxic processes. A sequencing batch reactor (SBR) treatment cycle consists of a timed sequence, which typically includes the following steps: FILL, REACT, SETTLE, DECANT, IDLE (Surampalli et al., 1997). When biological nutrient removal (BNR) is desired, the steps in the cycle are adjusted to provide aerobic, anoxic or anaerobic periods within the standard cycles.

An SBR activated sludge process is known to have several advantages over a conventional continuous flow system (CFS) (Irvine et al., 1977, Silverstein et al., 1983). Reactions, such as nitrification and denitrification, that must be physically separated in CFS can be carried out in the same tank without sludge recycle. Also, flow equalization and attenuation of peak organic loads are inherent in batch processes. Thus the sludge bulking is rarely observed and large variations of influent load hardly affect the process performance of the SBR (Hoepker and Schroeder, 1979). In addition, the operation does not require a high level of technical skill, since the configuration of an SBR system is relatively simple. Many SBR systems, therefore, are in operation for wastewater treatment in small scale factories and recently in small communities. However, most SBR plants now in operation are designed to remove organic carbon from wastewater. (Surmacz-Gorska et al., 1994).

Usually, for simultaneous nitrification/denitrification, carbon is degraded during aerobic phase (nitrification) and the remaining carbon is used during denitrification process (anoxic phase). In cases where carbon is limiting for denitrication, the effluent can either be recirculated and mixed with raw wastewater or denitrified by adding external carbon sources like methanol, ethanol, acetate, acetic acid, hydrolyzed strarch or other industrial by-or waste products (Munch et al., 1996; Isaacs et al., 1994; Isaacs and Henze, 1995; Filali-Meknassi and Tyagi 2002).

SBR has been used to remove nitrogenous pollutants to a level below 60 mg/L from piggery wastewater (Filali-Meknassi and Tyagi 2002). In case of post-denitrification, very large amounts of external carbon source should be provided. SBR is an attractive solution for this type of problems. One of the techniques is to subject the wastewater through oxic and anoxic stages in

an SBR (Filali-Meknassi et al., 2001).

Recently, various research studies pointed out that nitrogen and/or phosphorus removal in addition to BOD removal is possible without any addition of separate tanks or recycling lines if operating conditions are properly modified to introduce anoxic, aerobic and/or anaerobic reactions into a time schedule of a batch cycle (Alleman and Irvine, 1980, Surmacz-Gorska et al., 1994, Henze, 1991, Henze, 1989, RA et al., 2000, Kim et al., 2000).

The objective of this work is to find the best operating cycles strategy for the simultaneous removal of CNP of a slaughterhouse wastewater in an SBR. In order to minimise the number of laboratory experiments, we used GPS-X[®] software and ASM2d model to simulate the treatment.

PART I: Simulation Study

3.1. Materials and Methods

3.1.1. GPS-X[®] Software:

Simulations of the biological process of a slaughterhouse wastewater were carried out using GPS-X[®] software (Hydromantis, Hamilton, Ontario, Canada). This software is a data-processing module, which makes it possible to model and simulate a processing of municipal and industrial wastewater in a treatment plant. It uses a very powerful interface, which facilitates dynamic modeling as well as sensitivity analyses.

GPS-X[®] software is composed of five libraries and each library includes various mathematical models designed for wastewater treatment processes. The user can choose a library or libraries according to the type of the wastewater to be treated (with specified reactor influent concentrations) and the process configuration considered (CNP removal, CN, removal etc.). Then, the wastewater treatment plant configuration could be built or the already existing configuration could be used. Depending on the objectives, the user can choose the appropriate mathematical model.

3.1.2. ASM2d

A precise and reliable mathematical model for a wastewater treatment process makes the task of

a wastewater treatment plant operator easier. Indeed it becomes possible to predict the impact of a change of the influent characteristics (e.g. flow, composition, etc....) and operating parameters (sludge age, temperature, rate of recirculation) on the system's performance.

The IWA (or IWPRC) model ASM2d (Henze et al., 1999) was used in this study. This model of substrate. facultative microorganisms takes into account hydrolysis growth, nitrification/denitrification processes, process related to phosphorus accumulating microorganisms, chemical precipitation of phosphorus. The kinetic constants used in the simulation study are described by IWA (2000).

3.1.3. Methods

The goal of this study was to optimize the duration and the sequences of the treatment cycle in an SBR to minimize the concentration of COD, ammonia nitrogen, nitrate/nitrite and phosphorus in the reactor effluent. First of all, the efforts were concentrated on ammonia nitrogen and the nitrate/nitrite removal.

After having determined the optimal cycle, residual phosphorus (if the residual P concentration is superior that recommended by the available Standard) will be Co-precipitated chemically by the addition of lime, alum or iron (de Haas, et al., 2000.)

To determine the optimum cycle for the process which can allow carbon, nitrogen and phosphorus removal, we varied various parameters

- Combination of the aerobic and anoxic phases;
- Duration (length) of the phases;
- SBR cycle time
- The number of feeds and volume of different feeds.

In biological nitrogen removal processes, operating the activated sludge process at a longer solids retention time (SRT) enhances its nitrification capability. In biological phosphorus removal systems, operating the plant at a shorter SRT may enhance phosphorus removal

capacity. In combined biological nitrogen and phosphorus removal processes, for optimum results, the treatment plants are required to be operated at an SRT long enough for nitrification, but short enough for phosphorus removal, (Reddy et al., 1987, Filali-Meknassi and Tyagi, 2002). Thus, we studied the influence of certain parameters such us SRT, HRT and the sensitivity of the software on the concentrations obtained from the retained cycle in this study. Based on previous knowledge (Okada et al., 1992, Filali-Meknassi and Tyagi, 2002), we began our study by fixing the values of SRT = 20 d³ and HRT= 2 d.

In order to minimise the ammonia concentration in the treated wastewater and the need of total denitrification necessitates additional operational changes in the way the aerobic and anoxic phases of an SBR are operated. Therefore, a multiple feed strategy was used. The effect of SBR cycle time on the nitrogen removal was also studied.

An external source of organic carbon is often needed as an additional electron source for the reduction of nitrate to nitrogen gas, since most biodegradable organics are oxidized earlier in the aerobic stage. Supplying a reactor with extra organic carbon increases the cost of the wastewater treatment process but improves reliability. It is advisable to divide a sequencing batch reactor cycle into alternating short oxic (nitrification) and anoxic (denitrification) phases. This offers the possibility to denitrify at least a part of the nitrate formed during nitrification with organic carbon present in the wastewater itself (Surmacz-Gorska et al., 1994, Filali-Meknassi et al., 2001). Thus, we conducted the simulation employing single and muliple feeds for the same run of the treatment process.

SBR CONFIGURATION ON GPS-X[®]

We made various choices to structure our SBR on the GPS-X[®] software. As indicated previously, ASM2d mathematical model (IWA, 2000) was used for simulation purpose. The goal was to remove simultaneously carbon, phosphorus and nitrogen from the slaughterhouse wastewater. In addition to carbon removal, ASM2d model (an extension of ASM2 model) enables to simulate phosphorus removal as well as the nitrification/denitrification processes. This

is why we chose the ASM2d, although we did not consider the enhanced biological phosphorus removal (EBPR) (corresponding coefficients in the software were made equal to zero). The principal objective of the present simulations was to remove nitrogen, therefore, we chose a sequence of anaerobic (denitrification) and aerobic phase (nitrification). The EBPR removes 3.5 to 6% excess P (Tétrault et al., 1986; Tremblay, 2001) than the conventional treatment, however, this is not sufficient to lower the P concentration in the treated wastewater due to high concentration of P in the wastewater. Therefore, co-precipitation using FeCl₃ salt was adopted in this studie.

Figure 1 represents the SBR configuration as symbolized on GPS- X^{\otimes} software. The SBR receives distinct fluids:

- ✓ Slaughterhouse wastewater (influent);
- \checkmark Acetate to complete the denitrification process;
- \checkmark Coagulant, which allows the residual phosphorus co-precipitation.

Wastewater characteristics

The characteristics of a swine slaughterhouse wastewater from Quebec, Canada used in the simulation study are presented in Table 1 and table 2. The concentrations of C, N and P in the wastewater were higher compared with municipal wastewater.

Simulation Procedure

Sludge age

Initially, as specified previously, we used 20 d as a constant value of SRT while varying the other parameters (cycle time, duration of aerobic, anoxic phases, feed pattern). This choice of SRT was based on the literature value (Okada et al., 1992, Filali-Meknassi and Tyagi. 2002) derived from the treatment of high C, N, P containing wastewater.

SRT was varied (10, 20, 25, 30 d) and its influence on the reactor performance as a function of cycle time and mode of cycle was studied. As it was not possible to simulate the steady state for

an SBR, simulations were carried out over one period equal to 3 times the sludge age as suggested by Boisson (2000) and Ky et al. (2000). When SRT was equal to 20 d, the results obtained for the first 45 d were discarded (steady state establishment) and the last 15 d were regarded as representative of the established mode. The reported values of the concentrations of the different effluent parameters were in fact the average of the results obtained over the last 15 days. The variation of concentration of COD, ammonia nitrogen, nitrate/nitrite and phosphorus was followed as an output of simulation throughout the cycle.

Hydraulic retention time (HRT)

The process simulation was carried out at a constant HRT of 2 days, for each cycle studied. Thereafter, the sensitivity of the system was studied at varying HRT from 1.5 to 5 d (1.5, 1.7, 2, 3, 3.5, 5 d) for the cycle chosen.

3.1.4. The cycle

To begin the simulation, a cycle with a single feed was configured. Since the wastewater did not contain nitrates/nitrites, the first anoxic phase (denitrification) was fixed at 0.5h. The cycle was composed of an aerated phase of 21.5h and a settling phase of 2h (Fig 2). The feeding time was fixed at 5 and 10 minutes for those of purge and racking.

3.2. Results and discussions

3.2.1. Optimal sequence

Cycles with single feed

N0 cycle used for simulation is presented in Figure 2 and the results of simulation are presented in Figure 3. It was clear that the aerobic phase was sufficient to nitrify ammonia nitrogen. However, after 9 h of cycle time, cell autolysis released the ammonia nitrogen in the medium. Phosphorus was released between 5-24 h. In order to decrease the total duration (length) of the cycle and to minimise the release of phosphorus, the aerobic phase was shortened (Table 3, cycles N1a and N1b). The simulation results thus obtained are presented in Table 4. For a comparison, the results of cycle N0 are also presented in Table 4.

There was no change in the reactor effluent COD concentration in N0, N1a and N1b cycles (Table 4). The biodegradable carbon was almost completely removed, because the residual COD (220 mg/L) value corresponded to the inert part of the COD that was measured in the laboratory (and took into account the fractionation of COD in ASM2d model). Moreover, the results showed that shortening the aerated phase (N1b cycle) resulted in a better removal of phosphorus, ammonia nitrogen and nitrate+nitrite. The concentration of NO₃+ NO₂ in the reactor effluent was 80 mg/L. Therefore, N1b cycle was retained for further simulations.

Cycle with 2 feeds (N2)

Multiple feed concept was successfully used by Kim et al. (2000) to optimize the treatment of the piggery wastewater in an SBR containing a high concentration of NH_4^+ -N (3400 mg N/L). Therefore, in our simulation we opted for a two-feed system (Fig 4, Table 3) to evaluate the process performance. In order to keep the HRT constant, the volume of each feed was 3.9/2 L.

The first anoxic phase was fixed at 0.5 h. The settling and decant period was 2 h, and the remaining time (21.5 h) was divided into two aerated phases that were separated by an anoxic phase of 2 h. The second anoxic phase allowed the denitrification of nitrates produced during the nitrification of the NH_4^+ in the first aerobic phase. The objective of the 2^{nd} aerobic phase was to enhance the production of nitrate.

The simulation results of this strategy are presented in Figure 5. The duration of two aerobic phases allowed a complete removal of ammonia nitrogen. On the other hand, denitrification (ellipse) was completed and occurred at a faster rate than expected; as a result the duration of the second anoxic phase could be reduced to complete the denitrification process.

Duration of the denitrification phase (anoxic phase 2)

As already indicated by the simulation results, the second anoxic phase of 2 h in N2 cycle was long. Therefore, keeping the same durations for the other phases of the cycle, we reduced the 2^{nd}

anoxic phase to 1 hour, then to half an hour as indicated in Table 3. These cycles were named as N3 and N4, respectively.

The results of the simulation thus obtained are reported in Table 4. The cycles N2, N3 and N4 gave similar final ammonia nitrogen (0.15, 0.21 and 0.16 mg N/L). The final concentration of phosphorus and nitrates/nitrites were not significantly different. Since 2nd anoxic phase in N2 cycle was too long, N3 cycle with 1h second anoxic phase was used for further simulations.

Cycles with three feeds

Simulations were made with three feeds (Fig 6, Cycle N8, Table 3). The volume of each feed was 3.9 L/3 (in each cycle) so that the overall HRT was constant. On a cycle of 24 h (N8 cycle, Table 3), each aerobic phase was 6.5 h.

The results of simulations obtained for cycle N8 in comparison to cycle N3 are presented in Table 4. It is evident that a marginally higher (4.4%) phosphorus removal was obtained in cycle N8. The NO_3 + NO_2 removal was also better in N8 cycle. However, the complexity involved in the operation of a three-feed system forced us to maintain cycle N3 for further studies.

Non-aerated phase before the settling phase

Denitrification (reduction of nitrates/nitrites to nitrogen gas) takes place during the non-aerated (anoxic) phase. Therefore, the addition of an anoxic phase before the settling phase should decrease the concentration of nitrates/nitrites in the effluent. As it is already known that the denitrification process requires a significant amount of carbon source (Filali-Meknassi and Tyagi, 2002), the purpose of the introduction of anoxic phase was therefore to know if the residual carbon could contribute to achieve a desired denitrification. We thus conceived a new cycle of 24 h comparable with cycle N3 with 0.5 h of additional non-aerated phase before the settling phase (Fig. 7, cycle N6, Table 3). Further, the simulations were also performed by increasing the period of anoxic phase from 0.5 h to 1 h (cycle N7, Table 3).

The ammonia nitrogen and phosphorus removal were almost the same in N3, N6 and N7 cycles (Table 4) except the ammonia removal in N7 cycle was little higher. This suggests that an addition of carbon source may be essential to achieve a complete denitrification and that the

residual inert carbon source would not achieve denitrification. Therefore, cycle N3 and N6 were retained for further study.

3.2.2. The selected cycle

We retained until now three distinct cycles: N1b with single feed, N3 and N6 with double feed. After comparison of the results of these three cycles (Table 4), the N3 cycle was retained for further study.

3.2.3. Sensitivity Analysis

The simulations carried out so far determined an optimal sequence (cycle N3) allowing a maximum removal of phosphorus, ammonia nitrogen and nitrates/nitrites. The following respective concentrations of phosphorus, ammonia nitrogen and nitrates/nitrites in the effluent were obtained: 29 mgP/L; 0.21 mgN/L; 52 mgN/L. Further, the influence of the sludge age (SRT), the hydraulic retention time (HRT) and the time interval for simulations on the reactor effluent concentrations of phosphorus, ammonia nitrogen and nitrates/nitrites was examined.

Effect of sludge age (SRT)

In this study three parameters were fixed. The cycle N3 was adopted; the value of the HRT was fixed at 2 days and the interval of time for simulation (step change in time) was assumed 0.005 day. The values of SRT was varied (10, 15, 20, 25 and 30 d). The results of simulations are presented in Table 5. At all SRT studied, the ammonia nitrogen concentration remained relatively constant (0.17 ± 0.04 mg/L), except for 25 d SRT. The phosphorus and COD concentrations also remained constant for all SRT. Thus, based on this study and earlier studies (Reddy and Reddy, 1987, Filali-Meknassi and Tyagi, 2002), SRT of 20 d was retained.

Effect of HRT

In this part of the study the cycle N3 was used and the value of SRT was equal to 20 d. The time interval at which simulations were made was 0.005 day. The values of HRT used for simulations were 1.5, 2.0, 3, 3.5 and 5 d.

Table 5 shows the results of simulations of reactor effluent COD, phosphorus and ammonia nitrogen. The results are similar at all HRT except for HRT of 1.5 d and was therefore eliminated. Taking into consideration the volume of wastewater to be treated per day and the concentration of different parameters in the treated effluent that are very close, HRT of 2 d was suitable.

Effect of Time interval on simulation results (step change in time for simulation)

The stability of the software was verified by varying the time interval value at which simulations were made. Indeed, this value may not have an influence on the various reactor effluent concentrations. We chose three distinct values: 0.001, 0.003 and 0.005 day. This last value corresponded to a little more than 7 minutes; a bigger step would not have made it possible to distinguish the racking and purging phases (the duration of the phases is equal to 10 minutes). Simulation curves obtained at different intervals overlapped indicating the stability of the software GPS-X[®]. The evolutions of ammonia nitrogen, phosphorus and COD simulation curves confirmed the stability of the software and gave almost the same result.

Effect of volume of different feeds

The optimum daily volume to the SBR reactor was determined as 3.9 l/day (HRT 2 days). In the simulations described so far, the volume was equally divided among different feeds. In this section, simulations were performed to assertain the effect of un-equal feed volume, keeping a constant HRT of 2 days, on the reactor effluent concentrations. In order to evaluate the effect of un-equal feed volume, two new cycles (extension of N3 cycle) were chosen (Table 6, cycles N10, N11). The results of simulations were compared with N3 cycle (equal volume feed). Two feeds were arranged according to cycle N3. The first feed was fed in the beginning of the cycle and the second feed was fed at the end of first aerobic phase.

The results of the simulations obtained for cycles N10 and N11 are presented in Table 4. These cycles produced the same ammonium nitrogen and phosphorus removal. This showed that the increase in the volume of the second feed did not change the removal of phosphorus and ammonium nitrogen. However effluent nitrate/nitrite concentration was different. In order to

further test the possibility of improved removal of nutrients, the volume of first feed was further decreased and that of the second feed increased (cycles N12 and N13, Table 6). The feed pattern was identical to N3 except the feed volume.

Increasing the volume of the second feed (or decreasing the volume of the first feed) while keeping the HRT constant resulted in the same removal of phosphorus, nitrates/nitrites and ammonia nitrogen in the effluent (Table 4).

Further, N10 and N3 cycles provided the same phosphorus and ammonia nitrogen removal. The removal of nitrates/nitrites was a little bit less in N3 cycle (Table 4). However, the N3 cycle was easy to operate on a commercial scale due to equal volume feeds and no improvements (for CNP removal) in operating the SBR in N10 mode. Therefore, we retained N3 cycle for the laboratory experiments.

3.2.4. Fine Tuning of the cycle

To complete the simulations certain changes were proposed in cycle N3 to achieve :

- 1. Denitrification of the treated effluent before final disposal.
- 2. Precipitation of the residual phosphorus using a chemical coagulant (chemical coprecipitation) to meet the disposal criteria.

Effect of the addition of acetate on the residual concentration of nitrates/nitrites

As has been said previously, denitrification occurs under anoxic conditions and addition of carbon source can improve the removal efficiency of nitrates/nitrites. That is why we considered cycle N3 with anoxic phase for denitrification (equal to N6 cycle, Table 3) and acetate feed (100 mL solution containing 250000 mg COD/L of acetate in 10 minutes, N6b cycle, Fig 8). The anoxic phase (0.5 h) was placed before purge i.e. when concentration of nitrates/nitrites was maximum (about 50 mg/L for cycle N3).

The optimal ratio of C/N (COD:N) required to complete denitrification is of the order of 3-4 mg COD/mg N (Boisson, 2000). However, Henze et al. (1995) observed that according to the

process design and control the C/N required was more than this value. C:N ratio of 5 has been suggested by MEQ (1999). As a result, simulation was performed taking a range of 0 to 25000 mg COD (final acetate concentration in the reactor between 0 and 3165 mg COD/L).

The results of simulations (cycle N6b) are presented in Figure 9. Fortifying the COD (in the form of acetate) concentration upto 20000 mg did not diminish the nitrate/nitrite concentration below 4.95 mg N/L. However, addition of 100 mL of acetate solution of strength 250000 mg COD/L (250000 COD/L x 0.1L = 25000 mg COD) brought the nitrate/nitrite concentration to zero.

Effect of addition of metals salts on the concentration of residual phosphorus

Phosphorus precipitation takes place with iron, aluminium (Gujer et al., 1995) or with calcium salts (Maurer et al., 1999). Biologically phosphate co-precipitation may occur during bio-P removal processes due to: a) high phosphate concentration, b) if the iron or aluminium and pH levels are also favourable for the formation iron-phosphate or aluminium-phosphate. Precipitation with iron or aluminium is taken into account in ASM2d model based on the model proposed by Gujer et al. (1995).

During simulations we considered various metal salts concentration (Me) for P precipitation. The results of simulation (N6c, Table 7 and Table 4) showed that the addition of 100mL solution containing 6 g/L of MeOH in 10 minutes before the end of aerobic phase was sufficient to precipitate phosphorus sufficiently to allow P concentration below the recommended norms (P< 1 mg/L).

PART II: Laboratory Study

According to the foregoing simulation results, cycle N3 (Table 3) and N6c (Table 7) were retained due to the practical ease and to the best performance for the removal of COD, ammonia nitrogen, nitrates/nitrites and phosphorus. Therefore, we proceeded to verify these conditions in laboratory SBR.

3.3. Materials and Methods

3.3.1. Wastewater.

The wastewater was sampled every month from a slaughterhouse factory (Quebec, Canada). The wastewater composition is presented in Table 1 and Table 2. The wastewater was stored in a refrigerated room at 4°C. The wastewater in the feed tank was filled each day.

3.3.2. Experimental

Sequencing batch reactor (SBR) operation

A plexiglas sequening batch reactor (total capacity of 11.3 L, interior diameter of 23.5 cm and exterior diameter of 24 cm and height of 36 cm and a working volume of 7.9 L) was used. The reactor was hermetically sealed in order to avoid all air infiltration in the mixed liquor. The SBR was operated on the basis of N3 configuration at $20 \pm 2^{\circ}$ C. The SBR operation comprised of: mixed non-aerated fill - 0.5 h; mixed aerobic phase 1 - 9.5 h; mixed anoxic phase 1 - 1 h; mixed aerobic phase 2 - 9.84 h; aerated wastage or purge - 0.16 h; settling - 1.8 h; effluent draw and idle - 0.2 h. Three peristaltic pumps (Masterflex) were used, to fill the reactor, to draw the reactor effluent and to waste the mixed liquor. The reactor content was mixed with a mechanical agitator at 150 revolutions per minutes (rpm). The aeration of the activated sludge in the reactor was provided during the aerobic phase by an air compressor through an aquarium type diffuser located at the bottom of the SBR. A solenoid valve (ASCO) was used to automatically withdraw the liquid at the end of settling phase down to a volume of 4 L. Another solenoid valve was placed at the bottom of the reactor to control sludge purging. A programmable controller (CHRONTOL XT) was used to operate (aeration, agitation, loading etc.) the SBR system. The hydraulic retention time was 2 days. The pH was controlled at 8.5 ± 0.5 (to enhance phosphorus co-precipitation) and the data on pH, ORP (oxidation reduction potential) and DO (dissolved oxygen) were collected with an acquisition (ORION) system coupled with a computer on a constant frequency (8 s). The pH was adjusted using either 2M NaOH or 2M HCl.

The activated sludge (VSS - 5300 mg l-1) used for the inoculation of the reactor came from a laboratory SBR treating a piggery wastewater. The reactor was operated for one-year. During
this period, many changes in the process operation were studied i.e. addition of acetate (cycle N6b) and addition of $FeCl_3$ (cycle N6c). With each change in the operation the reactor was operated for three month and the average of the data collected during the period of three months was used to compare with the simulation results.

Sampling for analysis

The influent wastewater, the reactor effluent (supernatant after settling) and the mixed liquor were sampled three times per week. The influent was sampled directly from the feed tank and the reactor effluent (treated effluent reactor) from the exit stream of the reactor. Each sample was divided into four subsamples. The first one was frozen (-15° C) and conserved for total COD, Kjeldahl nitrogen (TKN), total phosphorus (Pt) and total metals analysis. The second subsample was filtered and the filtrate was acidified by adding 0.2 mL of concentrated H₂SO₄ per 100 mL, and then stored at 4°C in polypropylene cups washed with 10 % HCl and rinsed with deionised water. The filtrate was used to determine ortho-phosphates (o-PO₄) and ammonium (NH⁴⁺). The solids on the filter were used for SS and VSS determination. 3rd subsample was filtered and the filtrate NO₃+ NO₂ and alkalinity. The 4th subsample was filtered and acidified with concentrated HNO₃ (0.2 mL acid in 100 mL filtrate) to determine soluble metal concentration.

During the SBR operation, purge of MLSS was performed at the end of the aerobic reaction before settling. The samples from the purge were collected three times a week and the each sample was divided in two parts. The first part was used to determine MLSS, MLVSS and SVI in sludge and the other was frozen to determine TKN, Pt and total metals analysis in sludge.

All measurements were carried out according to the Standard Methods (APHA et al., 1992).

3.4. Comparison of experimental and simulated results.

The experimental results and those obtained through simulations are compared in Table 8. The simulated results of COD, nitrates/nitrites and ammonia are very close to the experimental results. The diffrence (2-4%) between simulated COD and experimental COD can be attributed

CHAPITRE III : TRAITEMENT D'EAUX USÉES D'ABATTOIRS EN RBS : SIMULATION V/S ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

to the error in the evaluation of inert COD. For ammonia removal the simulated (99.9%) and experimental (93-100%) results are practically identical. The nitrates/nitrites concentration at the end of aerobic phase were well predicted (52 mg/L by simulation and 51 mg/L through experimental results). However, a noteable difference in o-PO₄ concentration was observed (38% removal by simulation against 78% removal through experiments). P is removed by bacterial assimilation and by precipitation. It is possible that the precipitated fraction of P was underestimated in the simulation. However, after the addition metallic salts (cycle N6c, simulation), P removal efficiency was 98% or 1% less than that observed through experimental results.

In the end, the quantity of acetate (cycle N6b) required for complete nitrates/nitrites removal was higher in case of simulation than found through experimental results. It is therefore imperative to calibrate the model using exact kinetic constants to predict performance of the system.

3.5. Conclusions

In general, model ASM2d has been used to simulate the treatment of municipal wastewater. This study has shown the potential of the model to simulate industrial (slaughterhouse) wastewater treatment.

Model ASM2d predicted well, except P removal, the performance of the treatment of slaughterhouse wastewater in an SBR. However, model calibration is required for P removal by simultaneous precipitation and assimilation.

Utilisation of GPS-X[®] can facilitate the use of complex ASM2d model to configure and optimize the industrial wastewater treatment system. It is essential to calibrate the model and verify the performance on a commercial scale.

NOMENCLATURE

BOD: biological oxygn demand (mg/L).

CODsol: soluble chemical oxygen demand (mg/L).

CODtot: total chemical oxygen demand (mg/L).

MLSS: mixed liquor suspended solids (mg/L).

MLVSS: mixed liquor volatile suspended solids (mg/L).

 NH_4^+ : ammonia nitrogen (mg/L).

scod: soluble COD (mg/L).

Scodeff: soluble COD in the effluent (mg/L).

snh: ammonia nitrogen (mg/L).

snheff: ammonium nitrogen in the effluent (mg/L).

sno: nitrates/nitrites nitrogen (mg/L)

snoeff: nitrates/nitrites nitrogen in the effluent (mg/L).

SS: suspended solids (mg/L).

VSS: volatile suspended solids (mg/L).

VFA: volatile Fatty acids (mg/L).

Acknowledgements

The authors are sincerely thankful to Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Grant – A4984) for financial assistance.

References

- ALLEMAN J.E. et IRVINE R.L., 1980. Storage-inclued denitrification using sequencing batch reactor operation. Wat. Res. 30 : 1483-1488.
- APHA, AWWA and WEF, 1992. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, 18th edition, Washington, D.C.
- BOISSON C., 2000. Enlèvement des nutriments d'un effluent agro-alimentaire par procédé combiné biologique-chimique, Ph.D. Thesis. École Polytechnique de Montréal, Québec Canada
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2000. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal, Part 1: Literature review. Wat. SA 26 4: 439-452.
- FILALI-MEKNASSI Y. and TYAGI R.D., 2002. Novel strategy for simultaneous CNP removal in activated sludge process: an overview, Res. Adv. Wat. Res. 2: 45-63.
- FILALI-MEKNASSI Y., TYAGI R.D. and COMEAU Y., 2001. Simulation des eaux usées d'abattoirs en RBS en utilisant le modèle ASM2d. 17th Conference of the Canadian Association on Water Quality. 2001.
- GUJER W., HENZE M., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. and MARAIS G. van R., 1995. The activated sludge model no.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 1-11
- HENZE M., 1989. The influence of raw wastewater biomass on activated sludge oxygen respiration rates and denitrification rates. Wat. Sci. Technol. 21(6-7): 603-607.
- HENZE M., 1991. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. Wat. Sci. Technol. 23 (4-6): 669-679.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. et MARAIS G.v.R., 1995. Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model No.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 13-23.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C., MARAIS G.v.R. and Van LOOSDRECHT M.C.M., 1999. Activated sludge model no.2d, ASM2d. Wat. Sci. Technol. 39 (1): 165-182.
- HOEPKER E.C. and SCHROEDER E.D., 1979. The effect of loading rate on batch-activated sludge effluent quality. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 51: 264-273.
- IRVINE R.L., FOX T.P. and RICHTER R.O., 1977. Investigation of fill and batch periods of sequencing batch biological reators. Wat. Res. 11: 713-717.

- ISAACS S.H. and HENZE M., 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. Wat. Res. 29 (1): 77-89.
- ISAACS S.H., HENZE M., SOEBERG H. and KUEMMEL M., 1994. External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient. Wat. Res. 28 (3): 511-520.
- IWA Task Group on Matematical Modelling For Design and Operation Of biological Wastewater Treatment, 2000. Scientific and Technical Report No9. TJ International Ltd, Padstow, Cornwall, UK.
- KIM C.W., CHOI M.W., HA J.Y., LEE H.G. and PARK T.J., 2000. Optimization of operating more for sequencing batch reactor (SBR) treating piggery wastewater with high nitrogen.
 2nd International symposium on Sequencing Batch Reactor Technology. Narbonne France.
- KY R.C., COMEAU Y., PERRIER M. and TAKACS I., 2000. Modelling of the biological phosphorus removal from a cheese factory effluent by an SBR. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 257–264.
- MAURER M., ABRAMOVICH D., SIEGRIST H. and GUJER W., 1999. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment. Wat. Res. 33 (2): 484-493.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE (MEQ), 1999. Guide technique sectoriel : industrie de transformation de l'abattage animal. Service de l'assainissement des eaux, Direction des politiques du secteur industriel, Gouvernement du Québec.
- MUNCH E., LANT P. and KELLER J., 1996. Simultaneous nitrification and denitrification in bench scale sequencing batch reactors. Wat. Res. 30 (2): 277-284.
- OKADA M., LIN C. K., KATAYAMA Y. and MURAKAMI A., 1992. Stability of phosphorus removal and population of bio-P bacteria under short term disturbances in sequencing batch reactor activated sludge process. Wat. Sci. Technol. 26 (3/4): 483-491.
- RA C.S., LO K.V., SHIN J.S., OH J.S. and HONG B.J., 2000. Biological Nutrient Removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. Wat. Res. 34 (3): 965-973.
- REDDY G.B. and REDDY K.R., 1987. Nitrogen transformations in ponds receiving polluted water from nonpoint sources. J. Env. Qual. 16 (1): 1-5.
- SILVERSTEIN J. and SCHROEDER E.D., 1983. Performance of activated sludge processes with nitrification/denitrification. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 55, 377-384.
- SURAMPALLI R.Y., TYAGI R.D., SCHEILBLE O.K. and HEIDMAN J.A., 1997. Nitrification, Denitrification and phosphorus removal in Sequencing Batch Reactor. Bioresour. Technol. 61 (2): 151-157.

CHAPITRE III : TRAITEMENT D'EAUX USÉES D'ABATTOIRS EN RBS : SIMULATION V/S ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

- SURMACZ-GORSKA J., GERNAEY K., DEMUYNCK C., VANROLLEGHEM P. and VERSTRAETE W., 1994. Nitrification process control in activated sludge using oxygen uptake rate measurements. Environ. Technol. 16, 569-577.
- TÉTREAULT M. J., BENEDICT A.H., KAEMPFER C. and BARTH E.F., 1986. Biological phosphorus removal: a technology evaluation. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 58: 823-837.
- TREMBLAY A., 2001. Traitement biologique des eaux usées riches en nutriments provenant de l'industrie agro-alimentaire dans un réacteur biologique séquentiel. Ph.D. Thesis, Québec, Université du Québec.

Parameter	Units	Concentration	STD
CODtot	mg/L	5098	500
CODsol	mg/L	2200	300
TKN	mg N/L	370	65
NH4 ⁺	mg N/L	136	25
Ptotal	mg P/L	87	15
o-PO ₄	mg P/L	46	20
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	585	97
SS	mg/L	745	182
VSS	mg/L	646	155
pH		6.5	0.5
Τ	°C	20	2
ORP	mV	-150	50

Table 1Characteristics of wastewater - analyticalresults.

Table 2Influent Fractionation.

COD (mg/L) XCOD (2100) COD_{sol} (2200) SI SF SA XS XH XAUT XPP XGLY XPHA XPAO XI 1670 220 310 1710 0 0 0 0 390 0 0

TN (290) (mg/L)

sno	snh	snd	sni	xnd	xni
0	180	42	2.2	58	8

P_t (80) (mg/L)

Mineral P			Organic P	•
sph	spd	spi	xpd	xpi
45	15	0	15	3.9

Table 3Configuration of the cycles N2, N3, N4, N6, N7 N8 and N9 in
hour – Simulations tests.

	Ax-1	O ₂ -1	Ax-2	O ₂ -2	Ax-3	O ₂ -3	Waste	Ax for denit	Settling/ idle
Cycles with single feed									
N1a	0.5	13.84	-		-	. •	0.16	-	9.5
N1b	0.5	5.84	-	-	-	-	0.16	-	17.5
	Cycles with two feeds								
N2	0.5	9.5	. 2	9.84	-	-	0.16	_ `	2
N3	0.5	9.5	1	9.84	-	-	0.16	-	2
N4	0.5	9.5	0.5	9.84		-	0.16	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
N6	0.5	9.5	1	9.84	-	-	0.16	0.5	2
N7	0.5	9.5	1	9.84	- ·	-	0.16	1	2
Cycle with three feeds									
N8	0.5	6.5	1	6.5	1	6.34	0.16	-	2

Ax : Anoxic phase

O₂: Aerobic

denit : Denitrification

Settling/ idle : Settling phase / idle phase

Table 4	Simulated reactor effluent concentration of soluble COD (scod), phosphorus
	(sp), ammonia (snh) and nitrates/nitrites (sno) in cycles.

Cycles	COD (scod) mg/L	Phosphorus (sp) mg P/L	Ammonia (snh) mg N/L	Nitrates + nitrites (sno) mg N/L
NO	221	35	21	97
N1a	221	31	13	92
N1b	220	23	0.4	80
N2	220	25	0.15	52
N3	220	29	0.21	52
N4	220	29	0.16	51
N6	220	31	0.9	42
N6c	215	0.85	0.15	-
N7	220	29	2.2	45
N8	220	27	0.14	34
N10	220	29	0.1	46
N11	220	29	0.2	56
N12	220	29	0.2	58
N13	220	29	0.2	62

Table 5Effect of simulated SRT and HRT on soluble COD (scod), phosphorus (sp),ammonia (snh) and nitrates/nitrites (sno) for the N3 SBR cycle effluent

Paramotor	amatan Units		S	RT (d	i)		HRT (d)			1)	
1 ur umeter	Onus	10	15	20	25	30	1.5	2	. 3	3.5	5
scodeff	mg/L	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
speff	mg P/L	.23	27	29	28	29	0 .	29	27	27	26
snheff	mg N/L	0.17	0.16	0.21	1.45	0.15	91.89	0.21	0.15	0.14	0.15
snoeff	mg N/L	47	49	52	49	51	21	52	34	29	20

Table 6	Non-equal influent volume of the tw	vo feeds (cycles N10, N11, N12 and N13) –
	Simulations tests.	

	Total volume	First Feeding	Second Feeding
	(L/d)	Volume (L)	Volume (L)
N3	3.9	1.95	1.95
N10	3.9	2.40	1.50
N11	3.9	1.50	2.40
N12	3.9	1.30	2.60
N13	3.9	0.98	2.93

 Table 7
 Sequence of the N6c cycle – Simulations results.

Operation	Total volume (L)		Cycle of 24 hrs			
	N6c	Duration (min)	Agitation	Aeration		
First feeding	1.95	5	Yes	No		
Anoxic	······································	25	Yes	No		
Aerobic		570	Yes	Yes		
Second feeding	1.95	5	Yes	No		
Anoxic		55	Yes	No		
Aerobic		580	Yes	Yes		
Sludge wastage		10	Yes	Yes		
Addition of FeCl ₃	0.1	10	Yes	Yes		
Anoxic	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	20	Yes	No		
Settling	···· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	150	No	No		
Effluent draw	·····	10	No	No		
Totz	d:	1440 min	24 hrs			

Parameters	Simulation	Experimental
CODsol (% removal)	90.0	86-88
BOD ₅ tot (% removal)	99.9	
NH ₄ (% removal)	99.9	93-100
рН	7	8.0±0.5
ORP (mV)	-	-150±50
T°C	20	20±2
	Without addition of	of acetate (Cycle N3)
NO ₃ + NO ₂ (mg N/L)	52.0	50.6
L	With addition of	acetate (Cycle N6b)
$NO_3 + NO_2 (mg N/L)$	0	0
	Without addition of	metals salts (Cycle N3)
o-PO ₄ (% removal)	38	78
	With addition of m	etals salts (cycle N6c)
o-PO ₄ (% removal)	98	99

Table 8 Comparison of experimental and simulated results.







Figure 3 Evolution of ammonia nitrogen (snh), nitrates + nitrites (sno) and phosphorus (sp) concentrations in cycle N0 – Simulations results.





Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) during the N2 cycle – Simulations results.

CHAPITRE III : TRAITEMENT D'EAUX USÉES D'ABATTOIRS EN RBS : SIMULATION V/S ÉTUDES EXPÉRIMENTALES



Figure 6 Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) during the N8 cycle – Simulations results.



Figure 7 Evolution of the concentration of nitrates/nitrites (sno) and ammonia nitrogen (snh) during the N6 cycle – Simulations results.





Figure 9

Effect of simulated acetate addition on nitrate + nitrite (sno) for the N6b SBR cycle effluent.

134

PARTIE II

PUBLICATIONS

CHAPITRE IV : Approach for novel control Strategy for simultaneous nitrification/denitrification of Slaughterhouse Wastewater in a Sequencing Batch Reactor: ASM2d modeling and Verification.

Submitted to Environmental Technology (2003)

Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D., Comeau Y. and Surampalli R.Y.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE 4

Un réacteur biologique séquentiel (RBS) a été utilisé pour traiter de l'eau usée provenant d'un abattoir, contenant des concentrations moyennes en DCOtotal de 5000 mg/L et en ammonium de 360 mg N/L. Un procédé de nitrification/dénitrification a été utilisé pour enlever l'azote. L'eau usée a été utilisée comme source interne en carbone pour réduire les coûts reliés à l'ajout de l'acétate, lors de la dénitrification. L'acétate de sodium a été utilisé comme source externe en carbone pour compléter la dénitrification de l'effluent. Un enlèvement simultané en matières organiques (95-96%) et en azote (95-97%) a aussi été atteint. De plus, l'étude expérimentale menée en laboratoire a permis de calibrer le modèle ASM2d à l'aide du logiciel GPS-X[®]. L'étude a montré que le modèle fournit un outil très utile pour réduire les dépenses et le nombre d'expériences, et pour déterminer la configuration optimale du RBS.

Mots clés : nitrification/dénitrification, performance du RBS, calibration, ASM2d, eaux usées d'abattoir

ABSTRACT

SBR was used to treat slaughterhouse wastewater which contains average COD concentration of 5000 mg/L and ammonium of 360 mg-N/L. Nitrification/denitrification process was conducted for nitrogen removal. The influent wastewater as internal carbon source and sodium acetate as an external one was used for complete denitrification to achieve the simultaneous organic matter removal (95-96%) and nitrogen removal (95-97%). In addition, the dynamic SBR simulation model for biological nitrogen removal based on the Activated Sludge Model No. 2d (ASM2d) and GPS-X[®] software is presented. The experimental study for the calibration and validation of the model was carried out using laboratory SBR. The study showed that the model provides a powerful tool to reduce the experimental expenditure and time to find the optimum strategy.

Keywords: nitrification/denitrification, performance of SBR system, calibration, ASM2d model.

INTRODUCTION

Slaughterhouse wastewater is highly polluted and contains especially high concentration of ammonium, phosphorus and fat. It is, moreover, well known biodegradable waste and is compatible with municipal wastewater treatment systems. That is why biological process is usually used to treat the slaughterhouse wastewater. The largest pollution in the total swine slaughterhouse wastewater (volume and pollutant load) comes from fat, grease, hair, feathers, flesh, manure, grit, and undigested feed (Bull et al., 1982; Massé and Masse, 2000).

Biological nitrogen removal (in a biological treatment process) is conventionally achieved by a sequence of aerobic and anoxic processes. Usually, for simultaneous nitrification/denitrification, carbon is degraded during aerobic phase (nitrification) and the remaining carbon is used during denitrification process (anoxic phase). In cases where carbon is limiting for denitrification, the effluent can either be recirculated and mixed with raw sewage or denitrified by adding external carbon sources. Metzner and Temper (1990) used raw effluent (14%) from the anaerobic reactor as carbon source, to denitrify slaughterhouse wastewater in an anaerobic filter reactor (AFR). Except few reports, detail studies on the denitrification of slaughterhouse wastewater are scarce in the literature (Frose and Kayser, 1985). Various substrates as external carbon source have been used in many studies including methanol (Wang et al., 1995; Timmermans et al., 1983; Purtshert and Gujer, 1999), acetate (Lee and Daheb, 1988; Almeida et al., 1995; Huang and Tseng, 2001) and ethanol (Christensson et al., 1994). Some studies used industrial by-products or waste products (Munch et al., 1996; Isaacs et al., 1994, Isaacs and Henze, 1995, Filali-Meknassi and Tyagi 2002). Carbon source to nitrate-nitrogen ratio is a measurement of electron donor to electron acceptor ratio in biological denitrification. During the process it influences denitrification rate and accumulation of nitrite ions.

Biological denitrification enables transformation of oxidized nitrogen compounds by wide spectrum of heterotrophic bacteria into nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N₂O), which have undesired attributes for the environment and for microbial growth. Indeed, NO and N₂O affect the photochemistry and chemistry of the atmosphere (Levine, 1984; Banin, 1986; Filali-Meknassi and Tyagi, 2002). Biological denitrification of wastewater is usually slow and lasts

several days. According to Wang et al. (1995), 10-50 mg NO_3 -N/L was removed with *Pseudomonas denitrificans* during 4 hours and denitrification of 100 mg NO_3 -N/L with suspended bacterial cells lasted 18 hours (Lee and Daheb, 1988). Furthermore, different industrial effluent wastewaters contained more than 200 mg NO_3 -N/L and biological denitrification of such wastewaters usually lasted a few days (Zayed and Winter, 1998; Peyton et al., 2001; Almeida et al., 1995; Huang and Tseng, 2001).

In this study organic pollutants removal, nitrification and denitrification of swine slaughterhouse wastewater were investigated in a Sequencing Batch Reactor (SBR). SBR activated sludge process is known to have several advantages over conventional continuous flow system (CFS) (Irvine et al., 1977; Silverstein and Schroeder, 1983). The major difference is that in a continuous flow system the environmental conditions change in space whereas in SBR the conditions change in time. So, reactions, such as nitrification and denitrification, that must be physically separated in CFS can be carried out in the same tank by a single sludge, in an SBR. In addition, professional maintenance is not necessary since the configuration of SBR system is relatively simple. Many SBR systems, therefore, are in operation for wastewater treatment in small factories and recently in small communities. An SBR treatment cycle consists of a timed sequence, which typically includes the following steps: FILL, REACT, SETTLE, DECANT, IDLE (Surampalli et al., 1997).

The merit of process modelling, although recognized to a degree for domestic sewage, is largely overlooked in the treatment of industrial wastewaters. The related experience is largely empirical and depends upon practical observation. This is especially true for the activated sludge treatment of industrial wastes, which is by far the most popular biological treatment system today. Moreover, mathematical models of activated sludge can be a powerful tool to understand the reaction mechanisms of different biomass and to predict the behaviour of the process under different situations.

IAWQ Activated Sludge Model No. 2 (ASM2) is designed to simulate the behaviours of different activated sludge processes removing organic pollutants and nitrogen. The revised version, ASM2d, can simulate the biological phosphate removal process as well as the organic matter and nitrogen removal processes. This model may be used for design, monitoring and

control, process analysis. However, precise calibration of model is essential for different wastewater. In the present paper, ASM2d was calibrated for nutrient removal in SBR, and a calibration procedure of the model was proposed. Some important aspects related to the calibration of the model were also discussed.

4.1. Material and methods

4.1.1. Wastewater

The wastewater was sampled every month from a swine slaughterhouse factory (Quebec, Canada). The wastewater was stored in refrigerated room at 4°C. The wastewater in the feed tank for the SBR was filled each day. As can be seen in Table 1, the wastewater is highly polluted with very high concentration of COD, ammonium and phosphates.

4.1.2. Sequencing batch reactor (SBR) operation

A plexiglas Sequencing Batch Reactor (total capacity of 11.3 liter with internal diameter of 23.5 cm, external diameter of 24 cm, 36 cm height and working volume of 7.9 litre) was used. The reactor (Fig 1) was hermetically closed in order to avoid any air infiltration in the mixed liquor. A sequence of aerobic and anoxic phases (Figs 2 and 3) must be applied to achieve selection, enrichment and activation of nitrifiers and denitrifiers in a single sludge biocommunity. The SBR was operated on the basis of N6 configuration (Filali-Meknassi et al., 2003) at $20 \pm 2^{\circ}$ C which was found optimum for CNP removal through simulation. The SBR operation comprised of:

<u>Phase-1 (without acetate addition)</u>: Mixed non-aerated fill-1 - 0.16 h; Mixed anoxic phase-1 - 0.34 h, mixed aerobic phase-1 - 9.5 h; mixed non-aerated fill-2 - 0.16 h, mixed anoxic phase-2 - 0.84 h; mixed aerobic phase-2 - 9.84 h; aerated wastage or purge - 0.16 h; mixed anoxic phase-3 - 0.5 h; settling - 2.3 h; effluent draw and idle - 0.2 h (Fig 2).

After stable nitrification getting study state on the two aerobic phases achieved in *Phase 1*, it was decided to incorporate denitrification with an external carbon source as a single sludge (*Phase-2*) (Fig 3). Even though this slaughterhouse wastewater has a very high total COD concentration of

approximately 4800 mg/L, 90-95% of this was biodegradable.

<u>Phase-2 (with acetate addition)</u>: Mixed non-aerated fill-1 - 0.16 h; Mixed anoxic phase-1 - 0.34 h, mixed aerobic phase-1 - 9.5 h; mixed non-aerated fill-2 - 0.16 h, mixed anoxic phase-2 - 0.84 h; mixed aerobic phase-2 - 9.84h; aerated wastage or purge - 0.16 h; mixed non-aerated acetate fill - 0.5 h; settling - 2.3 h; effluent draw and idle - 0.2 h (Fig 3).

Four peristaltic pumps (Masterflex) were used, to fill the reactor with the slaughterhouse wastewater, to feed sodium acetate (CH₃CO₂Na 3 H₂O – 15 g/L), to draw the reactor effluent and to waste the mixed liquor. The reactor content was mixed by a mechanical agitator at 150 rpm (rotation per minutes). The aeration of the activated sludge in the reactor was provided during the aerobic phase by an air compressor through an aquarium type diffuser located at the bottom of the SBR. A solenoid valve (ASCO) was used to automatically withdraw the liquid at the end of settling phase down to a volume of 4 L. Another solenoid valve was placed at the bottom of the reactor to control sludge purging. A programmable controller (CHRONTOL XT) was used to operate (aeration, agitation, loading, etc.) the SBR system. The hydraulic retention time was 2 days. The pH was controlled at 8.5 \pm 0.5 (to enhance phosphorus co-precipitation) and the data on pH, ORP (oxidation reduction potential) and DO (dissolved oxygen) were collected with an acquisition (ORION) system coupled with a computer on a constant frequency (8 sec). The pH was adjusted using either 2N NaOH or 2N HCl.

The activated sludge (VSS - 5300 mg.1⁻¹) used for the inoculation of the reactor came from a laboratory SBR served to treat a piggery wastewater. The reactor has been operated for one-year. During this period, many modifications in the process operation were studied i.e. with and without acetate addition, denitrification in a second tank. Each change in the operation reactor had been operated for at least during three months and an average of the data collected (at least three experiments of each configuration were conducted) during the treatment cycle (different sample interval time during 24h) during this period of three months were used to compare with the simulation results.

4.1.3. Analytical

The influent wastewater, the reactor effluent (supernatant after settling) and the mixed liquor

were sampled three times per week. The influent was sampled directly from the feed tank and the reactor effluent (treated effluent) was from the exit stream of the reactor. Each sample was divided into three subsamples. The first subsample was conserved at - 15° C for total COD, total Kjeldahl nitrogen (TKN), total phosphorus (Pt) and total metals analysis. The second one was filtered and the filtrate was acidified by adding 0.2 mL of concentrated H₂SO₄ per 100 mL, and then stored at 4°C in polypropylene cups washed with 10 % HCl and rinsed with deionised water. The filtrate was used to determine ortho-phosphates (o-PO₄) and ammonium (NH₄⁺). The solids on the filter were used for SS (suspended solids) and VSS (volatile suspended solids) determination. The third subsample was filtered and the filtrate was used to determine soluble chemical oxygen demand (CODs), nitrate/nitrite (NO₃+ NO₂) and alkalinity.

During SBR operation, purge of MLSS (mixed liquor suspended solids) was performed at the end of the second aerobic phase before settling. The samples from the purge were collected three times a week and each sample was divided into two parts. The first part was used to determine MLSS, MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids) and SVI (sludge volume index) in sludge and the other was frozen to determine TKN (total Kjeldhal nitrogen), Pt (total phosphorus) in sludge. All measurements were carried out according to the Standard Methods (APHA et al., 1992).

Fractionation substrate:

The simplest differentiation in wastewater analysis is filtration. After isolating residue on a glass fiber filter (0.45 μ m), refractory portions can be measured after biodegrading all the filtrate. The inert soluble substrate was determined after continuous aeration of a filtered sample during several days, until a final COD level stayed constant, S_I. The biodegradable matter remaining in the filtrate contains readily biodegradable organic substrate (S_F) and the fermentation products (S_A).

In parallel, a non-filtred sample was aerated continuously and the inert particulate matter X_I was estimated. The inert particulate matter X_I is the difference between the total COD of the aerated non-filtered sample minus the formed biomass (estimated through VSS measure) minus the soluble inert COD, S_I .

The fermentation products is determined by analytical analysis on GC, then the soluble COD minus S_I and the rapidly fermentation products (S_A) gives us the readily biodegradable organic substrate (S_F) concentration.

Respirometry:

Respirometry is the measurement and interpretation of the respiration rate of activated sludge, and is defined as the amount of oxygen per unit volume and time that is consumed by the microorganisms in activated sludge. It is used for the characterisation of wastewater and activated sludge kinectics. The resulting data can be applied in modelling of the aerobic phase of the activated sludge process.

Activated sludge functional microorganism groups: nitrifiers, denitrifiers and heterotrophs, were characterized through determinations of maximum specific utilization rates of ammonia (AUR), nitrate (NUR) and oxygen (OUR). According to the methodology followed by Kristensen et al. (1992), the characterization of the functional groups was done on the SBR activated sludge. The AUR, NUR and OUR tests were also used to characterize biomass and substrate in wastewater. To determine AUR, return activated sludge and tap water were mixed in one litre cylinders. The concentration of SS in the mixed liquor was 3-5 g/L. The mixed liquor was kept in suspension by aeration through diffusors, which also provided the sludge with oxygen in a concentration of 6-8 mg O_2/L . Ammonia was added to an initial concentration of 410 mg TKN-N/L. Samples of 10 mL of mixed liquor were withdrawn each 15-30 minutes for 3-4 hours. The samples were immediately filtered. The samples were analysed for ammonia nitrogen, and nitrate-nitrite nitrogen. AUR was calculated from the slope of the resulting nitrate plus nitrite production curve and as a control also from the ammonia utilization curve.

NUR was determined by the use of completely mixed, closed, one litre batch reactors. Return activated sludge and tap water were mixed in the reactors to obtain a concentration of suspended solids of 4-6 g/L. Nitrate was added to obtain a concentration of 20-50 mg N/L. In experiments with carbon in excess, acetate was added in the beginning and no carbon was added after the experiment was started. Samples of 10 mL of mixed liquor were withdrawn each 5-10 minutes for 3-4 hours. Samples were withdrawn under nitrogen gas added in order to avoid oxygen

intrusion into the reactors. NUR was calculated from the slope of the resulting nitrate utilisation curve.

To determine the OUR, return activated sludge and tap water were mixed to obtain a concentration of suspended solids of 4-6 g/L in a batch volume of one litre. In experiments with carbon in excess, acetate was added in a concentration of typically 200 mg/L as COD. In endogenous experiments no carbon source was added. Nitrification was inhibited by addition of 12 mg/L of allythiourea (ATU). The batch was continuously aerated to maintain a concentration of 6-8 mg O_2/L , and periodically part of the batch was poured into a BOD flask. Oxygen concentration was measured by an oxygen probe introduced into the flask. OUR was calculated from the slope of the resulting oxygen concentration curve.

A mass balance was daily applied to each influent and effluent sample. However, not all nitrogen and carbon could be accounted for, since nitrogen and CO_2 gas was not included in the mass balance.

4.1.4. GPS-X[®] Software:

Simulations of the biological process of a slaughterhouse wastewater treatment were carried out on GPS-X[®] software (version 4.0) (Hydromantis, Hamilton, Ontario, Canada). This software is a data-processing module, which makes it possible to model and simulate a processing of municipal and industrial wastewater in a treatment plant. It uses a very powerful interface, which facilitates dynamic modeling as well as the sensitivity analyses.

GPS-X[®] software is composed of five libraries and each library involves various mathematical models for wastewater treatment processes. The user can choose a library or libraries according to the type of the wastewater to be treated (with specified reactor influent concentrations) and the process configuration considered (CNP removal, CN removal etc.). Then, the wastewater treatment plant configuration could be built or the already existing configuration could be used. Depending on the objectives, the user can choose the appropriate mathematical model.

4.1.5. ASM2d

The IWA (or IAWPRC) model ASM2d (Gujer et al., 1995; Henze et al., 1999) was used in this

study. This model takes into account hydrolysis of substrate, facultative microorganisms growth, nitrification/denitrification processes, process related to phosphorus accumulating microorganisms, chemical precipitation of phosphorus. The kinetic constants used in the simulation study are described by Henze et al. (2000).

The model includes the fundamental processes of aerobic growth of heterotrophic and autotrophic microorganisms, anoxic growth of heterotrophs, decay of heterotrophs and autotrophs, and hydrolysis of entrapped particulate organic matter and organic nitrogen. The model is presented in the form of a matrix, which comprises kinetic expressions and stoichiometric coefficients for each of the identified processes. The matrix assists in the process of coupling rate equations and stoichiometry. All process rates are based on COD units.

In the ASM2d model, the biological structure of activated sludge and its functions are assumed as follows: the model contains inert organic components, S_I (soluble) and X_I (particulate), which do not react at all. Activated sludge biomass is composed of three microbiological groups: heterotrophs, autotrophs and phosphate accumulating organisms (PAOs). Particulate or 'slowly biodegradable" organic substrates (X_S) can be utilised by these microorganisms only after they are hydrolysed to soluble or "readily biodegradable" organic substrates (S_F or S_A). There are three hydrolysis processes in ASM2d under three different electron accepting conditions, namely anaerobic, anoxic and aerobic conditions. Heterotrophs (X_H) can do fermentation in which fermentable substrates (S_F) may be converted to fermentation product, like acetate (S_A) . They can aerobically grow on either S_F or S_A using oxygen (S_{O2}) as the electron acceptor. They can also grow on S_F or S_A under anoxic conditions using nitrate or nitrite (S_{NO3}) as the electron acceptor, or denitrify on S_F or S_A, through which S_{NO} may be converted to nitrogen gas (S_{N2}). Autotrophs (X_{AUT}) nitrify, or grow autotrophically without consuming any organic matter but converting ammonia nitrogen (S_{NH4}) to S_{NO3} under aerobic conditions using oxygen (S_{O2}) as the electron acceptor. PAOs (X_{PAO}) can take up only S_A under anaerobic conditions and store it in the form of an organic storage material, polyhydroxyalkanoates (PHA, X_{PHA}) (Mino et al., 1997). The IAWQ Activated Sludge Model No 2d (Gujer et al., 1995) is an example of a comprehensive portioned substrate model. In this model, the incoming organic substrate is split into five fractions, according to their relative availability to the micro-organisms. The model distinguishes between fermentation products; fermentable, readily biodegradable organic substrate; slowly biodegradable substrate; inert soluble organic material; and inert particulate organic material (Henze et al., 2000).

4.2. Results and discussions

4.2.1. Experimental Results

The results obtained on mixed liquor solids in phase 1 and phase 2 studies are presented in Figure 4. The results on reactor characteristic (SVI) influent and effluent on suspended solids (SS), total COD, TKN, ammonia nitrogen and nitrate-nitrite in phase1 and phase 2 are shown in Figures 4 and 5. The average values of COD_{tot} , COD_{sol} , TKN, ammonia, SS and VSS reactor feed (influent) and treated effluent are summarised in Table 1.

Each cycle of SBR allowed a 3.9 L feed and therefore the hydraulic retention time (HRT) was 2.04 d. On an average the organic and the ammonia loads were 19.9-19.7 g COD/day and 1.44-1.36 g TKN-N/ day, respectively. In terms of specific COD and N loads, the values were 4.87-6.54 g COD/ g VSS.day and 0.35-0.45g TKN-N/ g VSS.day, respectively.

High removal efficiencies (COD, TKN, ammonia and nitrate-nitrite) and a constant quality of effluent were obtained despite the variations in the influent concentrations (Fig 5). The SS concentration in the treated effluent, once the reactor stabilised, was 109 ± 19 mg/L in phase 1 and increased slightly to 109 ± 23 mg/L in phase 2 (Fig 4, Table 1). The average ratio of MLVSS/MLSS was 0.76-0.81. The average reactor concentration of MLVSS in phase 1 was 4.1 g/L and decreased to 3.0 g/L in phase 2 (Fig 4).

The average COD_{tot} removal was 96% in phase 1 and 95% in phase 2 (Table1). A slight decrease in COD_{tot} removal efficiency in phase 2 (with acetate addition) was principally due to an increase of SS concentration in the effluent (Fig 4). In turn, the presence of higher SS concentration in the effluent in phase 2 was probably due to the lower settlability of the sludge (discussed latter). However, the added acetate (Table 1) did not adversely affect the COD_{sol} removed.

Ammonia oxidation (nitrification): The average value of TKN concentration decreased from

370 mg N/L (influent) to 9 mg N/L (effluent) (98% removal) in phase 1 and from 350 mg/L (influent) to 18 mg /L (effluent) (95% removal) in phase 2. The same behaviour was also observed for ammonium nitrogen removal (Table 1) (99.6% removal in phase 1 and 94.8% removal in phase 2 respectively). Total nitrogen content of sludge solids, at the steady state was equal to $12 \pm 2\%$ in phase 1 and $12 \pm 1\%$ in phase 2 (g N/g VSS) respectively.

The variation of observed ammonia concentration during an SBR cycle is the net result of the selected feed pattern, nitrification, growth (heterotrophs, autotrophs), ammonification of soluble substrates, decay and hydrolysis of particulate organic nitrogen compounds. The increase in ammonia nitrogen concentration during certain time intervals of the SBR cycle was caused by the addition of ammonia through fill. During the fill phases and the beginning of the subsequent mixing phases (Fig 6), changes in the ammonia concentration were governed by the process of particulate organic nitrogen since the concentration of organic nitrogen was high.

The specific utilization rate of ammonia (specific AUR) calculated in this study was equal to 2.0-2.5 mg N/g VSS.h. The specific nitrate oxidation rate in this study was 1.52-1.55 mg N/g VSS.h and was found to be in the range of reported from wastewater treatment systems (Doyle et al., 2001).

The profiles of soluble ammonia nitrogen (NH_4 -N), COD, alkalinity and nitrate-nitrite nitrogen (NO_3 -N) concentration were monitored for 24h cycle and the results are presented in Figure 6.

Typical profiles of ammonia obtained in this study in two different SBR cycles (phase 1 and phase 2) are shown in Figure 6. It shows a very high rate of ammonia oxidation with an average MLVSS concentration of 4.1 ± 0.1 g/L (phase 1). A low accumulation of nitrite (NO₂) in each cycle was observed (results not presented). We found that the specific ammonium utilization rate (specific AUR) was typically 24-38% higher than the specific nitrate oxidation rate. The low rate of nitrite oxidation could be due to inhibition by either high initial ammonium concentration or the competition of nitrite and ammonium oxidation for oxygen. According to Doyle et al. (2001) an increase in the nitrite oxidation rate was observed once ammonium was consumed. However, it did not seem to be a general explanation since in some of their studies the nitrate production rate (assumed to be similar to the nitrite oxidation rate) remained nearly constant even after all ammonium was oxidised.

Denitrification: Generally, denitrification is an anaerobic or anoxic process, however, a complete nitrate removal was reported even at dissolved oxygen (DO) concentration of 5 mg O_2/L (Huang and Tseng, 2001; Martienssen and Schöps, 1999). In the present study, DO concentration was decreased from 6-8 mg O_2/L to 0.20-0.7 mg O_2/L during the anoxic phase, and reached zero at the end of the cycle and therefore denitrification occurred under anoxic conditions.

Nitrate-nitrite nitrogen concentration in the treated effluent during phase 1 study was high with an average of 35 mg NO₃-N/L (Fig 6). Thus, a partial denitrification was observed during phase 1 study (Figs 5 & 6). The partial denitrification could be explained due to the fact that the carbon source for denitrification could have been provided by the residual organic materials left in solution and a stored carbon source within the cells, as well as by bacterial endogenous respiration (Fig 6). These carbon sources were not enough to complete denitrification.

In general, biological denitrification is known to occur by heterotrophic bacteria using available carbon source. Since the nitrified liquor is usually deficient in organic carbon and the low carbon source level can limit the overall biological denitrification process, hence enough easily biodegradable organic carbon sources necessary for proper biological denitrification must be externally supplied. Presently methanol or acetate is being widely used as external carbon sources, which results in an increase of operational costs. Also, any excess external carbon added, over that required for the process would appear in the effluent. Therefore, careful attention must be paid to add appropriate amount of external carbon source and the SBR process must be performed in order to minimise the use of external carbon source during the denitrification process. Thus, we operated a cycle configuration (Fig 3, N6 or phase 2) with multiple feeds, as determined by simulation (Filali-Meknassi et al., 2003), and a minimum acetate extra carbon source was added in order to eliminate nitrate in the effluent.

Acetate was selected as it is the most useful and efficient in denitrification. Different acetate to nitrate-nitrogen ratios were tested separately in batch experiments and the results indicated that 3.2 mg COD /mg N ratio was appropriate. This concentration was sufficient in order to realise denitrification of 50 mg NO_x-N/L. Thus, at the end of the cycle (Fig 3) sodium-acetate (15 g/L, ie. 3.2 mg COD /mg N ratio) was added as an external carbon source to denitrify the nitrate-

nitrites. A complete denitrification was observed in this phase within a 2.8 h period (Figs 5 and 6). Thus the major organic carbon source used to complete denitrification was the added sodium acetate, the residual organic material and the stored energy source inside cells.

After the second fill, in both phases with COD_{tot} to nitrate-nitrite nitrogen ratios of 108 mg COD/mg N, the nitrate concentration decreased from 47 mg N/L to zero in 10 min (nitrogen removal rate - 282 mg N/L/h) (Fig 6). However, in the second phase study, when sodium acetate was added to achieve COD to nitrate-nitrite N ratio 3.2 mg COD/mg N, the nitrate concentration decreased from 47 mg NO3-N/L to 0 in 2.8 h (16.8 mg N/L/h) (Fig 6). Further increase in COD to nitrate-nitrite ratio resulted in increased COD in the effluent implying excess addition of acetate. Therefore, CH₃COONa 3 H₂O/ NO₃-N ratio of 3.2 mg COD/ mg N was sufficient for complete denitrification (Fig 5, phase 2). Further, the rate of nitrate-nitrite removal was higher in case of carbon furnished by slaughterhouse wastewater (282 mg NO3 - N/L/h) than that furnished by sodium-acetate (16.8 mg NO₃-N/L/h), probably due to the higher ratio COD/N in the slaughterhouse wastewater. However, nitrate-nitrite removal rate with the addition of acetate was higher in this research than that observed by Folgar and Briski (2002) (4.35 mg NO₃-N/L/h) to achieve a denitrification of 200 mg NO₃-N/L. While Martinessen and Schöps (1999) observed a higher removal rate (41.9 mg NO₃-N/L/h) when he accomplished the denitrification of 100 mg NO₂⁻N/L and 200 mg NO₃⁻N/L that lasted for 8 hours. A fast nitrate-nitrite removal observed in the present study could be partially due to low nitrite accumulation during denitrification. In biological denitrification, nitrite production is known to be one of the main problems, since nitrite ions inhibit bacterial growth. Therefore, nitrite levels must be regularly checked. In the present study, maximum nitrite concentration during the cycle was below 1.2 mg NO₂-N/L. However, the effluent nitrite concentration was <1 mg NO₂-N/L i.e. lower than the proposed targeted level of 1.0 NO2-N/L. The lower nitrite accumulation during present investigation may be attributed to the symbiotic activity of bacterium in mixed bacterial culture as pointed out by Foglar and Briski (2002).

As stated in the previous part, the denitrification potential of a wastewater is primarily a function of the available organic carbon, which is usually expressed as COD/N or BOD/N ratio. The ratio of 3.2 mg COD /mg N observed in this work was similar to the ratio of COD:N suggested by Boisson (2000) (3-4 mg COD/mg N, necessary to complete denitrification) or to those practically

observed by Henze et al. (1995) and also those suggested by MEQ (1999) (COD:N ratio of 5). The COD/N ratio required for satisfactory or complete denitrification that are used in practice ranges 4-15 g COD/g N and a minimum ratio (COD:N) of 3.5-4 is mentioned in the literature for activated sludge process (Stern and Marais, 1974; Marsden and Marais, 1976; Henze and Harremoes, 1990, 1992; Nyberg et al., 1992).

Specific denitrification rates (or specific nitrogen utilisation rate) calculated was 5.6 mg NO₃⁻-N /g VSS h or 94 mg NO₃⁻-N /g VSS.h when slaughterhouse wastewater was used as carbon source. This last rate was higher than that obtained by Foglar and Briski (2002) (17.9 to 25.4 mg NO₃⁻-N/g VSS.h). Sözen and Orhon (1999) also reported lower specific denitrification rates in the range of 17.0-32.0 mg NO₃⁻-N/g VSS.h for different wastewaters. However, specific denitrification rate calculated from the present results when sodium acetate was used as carbon source was 5.6 mg NO₃⁻-N/g VSS.h. These results were lower than obtained by Foglar and Briski (2002) using a stirred culture and by Sözen and Orhon (1999) in activated sludge. Carucci et al. (1996) reported a specific NUR (nitrogen utilisation rate) values in the range of 8.3-12.5 mg NO₃⁻-N/g VSS h for readily biodegradable COD (RBCOD) whereas values 4-6 mg NO₃⁻-N/g VSS h are reported for slowly biodegradable (SBCOD).

Microbial denitrification is a process, which was thought to be regulated by synthesis of the appropriate enzymes. The production of enzymes is induced when proper environmental conditions are prevalent. During an SBR cycle, after a sudden shift from aerobic to anoxic conditions, the rate of denitrification would only gradually increase as denitrifiers would require 2 to 3 hours for enzyme synthesis to be completed (Knowles, 1982). Recent findings of Simpkin and Boyle (1988) and Oles and Wilderer (1991) suggested that under certain conditions only the enzyme activity rather than enzyme synthesis is presented when dissolved oxygen is present even in low concentration. Our results support this hypothesis as denitrification started instantaneously after aeration was turned off. Hence, denitrification started instantaneously at a high rate when aeration was turned off.

Oxidation-reduction potential (ORP) - a control parameter : The increasing interest towards the online-control of biological processes allowed the development of techniques and operational strategies to optimize the treatment process both in terms of removal efficiencies and in terms of

costs. The most used control parameters are the ORP, DO and pH, as their probes are easy to use and not expensive. Recently many researchers have demonstrated the efficacy of these measurements for process control both under aerobic and under anoxic conditions (Watanabe et al., 1985; Peddie et al., 1988; Charpentier et al., 1987, 1989; Jenkins and Mavinic 1989; Peddie et al., 1990; and de la Menardiere et al., 1991, Lo et al., 1994). The online monitoring of pH, ORP and DO in an SBR system for the wastewater treatment gives several advantages. The biological process can be controlled through relevant points such as the "Ammonia Valley" during oxidation and the "nitrate knee" during anoxic stages. The optimum condition of the aerobic stage is reached, when the "ammonia valley" appears (or when nitrification is completed) the oxygenation can be then turned off. The optimization of the denitrification stage can be done following the same procedure. When denitrification is completed, or the 'Nitrate Knee" appeared, then a subsequent stage could be started. Wareham et al. (1994) used ORP feature for adding acetate to an SBR working on biological removal (Bio-P) systems. The experimental (real time) reactor added the acetate when a computer detected the disappearance of nitrates as indicated by a distinctive "break-point" or "kink" in the ORP versus time profile. Therefore, in this work we verified if the ORP could detect the end of denitrification process.

Figure 7 and 8 represents the ORP profile for typical cycles. Figure 7 represents the ORP profile for two typical cycles, while Figure 8 shows the moment when the "Nitrate Knee" was detected in a single ORP profile. Finally, Figure 9 provides pH and temperature profiles for one of ORP cycles illustrated in Figure 7. The patterns of curves were consistently maintained over the course of experiments. It is clearly evident from Figure 9 that once reactor stability established, there were two distinct zones of the process; ORP values decreased during the anoxic react period (from the positive values to negative values) and increased during the aerated period (from the negative values to positive values). When we superimpose the ammonia nitrogen, the nitrate-nitrite nitrogen and the ORP graphs, no evident relationship appears (Figs 6 and 9). However, the "Nitrate Knee" (this point marks the end of the denitrification process or NO_3 + NO_2 concentration reduced to zero) was detected in the ORP profile (Fig 8). This observation ("Nitrate Knee") offers the possibility to begin the next phase just after the apparition of the "Nitrate Knee".

Solid-liquid separation was that the settleability of the sludge in the SBR, treating the

slaughterhouse wastewater, deteriorated. We observed that while trying to achieve denitrification in one 24 h cycle time reactor (phase 2, after addition of acetate). The effluent became significantly turbid (increase in SS in the effluent) and samples were noticeably more difficult to filter (Fig 4). The SVI [50-100 mL/g] measured during phase1 and phase 2 (before addition of acetate) was similar. This eliminated the possibility of the presence of filamentous microorganisms. This phenomenon was thought to be due to the impact of added carbon (in the form of acetate) and especially to the N₂ production during the last phase of denitrification. The N₂ bubbles (produced in phase 2) retained the fast settling biomass (Fig 4). The settling time (2.3h) was then not sufficient to get a good settling. In addition the settling time could not be increased during the SBR cycle, so the only solution was to operate another reactor for addition of acetate to complete denitrification and get a well settling.

So, because of the loss of biomass and deterioration of effluent quality (Table 1) due to evolved N_2 gas in phase 2, the reactor operation was reverted back to operating conditions from phase 1 (i.e. without addition of acetate). The effluent of phase 1 was rich in NO₃+ NO₂ (Fig 5), therefore a second reactor was used as a denitrifying reactor. In the second reactor effluent from phase 1 was mixed with the waste sludge from phase 1 (Fig 2) and acetate as an external carbon source. The final effluent contained comparatively low concentration of SS (104 mg/L) and VSS (98 mg/L). The values of COD_{tot}, TKN and ammonia nitrogen were 252 mg/L, 15 mg N/L and 0.682 mg N/L, respectively and were comparable with those obtained in phase 1. However, the NO₃+ NO₂ concentration reduced to zero and the settling phase was carried out in 4 hrs.

4.2.2. Simulations Results

For a more accurate modelling and design using the IAWQ Activated sludge model No. 2, identification of all major COD fractions was carried out and the results are presented in Table 2. Total COD was 4790 mg/L. The soluble (filtered) COD fraction was 1500 mg/L representing more than 30% of the total COD. The readily biodegradable COD concentration was found as 1000 mg/L accounting for 21% of the total COD. The slowly biodegradable COD represented the major COD fraction (over 60% of the total COD), roughly 1/3 in the soluble/fine colloidal form and the remaining 2/3, in the particulate form.

Since the maximum specific growth rate of heterotrophic organism seems to have small effects
on our system, we decided to keep it as in the ASM2d model (default value). It has been described by Ekama et al. (1986) that the maximum specific growth rate of heterotrophic bacteria depends markedly on the actual feeding patterns. For a feed batch under periodic conditions, the values of $\mu_{\rm H}$ are normally higher than for sludge grown under uniform substrate supply conditions. However, the cell production yield is apparently not or even inversely affected by SBR fast fill strategies (Oles and Wilderer, 1991). The influence of the value of the maximum specific growth rate $\mu_{\rm H}$ for heterotrophic organisms only becomes detectable if neither substrate nor electron acceptor concentration are rate limiting. Such non-limiting conditions exist during SBR treatment and lead to a very rapid denitrification at the beginning of the anoxic mixing phases. The high denitrification rates observed in the present system agree with the high oxygen utilisation rate observed (Table 1) at the beginning of the special batch experiments. For continuous flow activated sludge plants maximum specific growth rates for heterotrophs as low as 1.5 d⁻¹ are suggested (Sollfrank, 1988, Oles and Wilderer, 1991). However, according to our findings through simulation and data fittings, $\mu_{\rm H}$ values of 6 g Xs (g X_H)⁻¹ d⁻¹ should be used in modelling of swine slaughterhouse wastewater SBR systems.

The most suitable value for the hydrolysis rate constant, K_h was assessed as 1.5 d⁻¹ (Görgün et al., 1995) for the meat processing wastewater sample, a value significantly lower than the wide range of 5-50 d⁻¹, commonly associated with domestic sewage. However, increasing the K_h value, assumed in ASM2d model (3 d⁻¹) to 5 d⁻¹, in our case gave a better fitting of the experimental results. Thus, K_h value was increased to 5 d⁻¹.

The COD, after each feed, decreased rapidly due to the readily biodegradable organic material (S_S) fraction consumption (Fig 6), which also causes a parallel decrease of the oxygen consumption. This followed by a slower decrease of COD due to the high molecular weight or colloidal fraction and even particulate material, which must first be hydrolysed in order to become available for degradation. This fraction was called slowly biodegradable material X_S and is assumed to be associated (adsorbed, entrapped) with the solid phase of the activated sludge.

Nitrification process profile in the SBR experiments was not well predicted by the non-calibrated simulations (default parameters of ASM2d). There could be two possible reasons for this difference; either the amount of nitrifiers (X_{AUT}) or nitrification rate default values assumed by

ASM2d model were too high. Thus we simulated the SBR system with different values of the decay rate of autotrophs (b_{AUT}) and the maximal growth rate of autotrophic organisms (μ_{AUT}), and these kinetic parameters were tuned so that the observed experimental S_{NH4} and S_{NOx} values could fit with those from the simulated results. The simulated effluent NO₃-N concentration was found to be very sensitive to μ_{AUT} in case of dynamic calibration, although the calibrated μ_{AUT} did not vary very much. Value of μ_{AUT} (default value - 1.0 d⁻¹) and b_{AUT} (default value - 0.15 d⁻¹) which gave the best fit of the rate of nitrate-nitrite production and the NH₄-N consumption was 0.4 d⁻¹ and 0.20 d⁻¹, respectively. The importance of the autotrophs decay constant (b_{AUT}) and the maximal growth rate of autotrophic organisms (μ_{AUT}) and their influence on the system have been also reported by Brdjanovic et al. (2000).

In addition to the specific growth rate of nitrifiers (μ_{AUT}), the effluent NO₃-N concentration should be adjusted by changing the saturation coefficient for ammonium, k_{NH4} . Moreover, NO_X-N formed through nitrification, is carried over to the anoxic zone where denitrification takes place. Therefore, kinetic parameters related to nitrification must be calibrated before the calibration of denitrification parameters. Since the saturation coefficient for ammonium (substrate), K_{NH4}, seems to have an effect on nitrification in the present concentration range of NH₄-N, therefore, its value was changed from 1 g N.m⁻³ (default value) to 0.2 g N.m⁻³.

However, effect of μ_{AUT} on nitrate concentration in the effluent is determined by the rate of hydrolysis of particulate organic or slowly biodegradable substrates in the anoxic phase, and thus hydrolysis can be the rate limiting step for the removal of nitrogen and, sometimes, for phosphorus and organic matter removal. Thus, the variation of μ_{AUT} coupled with constant of hydrolysis is also very important to obtain a best fit of simulated results with those of experimental results.

Finally, carbon and nitrate removal was simulated according to ASM2d model with five calibrated kinetic parameters (Table 3) and the results are presented in Figure 10. A high linearity between the experimental nitrate concentration versus time and the simulation results confirmed that the denitrification process was well described with the ASM2d model.

The simulation corresponds very well with the results obtained experimentally, however, it

appears that modelling of the ammonification with the process rate equation given in the IAWPRC Task Group Report led to an unrealistically high increase in ammonia concentration especially during the first fill phase (Fig 10). This increase could not be supported by any experimental results. This remark was also stated by Oles and Wilderer (1991).

From the simulations, it was found that inert particulate COD and wastewater characterization are important parameters when modelling nitrification rate. Appropriate procedures for model calibration should be developed according to the availability of data. The present case shows how relevant calibration procedures can be developed with limited available data. Although some limitations of model calibration with dynamic data were found, the overall predictability of ASM2d seems satisfactory after proper calibration, as is presented in Figure 10.

The results presented demonstrated that the most promising process strategies could be the identification of the process through the simulation program before experiments was carried out. However, the close agreement between model predictions and our experimental observations is not sufficient to accept the model as a general prognostic tool. For this verification with unchanged parameters and results from other experiments, preferably with other feed patterns would be required. The present calibration was carried out with dynamic data. Since most of reaction rates are concentration dependent (Monod kinetics are applied) and processes are complicatedly related to each other, it should be noted that kinetic parameters might have a certain unavoidable inaccuracy. We need to have more experimentally data especially from full scale for more accurate and reliable calibration.

This simulation application was not only carried out to gain more practical experience of the mathematical model, but was also beneficial to better understanding the SBR system and to further optimize its utilisation performance for slaughterhouse wastewater treatment.

4.3. Futher outlook

Most nitrification/denitrification studies reported a C/N ratio between 5.8 and 11 (Hu et al., 2000; Fang et al., 1993; Bortone et al., 1992; Barnard et al., 1985 quoted by Comeau, 1990). Moreover, the EPA (1993) suggested a C/N ratio of 10 for a standard nitrification/denitrification activated sludge process. When this ratio is lower than 10, an external carbon source is added in

the form of organic compound (methanol, glucose, wastewater...) (Lesouef et al., 1990). In this study, the C/N ratio of the influent wastewater was in the range of 13.0-14.5, hence an excess of carbon (C/N>10), which should have allowed a total removal of nitrogen. But experimentally, an acetate addition was necessary to denitrify completely the N6 reactor effluent (N6b cycle, Fig 3). A different configuration of the treatment cycle would perhaps have avoided this addition and thus reduced the costs of the treatment. Thus new cycle configurations were simulated with the previously calibrated model. On the basis of cycle N6 (Fig 2), the influent was then firstly divided into several feeds (> 2, Figs 11 and 12). As can be seen in Table 4, a 3 feeds cycle would give an additional removal of 66 mg N-NO₃/L (35% more removal). However, as soon as the feeds number is equal or higher to 4, the heterotrophic become dominance than the autotrophic so nitrification becomes almost non existant (Table 4). Secondly, an anoxic phases was integrated into the aerobic phases (cycles: A, B, C, D, E, F and G), in order to optimize the endogenous respiration (Table 5). The simulation results show that a maximum additional removal of 114 mg N-NO₃/L (67% more removal) would be possible with G cycle configuration (Table 6). Thus it would be interesting to look further into these new observations and to test these two configurations (cycles N6d and G) in the laboratory to confirm the simulation results (calibrated model).

4.4. Conclusions

This study showed that slaughterhouse wastewater contains a high COD concentration with a predominant slowly biodegradable fraction, more than 60% of the total COD, whereas the readily biodegradable COD was about 21%. The magnitude of the maximum specific growth rate of heterotrophic organisms was comparable with domestic sewage, the maximum specific growth rate of autrophic organisms was lower.

To minimise the effect of SS concentration and subsequent impact on the total COD and total nitrogen concentration in the effluent, it was better to conduct the denitrification treatment process in a second tank as a denitrifying reactor. The chosen SBR cycle proved to be a reliable and efficient system for high stability of the process. Under the proposed conditions (SRT of 20 days; HRT of 48 h), COD reduction of 96% was achieved and the SBR was able to reduce

ammonia level by 100%. The denitrification reaction was completed when in the ORP versus time graph the 'Nitrate Knee' appeared - the nitrate concentration was reduced to about zero.

A high denitrification rate and complete denitrification (50 mg NO_3 -N/L) with low accumulation of nitrite (less than 1 mg NO_2 -N/L) was found during the anoxic phases and at the end of the cycle.

The study showed that the SBR simulation model provides a powerful tool to reduce the experimental expenditure and time to find the adequate treatment strategy. The ASM2d combined with GPS-X[®] software with the adjustment of five kinetic parameters (η_{NO3} , μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , and K_{NH4}) of ASM2d model was capable of predicting the behaviour of a laboratory SBR activated sludge and provided the profile of nutrients (NH₄-N, NO_X-N and COD) removal.

NOMENCLATURE

AFR: Anaerobic filter reactor.

ASM: Activated sludge model.

ATU: Allythiourea.

AUR: Ammonia utilization rate.

b_{AUT}: Decay rate of X_{AUT}.

BNR: Biological nutrient removal.

BOD: Biological oxygen demand.

CFS: Continuous flow system.

CN: Carbon, nitrogen.

CNP: Carbon, nitrogen, phosphorus.

COD_{sol}: Soluble chemical oxygen demand.

COD_{tot}: Total chemical oxygen demand.

DO: Dissolved oxygen.

GC: Gaz chromatograph.

HRT: Hydraulic retention time.

IAWQ: International Association Water Quality.

IWA: International Water Association.

K_h: Hydrolysis rate constant.

K_{NH4}: Saturation coefficient for ammonia (substrate).

K₀₂: Saturation coefficient for oxygen.

MLSS: Mixed liquor suspended solids.

MLVSS: Mixed liquor volatile suspended solids.

NH4⁺: Ammonia nitrogen.

NO_x: NO₂ and NO₃.

NUR: Nitrate utilization rate.

ORP: Oxydo-reduction potentiel.

OUR: Oxygen utilization rate.

PAO: Phosphate accumulating organism.

P_t: Total phosphorus.

S_A: Fermentation products.

SBR: Sequencing batch reactor.

scod: Soluble COD (mg/L).

S_F: Readily biodegradable organic substrate.

S_I: Soluble inert COD.

snd: Soluble biodegradable organic nitrogen. snh: Ammonia nitrogen.

S_{NH4}: Ammonium plus ammonia nitrogen.

sni: Soluble inert organic nitrogen.

sno: Nitrates-nitrites nitrogen.

S_{NO3}: Nitrate plus nitrite nitrogen.

S_{NOx}: Nitrate plus nitrite nitrogen.

S₀₂: Dissolved oxygen.

spd: Soluble biodegradable phosphorus. sph: Soluble phosphorus (ortho-P) spi: Soluble inert phosphorus. SRT: Sludge retention time. SS: Suspended solids. SVI: Sludge volume index. TKN: Total Kjeldahl nitrogen. VFA: Volatile Fatty acids. VSS: Volatile suspended solids. X_{AUT}: Autotrophic organisms. XCOD: Particulate COD. X_{GLY:} Stored glycogen. X_H: Heterotrophic organisms.

X_I: Inert particulate COD.

xnd: Particulate biodegradable organic nitrogen.

xni: Particulate inert organic nitrogen.

X_{PAO}: Phosphorus-accumulating organisms, PAO.

xpd: Particulate biodegradable phosphorus.

X_{PHA}: Organic storage products of PAO.

xpi: Particulate inert phosphorus.

X_{PP}: Stored poly-phosphate of PAO.

X_S: Slowly biodegradable organic substrate.

 $\eta_{\rm NO3}$: Anoxic hydrolysis reduction factor.

 μ_{AUT} : Maximum growth rate of X_{AUT}.

Acknowledgements

The authors are sincerely thankful to Natural Sciences and Engineering research Council of Canada (Grant –A4984) for financial support. Thanks are also due to Y. Song for reviewing the manuscript.

References

- ALMEIDA J.S., REIS M.A.M. and CARRONDO M.J.T., 1995. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by Pseudomonas fluorescens. Biotechnol. Bioeng. 46: 476-484.
- ANDREOTTOLA G., FOLADORI P. and RAGAZZI M., 2001. On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 93-100.
- APHA, AWWA and WEF, 1992. Standards methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 18th edition, Washington, D.C.
- BANIN A., 1986. Global budget of N2O: the role of soils and their change. Sci. Total Environ. 55: 27-38.
- BOISSON C., 2000. Enlèvement des nutriments d'un effluent agro-alimentaire par procédé combiné biologique-chimique. Mémoire de maîtrise. École polytechnique de Montréal, Canada.
- BORTONE G., GEMELLI S., RAMBALDI A. and TILCHE A., 1992. Nitrification, denitrification and biological removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. Wat. Sci. Technol. 26 (5-6): 977-985.
- BRDJANOVIC D., van LOOSDRECHT M.C.M., VERSTEEG P., HOOIJMANS C.M., ALAERTS G.J. and HEIJNEN J.J., 2000. Modelling COD, N and P removal in a fullscale WWTP Haarlem Waarderpolder. Wat. Res. 34 (3): 846-858.
- BULL M.A., STERRITT R.M. and LESTER J.N., 1982. The treatment of wastewaters from the meat industry: A review. Environ. Technol. Letters 3: 117-126.
- CARUCCI A., RAMADORI R., ROSSETI S. and TOMEI M. C., 1996. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems. Wat. Res. 30 (1): 51-56.
- CHARPENTIER J., FLORENTZ M. and DAVID G., 1987. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energy savings in the low load activated sludge process. Wat. Sci. Technol. 19 (Aug.): 645.
- CHARPENTIER J., GODART H., MARTIN G. and MOGNO Y., 1989. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and C, N, and P removal: experimental basis and various full-scale examples. Wat. Sci. Technol. 21: 1209-1218.
- CHRISTENSSON M., LIE E. and WELANDER T., 1994. A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. Wat. Sci. Technol. 30: 83-90.
- COMEAU Y., 1990. La déphosphatation biologique Procédés et conception. Sci. Tech. Eau 23 (2) : 199-216.

- de la MENARDIERE M., CHARPENTIER J., VACHON A. and MARTIN G., 1991. ORP as a control parameter in a single sludge biological nitrogen and phosphorus removal activated sludge system. Wat. SA 17 (2): 123-130.
- DOYLE J., WATTS S., SOLLEY D. and KELLER J., 2001. Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 315-322.
- EKAMA G.A., DOLD P.L. and MARAIS G.v.R., 1986. Pocedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. Wat. Sci. Technol. 18 (6): 91-114.
- FANG H.H.P., YEONG C.L.Y., BOOK K.M. and CHIU C.M., 1993. Removal of COD and nitrogen in wastewater using sequencing batch reactor with fibrous packing. Wat. Sci. Technol. 28 (7): 125-131.
- FILALI-MEKNASSI Y. and TYAGI R.D., 2002. Recent advances in the removal of CNP in activated sludge process: an overview. Res. Adv. Wat. Res. 2: 45-63.
- FILALI-MEKNASSI Y., AURIOL M., TYAGI R.D., et SURAMPALLI R.Y., 2003. Treatment of slaughter house wastewater in a Sequencing Batch Reactor: Simulation vs Experimental studies. Accepté pour publication à Env. Tech.
- FOLGAR L. and BRISKI F., 2002. Wastewater denitrifcation process the influence of methanol and kinetic analysis. Process Biochem. (submitted).
- FROSE G. and KAYSER R., 1985. Effective treatment of wastewater from rendering plants. Proc. 40th Purdue Ind. Waste Conf. Butterworths, Boston, pp. 69-77.
- GÖRGÜN E., ÇOKGÖR E.U., ORHON D., GERMIRLI F. and ARTAN N., 1995. Modelling biological treatability for meat processing effluent. Wat. Sci. Technol. 32 (12): 43-52.
- GUJER W., HENZE M., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. and MARAIS G. van R., 1995. The activated sludge model no.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 1-11
- HENZE M. and HARREMOES P., 1990. Chemical-biological nutrient removal-The HYPRO concept. Proceedings from 4th Gothenburg Symposium, Madrid. pp. 499-510. In: Chemical water and wastewater treatment.
- HENZE M. and HARREMOES P., 1992. Characterisation of wastewater: the effect of chemical precipitation on the wastewater composition and its consequences for biological denitrification. Chemical water and wastewater treatment 2: proceedings of the 5th Gothenburg Symposium, September 28-30, 1992, Nice, France.
- HENZE M., GUJER W., MINO T. and LOOSDRECHT M.C.M., 2000. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Scientific and Technical Report, No.9, IWA Publishing, London.

- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. and MARAIS G.v.R., 1995. Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model No.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 13-23.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., van LOOSDRECHT M., 1999. Activated sludge model No 2d, ASM2d. Wat. Sci. Technol. 39: 165-182.
- HU Z-R., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2000. External nitrification in biological nutrient removal activated sludge systems. Wat. SA 26 (2): 225-238.
- HUANG H.K. and TSENG S.K., 2001. Nitrate reduction by Citrobacter diversus under aerobic environment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 55: 90-94.
- IRVINE R.L., FOX T.P. and RICHTER R.O., 1977. Investigation of fill and batch periods of sequencing batch biological reactors. Wat. Res. 11: 713-717.
- ISAACS S.H. and HENZE M., 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. Wat. Res. 29 (1): 77-89.
- ISAACS S.H., HENZE M., SOEBERG H. and KUEMMEL M., 1994. External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient. Wat. Res. 28 (3): 51-520.
- JENKINS C.J. and MAVINIC D.S., 1989. Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge: part II-Supernatant characteristics, ORP monitoring results and overall rating system Environ. Technol. Letters, 10 (4): 371-384.
- KNOWLES R., 1982. Denitrification. Microbiol. Rev. 46: 43-70.
- KRISTENSEN G.H., JØRGENSEN P.E. and HENZE M., 1992. Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR. Wat. Sci. Technol. 25 (6): 43-57.
- LEE Y.W. and DAHEB M.F., 1988. Kinetics of low solids bio-denitrification of water supplies. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 60: 1857-1861.
- LESOUEF A., PAYRAUDEAU M., ROGALLA F. and KLEIBER B., 1992. Optimizing nitrogen removal reactor configuration of the IAWPRC activated sludge model. Wat. Sci. Technol. 25 (6): 105-123.
- LEVINE J.S., 1984. Water and the photochemistry of the troposphere. Satellite sensing of a cloudy atmosphere: observing the third planet, A.Handerson-Sellers (E.d). Tyler&Francis, Ltd., London.
- LO C.K., YU C.W., TAM N.F.Y and TRAYNOR S., 1994. Enhanced nutrient removal by oxidationreduction potential (ORP) controlled aeration in a laboratory scale extended aeration treatment system. Wat. Res. 28 (10): 2087.

- MARSDEN M.G. and MARAIS G.v.R, 1976. The role of primary anoxic reactor in denitrification and biological phosphorus removal. University of Cape Town department of civil engineering research report No 19.
- MARTIENSSEN M. and SCHÔPS R., 1999. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity. Wat. Res. 33 (3): 639-646.
- MASSÉ D.I. and MASSE L., 2000. Characterization of wastewater from hog slaughterhouses in Eastern Canada and evaluation of their in-plant wastewater treatment systems. Can. Agr. Eng. 42 (3): 139-146.
- METZNER G. and TEMPER U., 1990. Operation and optimization of a full-scale fixed-bed reactor for anaerobic digestion of animal rendering wastewater. Wat. Sci. Technol. 22: 373-384.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE, 1999b. 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec, Gouvernement du Québec.
- MINO T., San PEDRO D.C., YAMAMOTO S. and MATSUO T., 1997. Application of the IAWQ activated sludge model to nutrient removal process. Wat. Sci. Technol. 35 (8): 111-118.
- MUNCH E., LANT P. and KELLER J., 1996. Simultaneous nitrification and denitrification in bench scale sequencing batch reactors. Wat. Res. 30 (2): 277-284.
- NYBERG U., ASPEGREN H., ANDERSSON B., JANSEN J. la C. and VILLADSEN I.S., 1992. Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. Wat. Sci. Technol. 26 (5-6): 1077-1086.
- OLES J. and WILDERER P.A., 1991. Computer aided design of sequencing batch reactors based on the IAWPRC activated sludge model. Wat. Sci. Technol. 23: 1087-1095.
- PEDDIE C.C., KOCH F.A., JENKINS C.J. and MAVINIC D.S., 1988. ORP as a tool for monitoring and control of SBR systems for aerobic sludge digestion. Proc., Joint ASCE/CSCE Envir. Eng. Conf., CSCE, Vancouver, B.C., Canada: 171-178.
- PEDDIE C.C., MAVINIC D.S. and JENKINS C.J., 1990. Use of ORP fir monitoring and control of aerobic sludge digestion. J. Envir. Eng., ASCE, 116 (3): 461-471.
- PEYTON B.M., MORMILE M.R. and PETERSEN J.N., 2001. Nitrate reduction with Halomonas Campisalis: kinetics of denitrification at pH 9 and 12.5% NaCl. Wat. Res. 35: 4237-4242.
- PURTSCHERT I. and GUJER W., 1999. Population dynamics by methanol addition in denitrifying wastewater treatment plants. Wat. Sci. Technol. 39: 43-50.
- SILVERSTEIN J. and SCHROEDER E.D., 1983. Performance of activated sludge process with nitrification/denitrification. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 55: 377-384.

- SIMPKIN T.J. and BOYLE W.C., 1988. The lack of repression by oxygen of the denitrifying enzymes in activated sludge. Wat. Res. 22 (2): 201-206.
- SOLLFRANK U., 1988. Bedeutung organischer Fraktionen in kommunalem Abwasser in Hinblick auf die mathematische Modellierung von Belebtschlammsystemen. Dissertation ETH, Zurich, Switzerland.
- SÖZEN S. and ORHON D., 1999. The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions. J. Chem. Technol. Biotechnol. 74: 790-800.
- STERN L.B. and MARAIS G.v.R., 1974. Sewage as electron donor in biological denitrification. University of Cape Town department of civil engineering research report No 7: 1-300.
- SURAMPALLI R.Y., TYAGI R.D., SCHEIBLE O.K. and HEIDMAN J.A., 1997. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresour. Technol. 61: 151-157.
- TIMMERMANS P. and van HAUTE A., 1983. Denitrification with methanol. Wat. Res. 17: 1249-1255.
- U.S.EPA, 1993. Municipal wastewater treatment technology: recent developments.Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation: 250 p.
- WANG J.H., BALTZIS B.C. and LEWANDOWSKI G.A., 1995. Fundamental denitrification kinetic studies with Pseudomonas denitrificans. Biotechnol. Bioeng. 47: 26-41.
- WAREHAM D.G., HALL K.J. and MAVINIC D.S., 1994. Real-time control of aerobic-anoxic sludge digestion using ORP. Can. J. Civ. Eng. 22: 260-269.
- WATANABE S., BABA K. and NOGITA S., 1985. Basic studies of an ORP/external carbon source control system for the biological denitrification process. Instrumentation and Control of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems, Proc., 4th IAWPRC Workshop, Denver, Colo., 641-648.
- ZAYED G. and WINTER J., 1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49: 469-474.

Table 1	Average	values	of	the	main	parameters	in	the	influent	and	effluent
	wastewat	ter duri	ng t	he S	BR cyc	ele.					

		Influ Aver concent	ient age tration	Effl Ave concen	uent rage tration	Removal efficiency (%)		
Parameter	Units	Without acetate	With acetate	Without acetate	With acetate	Without acetate	With acetate	
COD _{total}	mg/L	5098	5057	226	244	96	95	
COD _{sol}	mg/L	1600	1500	220*	178*	86	88	
TKN	mg N/L	370	349	9	18	98	95	
NH ₄	mg N/L	136	128	0.51	2	100	98	
SS	mg/L	879	455	109	109	88	76	
VSS	mg/L	656	425	60	78	91	82	
		Wi	thout ace	tate		With acetate		
OUR	mg O ₂ /L/h	70 70				70		

*Residual COD_{sol} is inert soluble organic components (S₁).

Table 2Influent Fractionation.

COD (mg/L)

CO	D _{sol} (150	0)	XCOD (3290)							
. SI	SF	SA	XS	XH	XAUT	XPP	XGLY	XPHA	XPAO	XI
200	1000	300	3000	0	0	0	0	0	0	290

TN (400) (mg/L)

sno	snh	snd	sni	xnd	xni
0	140	26	2	227	6

P_t (79) (mg/L)

Mineral P			Organic P	-
sph	spd	spi	xpd	xpi
45	4.09	0	27.01	2.90

	Kinetic parameters	Units	Calibrated value	Default value (ASM2d) (20°C)	
Symbol	Description	Chitis			
	Hydrolysis of partic	ulate subst	rate: Xs		
kh	Hydrolysis rate constante	d ⁻¹	5	3	
	Nitrifying Organisms (auto	trophic org	ganisms): X _{AUT}		
μ_{AUT}	Maximum growth rate of X _{AUT}	d ⁻¹	0.4	1.0	
b _{AUT}	Decay rate of X _{AUT}	d ⁻¹	0.20	0.15	
K _{O2}	Saturation coefficient for oxygen	mg O ₂ /L	0.01	0.50	
K _{NH4}	Saturation coefficient for ammonia (substrate)	mg N/L	0.20	1.00	

Table 3 Calibrated kinetic parameters compared to the typical values of ASM2d.

Table 4 Simulated reactor effluent concentration of soluble COD

(scod), ammonia (snh) and nitrates/nitrites (sno) in cycles.

Cycles	COD (scod) mg/L	Ammonia (snh) mg N/L	Nitrates+nitrites (sno) mg N/L
N6	200	1.24	43
N6d	200	0.71	20
N6e	201	210	0

 Table 5
 Configuration of different additional cycles –Simulations tests.

	Ax 1*	0 ₂ 1	Ax 2	02 2	Ax 3	O ₂ 3	Ax 4*	0 ₂ 4	Ax 5	O ₂ 5	Ax 6	0 ₂ 6	Waste	Ax for denit	Settling/ idle**
Α	0.5	4.5	0.5	4.5	-	-	1	4.75	0.5	4.59	-	-	0.16	0.5	2
B	0.5	4.25	1	4.25	-	-	1	4.5	1	4.34	-	-	0.16	0.5	2
C	0.5	4.25	1	4.25	-	. 1	1	4.25	1.5	4.09	-	-	0.16	0.5	2
D	0.5	2.75	0.5	2.75	0.5	3	1	3	0.5	3	0.5	2.84	0.16	0.5	2
E	0.5	2.75	0.5	2.75	1	2.5	1	2.75	0.5	2.75	1.	2.84	0.16	0.5	2
F	0.5	2.75	0.5	2.75	1	2.5	1	3	0.5	3	0.5	2.84	0.16	0.5	2
G	0.5	2.75	0.5	2.75	0.5	3	1	2.75	0.5	2.75	1	2.84	0.16	0.5	2

* The first 10 min of Ax 1 and Ax 4 correspond to the feed.

** The last 10 min of Settling/idle phase correspond to the draw.

Ax:	Anoxic phase	denit:	Denitrification
O ₂ :	Aerobic	Settling/ idle:	Settling phase / idle phase

 Table 6 Simulated reactor effluent concentration of soluble COD

(scod), phosphorus (sp), ammonia (snh) and nitrates/nitrites (sno) in cycles.

Cycles	COD (scod) mg/L	Ammonia (snh) mg N/L	Nitrates+nitrites (sno) mg N/L		
A	200	1.26	39		
В	200	1.28	34		
С	200	1.28	29		
D	200	1.26	35		
E	200	1.27	31		
F	200	1.27	36		
G	200	0.94	16		



Figure 1SBR laboratory system

170



Figure 3 N6b Cycle (phase 2)



Figure 4 Mixed liquor SS and VSS (A), SVI (B) and Influent and effluent SS (C) variation during SBR operation.





COD_{total} (A), TKN (B), ammonia nitrogen (C) and nitrate+nitrite (D) variation during SBR operation.



nitrate+nitrite (D) during a cycle.





Evolution of the ORP during two successive cycles.



Figure 8 Detection of "Nitrate knee" during denitrification phase (after 2nd fill).





Figure 10 Experimentally measured profile and theoretically predicted profile of COD_{sol} (A), alkalinity (B), ammonia nitrogen (C) and nitrate+nitrite (D) during a cycle.



PARTIE II

PUBLICATIONS

CHAPITRE V : Phosphorus co-precipitation in biological treatment of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor.

Submitted to Process Biochem. (2003)

Filali-Meknassi Y., Auriol M., Tyagi R.D., Comeau Y. and Surampalli R.Y.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE 5

L'effet de la co-précipitation chimique du phosphore (P) par ajout de chlorure ferrique (FeCl₃) sur l'enlèvement biologique en carbone, azote et phosphore (CNP) a été étudié dans un réacteur biologique séquentiel (RBS). L'enlèvement supplémentaire en phosphore dû à la co-précipitation chimique a été évalué comme la différence d'enlèvement en phosphore entre le phase 1 (système témoin – sans ajout de FeCl₃) et la phase 3 (système test – avec ajout de FeCl₃). Ces deux systèmes de traitement permettaient un enlèvement en P élevé mais seule la co-précipitation avec ajout de FeCl₃ permettait d'atteindre une concentration en orthophosphates (o-PO₄) inférieure à 1 mg P/L à l'effluent. Sans ajout de FeCl₃ (phase 1), la concentration en phosphore total (Pt) a été réduite de 85 ± 12 mg P/L à 14 ± 2 mg P/L (84%), après un ajout de FeCl₃, il a été possible d'atteindre un enlèvement en Pt de 11 mg P/L, soit une concentration de 3 mg P/L à l'effluent (96%).

Des études expérimentales pour la calibration et la validation du modèle ont été aussi menées en RBS. L'étude a montré que le modèle ASM2d avec l'ajustement de sept paramètres cinétiques (μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_h , μ_{PAO} and b_{PAO}) a permis de prédire le comportement de la boue activée en RBS et a fournit des profiles d'enlèvement du phosphore, NH₄-N, NO_X-N et de la DCO comparables à ceux obtenus en expériences. Cependant, durant les phases aérées, un relargage de phosphore a été noté, alors que ce phénomène n'a pas été observé expérimentalement.

Mots clés : co-précipitation du phosphore, RBS, eaux usées d'abattoir, ASM2d.

ABSTRACT

The effect of phosphorus co-precipitation with ferric chloride (FeCl₃) dosing on biological phosphorus (P) along with carbon (C) and nitrogen (N) removal was investigated in a Sequencing Batch Reactor (SBR) for slaughterhouse wastewater treatment. Additional phosphorus removal due to chemical co-precipitation was evaluated as the difference in system P removal between phase 1 (control – without FeCl₃ dosing) and phase 3 (with FeCl₃ dosing). Both systems exhibited high P removal but a co-precipitation with FeCl₃ dosing only allowed us to have an orthophosphates (o-PO₄) concentration below 1 mg P/L in the effluent. Without FeCl₃ addition, the total P concentration was reduced from 85 ± 12 mg P/L to 14 ± 2 mg P/L (84% removal), whereas after the addition of FeCl₃, additional 11 mg P/L was removed bringing the effluent P concentration to 3 mg P/L (as total P).

Experimental studies for the calibration and validation of the model were also carried out using laboratory SBR. The study showed that ASM2d model with the adjustment of seven kinetic parameters (μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_b , μ_{PAO} and b_{PAO}) was capable of predicting the behaviour of a laboratory SBR activated sludge and provided the profile of nutrients (Phosphorus, NH₄-N, NO_X-N and COD) removal. However, during simulations aerobic phase. A release of phosphorus was observed. Nevertheless it was not observed experimentally.

Keywords: Phosphorus, co-precipitation, SBR, slaughterhouse wastewater, ASM2d model.

INTRODUCTION

Eutrophication can be defined as a consequence of the enrichment of waters by nutrients and the subsequent deterioration of quality due to the luxuriant growth of plant and alga, and therefore its repercussions on the ecological balance and water. This phenomenon is accelerated by manmade sources, such as raw wastewater derived from human, domestic and industrial wastes, especially food processing effluents (Yeoman et al., 1988). Such studies have indicated that the limiting nutrients in eutrophication of freshwater systems are usually phosphorus and nitrogen (in that order), and that eutrophication can be controlled by significantly reducing the phosphorus load discharged (De Haas et al., 2000a).

Phosphorus removal from wastewater can be achieved by means of chemical removal, biological treatment or a combination of both. The chemical removal of phosphorus from wastewater is successfully applied to reduce effluent phosphate levels (Jenkins et al., 1971; Yeoman et al., 1988). It involves the initial presence (induced precipitation) or the addition of aluminium, iron or calcium salts to achieve phosphorus precipitation by various mechanisms (Sincero and Sincero, 2002). The use of chemicals to supplement biological phosphate removal in activated sludge process, which is the main subject of this paper, has also been widely used (Table 1).

Aluminium sulfate (alum), ferric chloride (Fe(III)) and lime are the most common used chemicals. Sodium aluminate addition is sometimes practiced at facilities with low alkalinity wastewaters. Polymers have also been used effectively in conjunction with iron salts and alum (EPA, 1987; Metcalf and Eddy, 1991; Galarneau and Gehr, 1997).

Chemical precipitation with lime or calcium salts is less frequently used because it is not as cost effective as the use of iron or aluminium salts (Arvin, 1985). Moreover, addition of calcium leads to a substantial increase in the sludge production, hence resulting in operating and maintenance problems associated with the handling, storage and feeding of lime. Indeed lime precipitation can increase the mass of sludge produced two to three times greater compared to iron or aluminium salts (Dick, 1985; Mininni et al., 1985a, b, quoted by Yeoman et al., 1988). It is also important to note that calcium present and/or added in the wastewater reacts with the

natural bicarbonate alkalinity to precipitate CaCO₃ before it precipitates phosphate in the form of apatite (hydroxylapatite) (Sincero and Sincero, 2002; Yeoman et al., 1988).

Aluminum ions in presence of phosphorus ions form aluminium phosphate, as shown by this equation:

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4 \downarrow$$

The most common form of aluminium in practice is alum, which is widely used as a simultaneous chemical precipitant for phosphorus removal in activated sludge systems (De Haas et al., 2000c). The characteristic reaction between alum and phosphate is:

$$Al_2(SO_4).14H_2O + 2PO_4^3 \rightarrow 2 AlPO_4 \downarrow + 3SO_4^2 + 14H_2O$$

On the other hand, iron (III) ions are mainly used for phosphorus chemical removal, most commonly as iron (III) chloride (FeCl₃) (Yeoman et al., 1988; De Haas et al., 2000a; Shannon, 1980). The typical reaction between ferric chloride and phosphate can be approximated by:

$$FeCl_3 + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 \downarrow + 3Cl^{-}$$

Moreover, iron (II) ions can be also used but only if they are first oxidized to the iron (III) form. This oxidation reaction requires a neutral or weakly alkaline pH and has a significant oxygen demand (0.15 g $O_2/g \text{ Fe}^{2+}$), which can also cause operational problems (Singer, 1970 and Scott, 1973, quoted by Yeoman et al., 1988). The reaction half-time for oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ is about 16 min, at a pH of 7.0, 2 mg/L dissolved oxygen (DO) and a temperature of 25°C (Singer, 1972 quoted De Haas et al., 2000a).

The chemical dose required for phosphorus removal is determined by several factors which include achieving the effluent quality desired (concentration aimed), wastewater characteristics (especially phosphorus concentrations, pH, total organic carbon, temperature and hardness), flow rate, hydraulic loading, chemical used, point and mode of addition, and frequency of dose adjustment (Yeoman et al., 1988; Jenkins et al., 1971; Sutton et al., 1977; Wu, 1978; Shannon, 1980).

The precipitation of phosphorus can occur at a number of different points along a wastewater

CHAPITRE V : CO-PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE COMBINÉ À UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN RBS

treatment process. The most common points for addition of chemicals for phosphorus removal are: 1) Immediately upstream of or in the primary clarifier facilities is termed pre-precipitation, the precipitated phosphate is removed with the primary sludge. 2) Either before the aeration tank, at a point along the aeration tank or immediately following the aeration tank is termed coprecipitation (also known as simultaneous precipitation). 3) The effluent from secondary clarifier facilities is termed post-precipitation. Multiple addition points of chemicals in the treatment plants is also used (Yeoman et al., 1988; Metcalf and Eddy, 1991; De Haas et al., 2000a). Many authors have stated some of the advantages and disadvantages of the different points of addition of chemicals (Wiechers, 1987; Lefs et al., 2001; de Hass et al., 2000a; Arvin, 1985; Yeoman et al., 1988). The main remarks found in the literature are: Pre-precipitation produces large quantities of sludge, which has the advantage of yielding more digester biogas, but the volume may cause handling problems. Moreover, phosphorus precipitation is incomplete, since the phosphorus is present in primary stage in form other than o-PO₄, which is not easily to precipitate. Co-precipitation is flexible to changing conditions, does not require tertiary solids separation facilities, and achieves low effluent phosphate levels. Moreover, co-precipitation removes BOD (Biological oxygen demand), heavy metals, organic micropollutants and viruses efficiently although it increases the SVI (Sludge volume index), and can cause dispersion of flocs during aeration. Finally, post-precipitation treatment produces effluent of excellent quality, along with low sludge volumes and small chemical requirements, but requires extra mixing facilities and addition of dissolved solids at this late stage can cause operational problems, such as additional installations for the addition and the mixture of the chemicals (Yeoman et al., 1988). However, the point of iron dosing did not appear to have any significant effect on the system chemical P removal performance (De Haas et al., 2000a).

Chemical treatment is typically combined with conventional biological treatment (coprecipitation process), such as an activated sludge system, to achieve moderate effluent P_{total} concentrations (1 to 2 mg/L) (Surampalli et al., 1997; Yan et al., 2002). Moreover, de Hass et al., (2000d) showed virtually a net improvement in phosphorus removal with co-precipitation using ferric chloride (FeCl₃). The optimum pH for phosphorus removal using alum is in the range of 5.5-6.5 (EPA, 1987; Wiechers, 1987), and using ferric ion (Fe³⁺) is in the range of 4.5-5.0. However, significant removal of phosphorus by ferric chloride dosing can be achieved at higher pH (EPA, 1987). Indeed, Rabinowitz and Marais (1980, quoted by De Haas et al., 2000a) found that optimum pH of activated sludge systems combined with FeCl₃ addition was superior or equal to 7.2. Kavanaugh et al. (1978) carried out a post-precipitation phosphorus removal with Fe(III) in a pilot plant. At pH values of 7 and 8.8, average removal efficiencies of o-PO₄ were in the range of 81-98%. Ferrous ions (Fe²⁺), which can be used only if they are first oxidized to Fe³⁺, have an optimum pH equal to approximately 8 (EPA, 1987; Wiechers, 1987). Moreover, Arvin (1985) noted that iron and aluminium ions present naturally in the wastewater contribute significantly towards phosphorus precipitation at pH values near 7. Concerning to most biological processes (such as bacterial growth), the optimal range of pH is usually from 6.8 to 8.0 (De Haas et al., 2000a). According to Benedek et al. (1976, quoted by Yeoman et al., 1988), in an iron-orthoP system, phosphate removal is independent of pH below an Fe:P molar ratio of 1.5:1. For lime or calcium slats dosing, P precipitation occurs at high pH (about 9), which would be outside of the optimal range for most biological processes (de Hass et al., 2000a).

Finally, sludge production is a most important consideration in the evaluation of a waste treatment process. Phosphate precipitation by alum (Lin and Carlson, 1975; De Haas et al., 2000c) and by ferric chloride (De Haas et al., 2000d) in the biological-chemical process increased significantly the suspended solids (SS) weight production but reduced sludge volume. De Haas et al. (2000c, d) studied the effect of simultaneous alum and ferric chloride dosing on sludge production in an activated sludge system on a pilot scale. They noted that: 1) Sludge production was greater. 2) Volatile suspended solids (VSS) production increased weakly (<1 to 17% for alum dosing, and between 3 and 14% for ferric chloride dosing). 3) Increase in total suspended solids (TSS) production was larger due to additional inorganic suspended solids (ISS) contributed by chemical precipitate (6 to 31% for alum dosing, and 9 to 33% for ferric chloride dosing) (de Hass et al., 2000c,d).

A swine slaughterhouse wastewater is highly loaded in nutrients (CNP). Thus, the aim of the overall study was to find the best treatment process for simultaneous CNP removal from slaughterhouse wastewater in an SBR. The main objective of this paper was to improve the P removal since effluent in phase 1 (biological treatment) was low on C and N but still contained $10 \pm 1 \text{mg P/L}$ (as total P). Therefore, the idea was to demonstrate that additional phosphorus removal by combined biological-chemical (co-precipitation) system using FeCl₃ is possible in the sequencing batch reactor (SBR).

5.1. Material and methods.

5.1.1. Wastewater.

The wastewater was sampled every month from a swine slaughterhouse factory (Quebec, Canada). The wastewater was stored in refrigerated room at 4°C. The wastewater in the feed tank was filled each day. As can be seen in Table 2, the wastewater is organically highly polluted with very high concentration of COD, ammonium and phosphates.

5.1.2. Sequencing batch reactor (SBR) operation

A plexiglas Sequencing Batch Reactor (total capacity of 11.3 liter with internal diameter of 23.5 cm, external diameter of 24 cm, 36 cm height and working volume of 7.9 litre) was used. The reactor (Fig 1) was hermetically closed in order to avoid any air infiltration in the mixed liquor. A sequence of aerobic and anoxic phases (Figs 2 and 3) must be applied to achieve selection, enrichment and activation of nitrifiers and denitrifiers in a single sludge biocommunity. The SBR was operated on the basis of N6 (Fig 2) configuration at $20 \pm 2^{\circ}$ C, which was found optimum for CNP removal through simulation. The SBR operation comprised of:

<u>Phase-1 (without FeCl₃ addition)</u>: Mixed non-aerated fill-1 - 0.16 h; mixed anoxic phase-1 - 0.34 h, mixed aerobic phase-1 - 9.5 h; mixed non-aerated fill-2 - 0.16 h, mixed anoxic phase-2 - 0.84 h; mixed aerobic phase-2 - 9.84 h; aerated wastage or purge - 0.16 h; mixed anoxic phase-3 - 0.5 h; settling - 2.3 h; effluent draw and idle - 0.2 h (Fig 2).

Phase 2 was mainly studied to improve nitrification/denitrification process with acetate addition (Filali-Meknassi et al., 2003).

<u>Phase-3 (with FeCl₃ addition)</u>: Mixed non-aerated fill-1 - 0.16 h; Mixed anoxic phase-1 - 0.34 h, mixed aerobic phase-1 - 9.5 h; mixed non-aerated fill-2 - 0.16 h, mixed anoxic phase-2 - 0.84 h; mixed aerobic phase-2 - 9.84h; aerated wastage or purge - 0.16 h; mixed aerated FeCl₃ fill - 0.5 h; settling - 2.3 h; effluent draw and idle - 0.2 h (Fig 3).

Four peristaltic pumps (Masterflex) were used, to fill the reactor with the slaughterhouse wastewater, to feed ferric chloride (FeCl₃ $6H_2O - 6$ g/L and a ratio by weight Fe/P of 3.13), to

CHAPITRE V : CO-PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE COMBINÉ À UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN RBS

draw the reactor effluent and to waste the mixed liquor (ML). The reactor content was mixed by a mechanical agitator at 150 rpm (rotation per minutes). The aeration of the activated sludge in the reactor was provided during the aerobic phase by an air compressor through an aquarium type diffuser located at the bottom of the SBR. A solenoid valve (ASCO) was used to automatically withdraw the liquid at the end of settling phase down to a volume of 4 L. Another solenoid valve was placed at the bottom of the reactor to control sludge purging. A programmable controller (CHRONTOL XT) was used to operate (aeration, agitation, loading, etc.) the SBR system. The hydraulic retention time was 2 days. The pH was controlled at $8.5 \pm$ 0.5 (to enhance phosphorus co-precipitation) and the data on pH, ORP (oxidation reduction potential) and DO (dissolved oxygen) were collected with an acquisition (ORION) system coupled with a computer on a constant frequency (8 sec). The pH was adjusted using either 2N NaOH or 2N HC1.

The activated sludge (VSS - 5300 mg. l^{-1}) used for the inoculation of the reactor came from a previous laboratory SBR served to treat a piggery wastewater.

The actual SBR reactor was operated for one-year with slaughterhouse wastewater. During this period, many modifications in the process operation were studied i.e. with or without addition of acetate, denitrification in a second tank and with or without addition of FeCl₃. Each change in the operation reactor (e.g. phase 3: addition of FeCl₃) had been operated for at least three months and an average of the data collected (at least three experiments of each configuration were conducted) during the treatment cycle (different sample interval time during 24h).

5.1.3. Analytical

The influent wastewater, the reactor effluent (supernatant after settling) and the mixed liquor were sampled three times per week. The influent was sampled directly from the feed tank and the reactor effluent (treated effluent reactor) from the exit stream of the reactor. Each sample was divided into four subsamples. The first subsample was conserved at - 15° C for total COD (COD_{total}), total Kjeldahl nitrogen (TKN), total phosphorus (P_t) and total metals analysis. The second one was filtered and the filtrate was acidified by adding 0.2 mL of concentrated H₂SO₄ per 100 mL, and then stored at 4°C in polypropylene cups washed with 10 % HCl and rinsed with deionised water. The filtrate was used to determine ortho-phosphates (o-PO₄) and

ammonium (NH₄⁺). The solids on the filter were used for SS and VSS determination. The third subsample was filtered and the filtrate was used to determine soluble chemical oxygen demand (COD_{sol}), nitrate-nitrite (NO₃+ NO₂) and alkalinity. The fourth subsample was filtered and acidified with concentrated HNO₃ (0.2 mL acid in 100 mL filtrate) to determine soluble metal concentration by atomic absorption spectrometry.

During the SBR operation, purge of mixed liquor suspended solids (MLSS) was performed at the end of the aerobic reaction before settling. The samples from the purge were collected three times a week and each sample was divided into two parts. The first part was used to determine MLSS, mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS) and SVI (Sludge Volume Index) in sludge and the other was frozen to determine TKN, P_t and total metals analysis in sludge. All measurements were carried out according to the Standard Methods (APHA et al., 1992).

5.2. Experimental Results

In phase 1, SBR treatment of slaughterhouse wastewater allowed to achieve a good C and N removal, however P concentration in the reactor effluent remained high (10 ± 1 mg P/L). Therefore, chemical precipitation is proposed by the addition of metallic salts to improve P removal.

Co-precipitation was chosen due to its lower costs (Wiechers, 1987) and to avoid the disadvantages from the pre/post-precipitation as stated previously.

Three metals salts (namely alum, FeSO₄ and FeCl₃) were used for laboratory tests to determine which gave good-performance for chemical phosphorus removal. A volume of 600 mL from phase 1 effluent was sampled. This volume was divided into three subsamples. Alum (67.5 mg Al /L), ferric chloride (20 mg Fe /L) or ferrous sulphate (20 mg Fe /L) was progressively added respectively (Fig 4) to three subsamples (600/3=200 mL volume of each subsample). When FeSO₄ was added to the wastewater, the pH decreased, hence an extra cost to readjust pH value with acid is needed. Moreover, iron (II) ions can be used only if they are first oxidized to the iron (III) form. This oxidation reaction requires a significant oxygen demand (0.15 g O₂/g Fe²⁺) as we stated previously.

From Figure 4, it could be seen that alum dosing with a ratio of 1.86 mg Al/mg P (i.e. a molar
ratio of 2.1 mol Al/ mol P) was required for phosphorus precipitation, whereas using FeCl₃ as precipitant, a ratio of 1.77 mg Fe/mg P (i.e. a molar ratio of 0.98 mol Fe/ mol P) was sufficient. Moreover, according to Narasiah et al. (1991), during co-precipitation process of domestic wastewater, alum reacts preferentially with the polyphosphates and not so with the orthophosphates (in slaughterhouse wastewater the total phosphorus is mainly composed by orthophosphates) present in the precipitation process. Indeed, for orthophosphates, ferric chloride serves as a better coagulant than alum as its molar capacity is higher (Narasiah et al., 1991). Thus, FeCl₃ was chosen as chemical coagulant in this study. In accordance with de Hass et al. (2000d), except the transport costs, which differ from area to area, the principal cost saving can be attributed to the relatively large percentage of metal in the iron chloride salts (typically 12 to $15\% \text{ m/m}^4$ as Fe in the delivered product, or 2.2 to 2.7 mol Fe/kg product) compared to aluminium sulphate (typically 4.2 to 4.4% m/m as Al in the delivered product, or approx. 1.6 mol Al/kg product).

One of the most important aspects in combined chemical and biological phosphorus removal is the estimation of the chemical dose required to precipitate only the phosphate not removed biologically. The optimum utilization of the biological process is essential in order to achieve the most cost-effective removal. As a starting point, it was assumed that the molar ratio of 0.98 (mol Fe/ mol P) found in the preliminary tests (Fig 4) was sufficient to precipitate the residual P in effluent from phase 1. Therefore, a stabilizing period of 10 d was allowed to adjust the Fe/P molar ratio in the SBR. Finally, to achieve P effluent concentration below 1 mg P/L in the SBR effluent, a molar Fe/P ratio of 1.73 was retained.

Each cycle of the SBR allows a 3.9 L feed, as a consequence, the ratio between treated wastewater and reactor volume (7.9L) is 2.04 (=HRT). On an average the organic and the ammonia load were 19.9-22.2 g COD/day and 1.44-1.66 g TKN/day, respectively. In terms of specific COD and N loads the values were 3.54-4.87 g COD/ g VSS.day and 0.27-0.35 g TKN/ g VSS.day, respectively. The SS concentration in the treated effluent was 109±19 mg/L in phase 1 and decreased to 106±23 mg/L in phase 3. The variation MLSS and MLVSS is presented in

⁴ Ratio by weight (m/m)

CHAPITRE V : CO-PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE COMBINÉ À UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN RBS

Figure 5. The average ratio of MLVSS/MLSS was 0.76 in phase 1, and was 0.77 in phase 3, respectively. The average reactor concentration of MLVSS in phase 1 was 4.09 g/L and increased to 6.27 g/L in phase 3.

Table 2 summarizes the influent and effluent characteristics as well as the treatment efficiencies. High removal efficiencies (phosphorus, COD, TKN, and ammonia) and a constant quality of effluent were obtained despite the variations in the influent concentrations (Table 2). The average value of P_t concentration decreased from 85 mg/L (influent) to 14 mg/L (effluent) (84% removal) in phase 1 and from 84 mg/L (influent) to 3 mg/L (effluent) (96% removal) in phase 3. The same behaviour was also observed for o-PO₄ removal (79% removal in phase 1 and 99% removal in phase 3). The average COD_{tot} removal was 96% in phase 1 and in phase 3. The average value of TKN concentration decreased from 369 mg/L (influent) to 10 mg/L (effluent) (97% removal) in phase 1 and from 431 mg/L (influent) to 3 mg/L (effluent) (99% removal) in phase 3. The same behaviour was also observed for ammonium nitrogen removal (100% removal) in phase 1 and 3). Total nitrogen content of sludge solids, at the steady state was equal to $12 \pm 2\%$ (g N/g VSS) in phase 1 and $13 \pm 0.1\%$ (g N/g VSS) in phase 3 respectively. Total phosphorus content of sludge solids, at the steady state was equal to $6 \pm 1.1\%$ (g P/g VSS) in phase 1 and $7 \pm 0.8\%$ (g P/g VSS) in phase 3 respectively.

All the mass balances are calculated for one SBR cycle.

The overall mass balances on COD, N_t and P_t during steady state were satisfactory, 110, 118 and 113% (estimated to the last sludge age period) of phase 1 and 114, 108 and 108% during the last sludge age period of phase 3.

The profiles of COD, soluble ammonia nitrogen (NH_4 -N), nitrate-nitrite nitrogen (NO_3 -N) and phosphorus concentration were monitored for 24h cycle and the results are presented in Figure 6.

5.3. Discussion

5.3.1. Alkalinity removal

In this study, the bicarbonate alkalinity removal in phase 3 (test, FeCl₃ dosing) was also conducted (48% removal). During steady state, alkalinity consumption due to FeCl₃ dosing was

approximately of 0.44-0.60 mg CaCO₃/mg FeCl₃, which is less than the theoretical value of 0.92 mg CaCO₃/mg FeCl₃ on the same basis for the precipitation of ferric hydroxide (Loewenthal et al., 1986). These data suggested that metal phosphate precipitation always precipitate some alkalinity (probably hydroxide).

Rabinowitz and Marais (1980, quoted by De Haas et al., 2000a) proposed that chemical P removal mechanism involves the formation of iron hydroxide for at least a part of the iron dosed, and that ion exchange between phosphate and hydroxyl ions occurs as a slow competing side reaction to the rapid direct precipitation of iron phosphate. Under this hypothesis, ferric hydroxide may be expected to accumulate in the mixed liquor. Arising from this effect, the mixed liquor may have a residual chemical P removal potential after metal dosing is stopped.

5.3.2. Phosphorus removal

Calculation of the average molar ratio of $P_{removed}/Fe_{dosed}$ was based on the assumption that the difference in P removal between phase 1 (control) and phase 3 is only ascribable to chemical addition. This assumption is not exactly true, because the effects of both chemical and biological origin are lumped: if the biological mechanism is weaker in phase 3 than in phase 1, it will reflect as a lower molar ratio Fe/P and could confuse with higher chemical precipitation mechanism. Nevertheless, it is interesting to compare the net additional P removal [($\Delta Pt = Pt$ (in phase 1) – Pt (in phase 3)].

A partial phosphorus removal was observed during phase 1. The effluent concentration was approximately 10 mg P/L, removal efficiency was 84 % (Table 2 and Fig 6). However, a higher phosphorus removal (99 %) was observed in phase 3 (Table 2 and Fig 6). Total P removal was greater in phase 3 (with iron dosing) than phase 1 (without iron dosing) at steady state. The FeCl₃ addition produced a net improvement in P removal on total phosphorus as well as on o-PO₄.

Comparison of the results reveal that phosphate removal occurred almost exclusively by chemical precipitation under these experimental conditions. Assuming that no Poly-P is accumulated and that 2.0 g P/g MVES of phosphorus is in organic form, (4-5%) of phosphorus precipitated.

The o-PO₄ profile showed that o-PO₄ was removed more quickly in phase 3 than it was in phase

CHAPITRE V : CO-PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE COMBINÉ À UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN RBS

1. The concentration of ortho-P reached value of 1 mg P/L before the FeCl₃ addition (Table 2). This confirmed the assumption of Rabinowitz and Marais (1980, quoted by De Haas et al., 2000a), that ion exchange between phosphate and hydroxyl ions occurs as a slow competing side reaction to the rapid direct precipitation of iron phosphate.

The removal of metals (Al, Fe, Ca) are summarized in Table 3. A high removal of iron (95-97%, including the Fe added in form of FeCl₃) was observed. In all cases the soluble iron was fully utilized by the end of cycle, whereas a dissolution of Ca, Al and Mg was observed (12%, 31%, 25% dissolution, respectively). This may be due to the fact that the reactions of complexation Metals-Phosphorus (MeP) are concurrent types, of this fact speeds as well as the concentrations of the MeP complexes are interdependent during the cycle.

In the presence of a significant high Fe concentration, all metal-phosphorus equilibrium (MeP) are interdependent and the concentration of each ion in the solution vary as a function of not only pH, temperature or constants balances but also the concentration of each metal in the system (de Hass 2000a, 2000c and 2000d). However, the balance on Ca, Al and Fe could not be carried out due to the errors on the experimental samples.

5.3.3. Sludge production

VSS (ML) production at steadystate in phase 3 was higher than in the control (phase 1). A substantial increase of $33 \pm 2\%$ VSS production was observed in phase 3. It is not possible to state exactly what caused the VSS differences, but an accumulation of chemical precipitation with coagulant properties towards organic material is suggested by de Hass et al. (2000d). According to de Hass et al. (2000d), one possibility is that the iron (hydroxide) precipitates have properties which adsorb/ enmesh colloidal organic material in a manner that tends to make it unbiodegradable and thus contributing directly to the VSS of the system. The effect would be analogous to an increase in the influent unbiodegradable particulate COD fraction.

In terms of MLSS the test showed a significant increase $(34 \pm 1\%)$ in sludge production. These results must be viewed in the context of additional P removal as a result of chemical precipitation, with the chemical precipitate contributing to the inorganic suspended solids (ISS).

5.3.4. Effect of FeCl₃ dosing on nitrogen removal

The rate of denitrification was determined by measuring the decrease in nitrate levels with time. The addition of iron salt slightly affected the rate of denitrification (NUR) (282 mg.l⁻¹.h⁻¹) in phase 1 instead of (115 mg.l⁻¹.h⁻¹) in phase 3. However, in the case of nitrification, the problem is more complicated. Nitrification seems to start later in phase 3, but when it started the rate of nitrification seems to be the same (6.4 mg N.l⁻¹.h⁻¹ in phase 1 and 6.7 mg N.l⁻¹.h⁻¹ in phase 3, respectively). Lötter (1991) also observed a deceleration of nitrification while co-precipitation of P by addition of ion Fe³⁺ was practiced.

5.3.5. Simulations Results

Simulations Results of N6 cycle (without addition of FeCl₃)

After nitrification/denitrification processes calibration (Filali-Meknassi et al., 2003), we decided to calibrate the overall biological processes (nitrification/denitrification and the phosphorus removal). Using the kinetic constants assessed for CN removal in Filali-Meknassi et al., 2003, further simulations were carried out to adjust the removal of phosphorus. After comparison of the experimental and the simulated profiles, kinetic parameters were adjusted until a best fit was judged to have been found for all the biological processes (nitrification/denitrification and the phosphorus removal).

The simulated effluent NO₃-N concentration was found to be very sensitive to the specific growth rate of nitrifiers (μ_{AUT}) in case of dynamic calibration, although the calibrated μ_{AUT} did not vary very much. Value of μ_{AUT} (default value - 1.0 d⁻¹) and of the decay rate of nitrifiers, b_{AUT} (default value - 0.15 d⁻¹) which gave the best fit of the rate of nitrate-nitrite production and the NH₄-N consumption was 0.4 d⁻¹ and 0.20 d⁻¹, respectively.

In addition to the specific growth rate of nitrifiers (μ_{AUT}), the effluent NO₃-N concentration has been adjusted by changing the saturation coefficient for ammonium, k_{NH4} . This parameter seemed to have an effect on nitrification in the present concentration range of NH₄-N, therefore, its value was changed from 1 g N.m⁻³ (default value) to 0.2 g N.m⁻³.

Phosphorus removal calibration:

The most suitable value for the hydrolysis rate constant, K_h was assessed as 1.5 d⁻¹ (Görgün et al., 1995) for the meat processing wastewater sample, a value significantly lower than the wide range of 5-50 d⁻¹, commonly associated with domestic sewage. However, increasing the K_h value, assumed in ASM2d model (3 d⁻¹) to 5 d⁻¹, in our case gave a better fitting of the experimental results. Thus, K_h value was increased to 5 d⁻¹.

The phosphorus-accumulating organisms (PAO) maximum growth rate, had to be modified and was decreased form its default value 1 d⁻¹ to 0.9. Indeed, the PAO seemed to be to be at the origin of the increase of o-PO₄ concentration during the SBR simulated cycle. The phosphorus-accumulating organisms (PAO) lysis rate, b_{PAO} , had to be modified too and was decreased from its default value 0.20 to 0.10 d⁻¹.

Finally, carbon, nitrogen and phosphorus removal was simulated according to ASM2d model with seven calibrated kinetic parameters (Table 3) and the results are presented in Figure 10. A high linearity between the experimental concentration versus time and the simulation results confirmed that the ammonia and phosphorus processes were well described with the ASM2d model.

The simulation corresponds very well with the results obtained experimentally, however, it appears that modelling of the ammonification with the process rate equation given in the IAWPRC Task Group Report led to an unrealistically high increase in ammonia concentration especially during the first fill phase (Fig 7). This increase could not be supported by any experimental results. This remark was also stated by Oles and Wilderer (1991). Moreover, the same problem was observed for phosphorus profile (Fig 7).

The results presented demonstrated that the most promising process strategies could be the identification of the process through the simulation program before experiments was carried out. However, the close agreement between model predictions and our experimental observations is not sufficient to accept the model as a general prognostic tool as we stated in the previous study (Filali-Meknassi et al., 2003). For this verification with unchanged parameters and results from other experiments, preferably with other feed patterns would be required. The present calibration

was carried out with dynamic data and was not only carried out to gain more practical experience of the mathematical model, but was also beneficial to better understanding the SBR system and to further optimize its utilisation performance for slaughterhouse wastewater treatment.

Simulations Results of N6c cycle (with addition of FeCl₃)

The IAWQ ASM2d model proposes two chemical processes: precipitation and redissolution (Henze et al., 1999). These processes are described by two kinetic expressions, each with a rate constant, namely K_{PRE} and K_{RED} respectively. To calibrate the two processes for chemical precipitation in the IAWQ model, either the stoichiometry or the kinetic constants may be adjusted (de Haas et al., 2001). However, Henze et al. (1999) did not provide guidelines for the choice of the K_{PRE} and K_{RED} kinetic constants.

From the model calibrated for the CNP removal, an investigation was carried out to calibrate the kinetics of precipitation/redissolution processes and so to simulate the steady state behaviour of o-PO₄ after FeCl₃ addition (Cycle N6c, phase 3). This investigation suggested that the default value for the rate constant for precipitation (K_{PRE}) should be increased from 1 to 7 m³.(g Fe(OH)₃)⁻¹.d⁻¹. Along this simulation, the K_{RED} = 0.6 x K_{PRE} relationship suggested by Henze et al. (1999, quoted by de Haas et al., 2001) was maintained. The experimental results and those obtained through simulations are compared in Table 5. At the end of steady-state calibration, simulated (98%) and experimental (99%) o-PO₄ removal was similar.

5.4. Futher outlook

Eventhough we were determined to correspond the experimental profiles with the simulated ones by calibrating the ASM2d model, the experimental points suggest that the OAPs are completely inexistants or inactive; while the curve obtained by simulation indicates a degradation of the polyP thus a release of phosphorus probably due to an intracellular energy deficiency. It is also possible that the modelised OAPs wheight was too high and we should reajust other kinectic parameters to get a better fitting. This slight increase of phosphorus concentration during the treatment cycle (Figure 7) can be the result of a redissolution of the absorbed or precipitated phosphorus. Thus it would be interesting for further studies to develop these three hypotesis with the aim to modelise correctly the phosphorus removal profile during the treatment cycle.

5.5. Conclusions.

The following conclusion could be drawn from the study:

The effluent total phosphorus concentrations removal increased with FeCl₃ dosing. Concentrations in phase 1 always exceeded 13.6 ± 1.8 mg P/L, and never exceeded 2.7 ± 0.1 mg P/L in phase 3. Thus, a net improvement in P removal was always found with the co-precipitation.

High removal efficiencies (COD, TKN, and ammonia) and a constant quality of effluent were obtained. The average COD_{tot} removal was 96% in phase 1 and in phase 3. The average value of TKN concentration decreased from 369 mg/L (influent) to 10 mg/L (effluent) (97% removal) in phase 1 and from 431 mg/L (influent) to 3 mg/L (effluent) (99% removal) in phase 3. The same behaviour was also observed for ammonium nitrogen removal (100% removal in phase 1 and 3).

The data showed a significant large VSS production in phase 3. A substantial increase of $33 \pm 2\%$ VSS production was observed in phase 3 and in terms of MLSS the test showed a significant increase ($34 \pm 1\%$) in sludge production.

The ASM2d combined with GPS-X[®] software with the adjustment of seven kinetic parameters (μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_h , μ_{PAO} and b_{PAO}) of ASM2d model was capable of predicting the behaviour of a laboratory SBR activated sludge and provided the profile of nutrients (Phosphorus, NH₄-N, NO_X-N and COD) removal.

NOMENCLATURE

AFR: Anaerobic filter reactor.

AS: Activated sludge

ASM: Activated sludge model.

BNR: Biological nutrient removal.

BOD: Biological oxygen demand.

CFS: Continuous flow system.

CN: Carbon, nitrogen.

CNP: Carbon, nitrogen, phosphorus.

COD_{sol}: Soluble chemical oxygen demand.

COD_{tot}: Total chemical oxygen demand.

DO: Dissolved oxygen.

GC: Gaz chromatograph.

HRT: Hydraulic retention time.

IAWQ: International Association Water Quality.

IWA: International Water Association.

MLSS: Mixed liquor suspended solids.

MLVSS: Mixed liquor volatile suspended solids.

 NH_4^+ : Ammonia nitrogen.

ORP: Oxido-reduction potentiel.

OUR: Oxygen utilization rate.

PAO: Phosphate accumulating organism.

P_t: Total phosphorus.

S_A: Fermentation products.

SBR: Sequencing batch reactor.

SRT: Sludge retention time.

SS: Suspended solids.

SVI: Sludge volume index.

TKN: Total Kjeldahl nitrogen.

VFA: Volatile Fatty acids.

VSS: Volatile suspended solids.

Acknowledgements

The authors are sincerely thankful to Natural Sciences and Engineering research Council of Canada (Grant –A4984) for financial support. Thanks are also due to Y. Song for reviewing the manuscript.

References

- APHA, AWWA and WEF, 1992. Standards methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 18th edition, Washington, D.C.
- ARVIN E., 1985. Phosphorus precipitation by biological phosphorus removal gas. Und Wasserfach Wasser-Abwasser 126 (5): 250-256.
- BARKER P.S. and DOLD P.L., 1995. COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems. Wat. Res. 29 (2): 633-643.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2000a. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 1: literature review. Wat. SA 26 (4): 439-452.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2000c. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 3: Experimental periods using alum. Wat. SA 26 (4): 467-484.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2000d. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 4: Experimental periods using ferric chloride. Wat. SA 26 (4): 485-504.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. and EKAMA G.A., 2001. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 7: Application of the IAWQ model. Wat. SA 27 (2): 151-168.
- FILALI-MEKNASSI Y. and TYAGI R.D., 2002. Recent advances in the removal of CNP in activated sludge process: an overview. Res. Adv. Wat. Res. 2: 45-63.
- FILALI-MEKNASSI Y., AURIOL M., TYAGI R.D., COMEAU Y. and SURAMPALLI R.Y., 2003. Approach for novel control Strategy for simultaneous nitrification/denitrification of Slaughterhouse Wastewater in a Sequencing Batch Reactor: ASM2d modeling and Verification. Submitted to Env. Tech.
- GALARNEAU E. and GEHR R., 1997. Phosphorus removal from wastewater: experimental and therotical support for alternative mechanisms. Wat. Res. 31 (2): 328-338.
- HENZE M., GUJER W., MINO T. and van LOOSDRECHT M., 1999. Activated sludge model No 2d, ASM2d. Wat. Sci. Technol. 39: 165-182.
- JENKINS D., FERGUSON J.F. and MENAR A.B., 1971. Review paper: Chemical processes for phosphate removal. Wat. Res. 5: 369-389.
- KAVANAUGH M.C., KREJCI V., WEBER T., EUGSTER J. and ROBERTS P.V., 1978. Phosphorus removal by post-precipitation with Fe (III). J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 50: 216-233.

- LEFS E.J., NOBLE B., HEWITT R. and PARSONS S.A., 2001. The impact of residual coagulation downstream treatment processes. Environ. Technol. 22: 113-122
- LIN S.S. and CARLSON D.A., 1975. Phosphorus removal by the addition of aluminum (III) to the activated sludge process. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 47 (7): 1978-1986.
- LOEWENTHAL R.E., WIECHERS H.N.S. and MARAIS G.V.R. (1986). Softening and stabilization of Municipal waters. Water Research Commission, Pretoria.
- LÖTTER L.H., 1991. Combined chemical and biological removal of phosphate in activated sludge plants. Wat. Sci. Technol. 23: 611-621.
- METCALF and EDDY INC., 1991. Wastewater Engineering: Treatment, disposal, reuse. McGraw-Hill, NY.
- NARASIAH K.S., MORASSE C. and LEMAY J., 1991. Nutrient removal from aerated lagoons using alum and ferric chloride-a case study. Wat. Sci. Technol. 23: 1563-1572.
- SHANNON E.E., 1980. Physical-chemical phosphorus removal processes. Nutrient control technology seminar, Calgary, Alberta, 7-8 February 1980.
- SINCERO A.P. and SINCERO G.A., 2002. Physiscal-chemical treatment of water and wastewater. IWA Publishing, Washington, DC: 832 p.
- SURAMPALLI R.Y., TYAGI R.D., SCHEIBLE O.K. and HEIDMAN J.A., 1997. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresour. Technol. 61: 151-157.
- SUTTON P.M., MURPHY K.L. and JANK B.E., 1977. Nitrification systems with integrated phosphorus precipitation. Conférence du PCAO, Toronto, Ontario, Canada (18 avril 1977).
- U.S.EPA, 1987. Phosphorus Removal Design Manual. EPA/625/1-87/001, Center for environmental research information, Cincinnati, OH, 45268.
- WIECHERS H.N., 1987. Guidelines for chemical phosphate removal from municipal wastewaters. Collaborative publication compiled by staff of the twon Council of Boksburg, City Council of Pretoria, National Institute of Water Research and the Water Research Commission, Pretoria, SA.
- WU Y.C., 1978. Chemical flocculability of sludge organisms in response to growth conditions. Biotechnol. and bioeng. 20 (5): 677-696.
- YAN S., FILALI-MEKNASSI Y., TYAGI R.D. and SURAMPALLI R.Y., 2002. Recent advances in wastewater treatment in sequencing batch reactor. Book chapter of Advances in Water and Wastewater Treatment. Accepted to be published by the American Society of Civil Engineers.

CHAPITRE V : CO-PRÉCIPITATION DU PHOSPHORE COMBINÉ À UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE EN RBS

YEOMAN S., STEPHENSON T., LESTER J.N. and PERRY R., 1988. The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. Environ. Pollut. 49: 183-233.

Wastewater	Seele		mol/r	nol			% /P	Deferrer
process	Scale	Alum Al/P	FeCl ₃ Fe/P	Fe ₂ (SO ₄) ₃ Fe/P	$\begin{bmatrix} AI (mg/L) \end{bmatrix}$	re (mg/L)	(mg P/L)	Reference
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				Pre-precip	itation		• • • • • • •	
		2.36	2.94				90%	Noraciah et
Aerated lagoon	Laboratory	2.93	3.78				95%	al 1001
		4.31	5.67				99%	ai., 1991
				0.34			About 79%	
				+-0.0			1.7 mg P/L	
				0.58		1	81%	
AS	Full-scale			0.50			1.5 mg P/L	Lefs et al.,
110	1 un bouio	05					About 80%	2001
		0.5				· · · · ·	1.7 mg P/L	
		1.4					84%	
							1.32 mg P/L	
							000/	Braasch
AS	Full-scale	2.3					83%	and Joeres,
	·					l		1976**
A anatad lago an		2.26	576	Co-precipi	tation	1	0.09/	Noraciah at
Aerated lagoon	Laboratory	2.30	3.70				90%	1 1001
		2.95	/.1/				> 0.60/	I öttor
AS batch tests	Laboratory			1.11			>9070	1001
			00				<1 mg F/L	Henze
AS	Tank		0.0-				· _	1006
Continuous nilot		1 4 1	1.2				· .	de Haas et
nlant (3 stage		4 55					48-67%	al 2000c
Phoredox	Pilot plant		0.99-					de Haas et
procees)			2.78				54-69%	al., 2000d
P ,							98%	
	Full-scale		2.62		-		0.2 mg P/L	EPA, 1987
						50 mg		· · · ·
					30 mg PAC/L	FeCl ₃ /L in		
Conventional					in the return	the	About 85%	Elia and
activated sludge	Full-scale				sludge	aeration		Isolati,
plant	:					basin		1992
						120 mg	50-70%	
					·	FeCl ₃ /L	50-7070	
				Post_pracin	itation		19 July 19 Jul	

Table 1 Phosphorus chemical removal treatment reported in the literature.

	_	Post-precip	itation		
AS	Pilot plant	1, 2, 4		63, 79, 91% respectively	Kavanaugh et al., 1978

** Quoted by Yeoman et al., 1988 [Fe] : Iron concentration

m/m : Ratio by weight

% /P : P removal efficiency (%) .

[A1] : Aluminium concentration mol/mol : molar ratio[P]eff: Concentration in effluent (mg P/L) Average values of the main parameters in the influent and effluent wastewater during the SBR cycle on the steady state. Table 2

				Phas	se 1				Phas	se 3	
		Infl	lent	Effl	uent	Removal	Influ	lent	Effl	uent	Removal
Parameter	Unit	Avg	STD	Avg	STD	efficiency (%)	Avg	CLS	Avg	STD	efficiency (%)
				ц ц	14				n	8	
SS	mg/L	545	109	111	19	80	480	28	106	23	78
VSS	mg/L	479	130	62	22	87	412	15	52	4	87
COD total	mg/L	5155	510	225	18	96	5675	341	215	6	96
TKN	mg N/L	369	55	10	5	67	431	31	Э	0.1	66
NH4 ⁺	mg N/L	136	10	0.5	0.3	100	133	6	0.5	0.4	100
$\mathbf{P}_{\mathrm{total}}$	mg P/L	85	12	14	2	84	84	9	3	0.1	-96
0-PO4	mg P/L	48	11	10	1	61	43	3	0.4	0	66

¹ Number of samples

Avg: Average

Table 3

Average removal of soluble metals in the

effluent slaughterhouse wastewater.

		Removal efficie	ency (%)
Parameter	Unit	Without FeCl ₃ dosing V	With FeCl ₃ dosing
II	%	36	-12
Ca	%	7	-31
Fe	%	. 99	96
Mg	%	53	-25
Zn	%	35	nd*
S	%	84	58

*nd ; not done

	Kinetic parameters	Units	Calibrated value	Default value (ASM2d)
Symbol	Description	CHAUS		(20°C)
	Hydrolysis of pa	rticulate s	ubstrate: Xs	
Kh	Hydrolysis rate constant	d ⁻¹	5	3
	Nitrifying Organisms (autotrophi	c organisms): X _{AUI}	r I
HAIIT	Maximum growth rate of X _{AUT}	d ⁻¹	0.4	1.0
DAIIT	Decay rate of X _{AUT}	d ⁻¹	0.20	0.15
K ₀₂	Saturation coefficient for oxygen	mg O ₂ /L	0.01	0.50
K _{NH4}	Saturation coefficient for ammonia (substrate)	mg N/L	0.20	1.00
	Phosphorus-accun	nulating or	ganisms: X _{PAO}	· · · · · ·
μραο	Maximum growth rate of X _{PAO}	d ⁻¹	0.9	. 1
beac	Rate for lysis of XPAO	d ⁻¹	0.10	0.20

Table 4Calibrated kinetic parameters compared to the typical values of ASM2d.

Table 5Comparison of experimental and simulated results - With addition of FeCl3
(cycle N6c).

		COD		TN			P
	C	ODsol		NH4	NO ₃		o-PO4
	%	mg/L	%	mg N/L	mg N /L	%	mg P/L
Simulation	91	195	100	0.2	44	98	0.8
Experimental	86	210	100	0.5	41	99	0.4

















PARTIE III

CHAPITRE VI : Synthèse



CHAPITRE VI - SYNTHÈSE

Les eaux usées d'abattoirs de porcs contiennent une contamination importante en CNP (5000 mg DCO/L, 360 mg NH₄⁺-N/L et 82 mg P/L) qu'on ne peut évacuer dans l'environnment sans un traitement efficace préalable. L'objectif principal de cette recherche a été de calibrer le modèle ASM2d pour modéliser l'enlèvement du carbone, de l'azote et du phosphore (CNP) des eaux usées d'abattoirs de porcs à l'aide d'un réacteur biologique séquentiel (RBS). Dans le but de minimiser le nombre d'expériences à réaliser en laboratoire, des simulations préliminaires ont été effectuées à l'aide du modèle ASM2d et du logiciel GPS-X[®] afin de déterminer le cycle de traitement pour un enlèvement simultané et efficace en CNP. Différents modes d'alimentation, d'aération, différents temps de résidence et d'âges de boue ont été testés. Dans un premier temps, un cycle à deux alimentations successives, avec un TRH de 48H et un TRS de 20 jours, a été retenu (phase 1). Ensuite, les tests en laboratoire ont permis de vérifier les prédictions du modèle ASM2d et de calibrer ce modèle afin d'obtenir une bonne corrélation entre les profiles de concentrations simulés vs. expérimentaux.

Par ailleurs, les simulations préliminaires ont montré qu'un ajout d'acétate était nécessaire pour compléter la dénitrification de l'effluent (phase 2). En effet, en phase 1, l'eau usée a été utilisée comme source interne en carbone pendant la dénitrification, mais la concentration résiduelle en nitrates + nitrites était considérable à l'effluent (34 mg N/L). De l'acétate de sodium, comme source externe en carbone, a donc été ajouté en fin de cycle, pour compléter la dénitrification de l'effluent (phase 2 – cycle N6b). Le procédé mis en place a permis d'atteindre un enlèvement simultané en matière organique (95%) et en azote (95%), avec une concentration nulle en nitrates + nitrites à l'effluent (Tableau 1). Cependant, le rapport C/N de l'eau usée était compris entre 13.0-14.5, valeur supérieure à celle suggérée par l'EPA (1993) pour un procédé de boue activée standard de nitrification/dénitrification. Ce rapport aurait donc dû permettre un enlèvement total en azote, sans besoin d'un ajout supplémentaire en acétate. Une configuration différente du cycle de traitement aurait pu minimiser cet ajout et ainsi réduire les coûts de traitement. De ce fait, de nouvelles simulations ont été effectuées à l'aide du modèle ASM2d calibré

CHAPITRE VI : SYNTHÈSE

pour l'enlèvement CN (Tableau 2). Deux nouveaux cycles de traitement ont été retenus: un cycle à trois alimentations avec les mêmes TRH (48H) et TRS (20 jours) (cycle N6d) et un cycle à deux alimentations avec une alternance de plusieurs phases aérobies/anoxies (de plus courtes durées - cycle G). Les résultats des simulations ont montré que ces deux cycles de traitement pourraient permettre des enlèvements supplémentaires en nitrates + nitrites de 41% et de 78%, respectivement. Il serait donc intéressant d'approfondir ces observations et de tester ces deux nouvelles configurations en laboratoire pour confirmer les prédictions du modèle ASM2d calibré pour l'enlèvement CN.

Les simulations préliminaires ont également montré qu'un ajout de sels métalliques était requis pour réduire le niveau de P à l'effluent (phase 3). Le système de traitement en phase 1 (sans ajout de FeCl₃) permettait un enlèvement en o-PO₄ de 79% alors que la co-précipitation chimique (phase 3) procurait un enlèvement supplémentaire en o-PO₄ de 20%, pour une concentration de 0.4 mg P/L à l'effluent (Tableau 1). Donc, une nette amélioration dans l'enlèvement du phosphore a pu être effectuée avec la co-précipitation et des efficacités élevées d'enlèvement (DCO, NTK et ammoniaque) et une qualité constante de l'effluent ont été maintenues (Tableau 1). Cependant, les données ont montré de larges productions de boue en terme de MLVSS ($33\% \pm 2\%$) et en terme de MLSS ($34 \pm 1\%$) avec l'adition de FeCl₃ (phase 3).

La calibration a été effectuée en deux temps dans notre étude: (i) l'enlèvement en CN (DCO, NH₄-N et NO_X-N) et (ii) l'enlèvement du phosphore.

Les variations de la DCO, de l'ammoniaque et des nitrates + nitrites durant le cycle de traitement en RBS (calibration dynamique) ont pu être prédites de façon fiable, après le réajustement de 5 paramètres cinétiques (Tableau 2). Ensuite, ces valeurs ont été conservées et ont servi comme base pour la calibration dynamique de l'enlèvement du phosphore. Par ailleurs, deux autres paramètres cinétiques (K_h et b_{PAO}) ont dû être changés afin de se rapprocher du profile expérimental du phosphore sans altérer les profiles déjà calibrés (NH_4 -N, NO_X -N et DCO - Tableau 2). Les valeurs des constantes cinétiques modifiées au cours de cette étude sont regroupées dans le tableau 2 conjointement à celles proposées par d'autres auteurs pour différentes eaux usées.

En outre, une calibration en "steady-state" des profiles d'enlèvement des nutriments (CNP) a aussi été réalisé avec les données de la phase 3 (ajout de FeCl₃). Les constantes de précipitation et de redissolution dans le modèle ASM2d ont été modifiées en plus des constantes η_{NO3} , μ_{AUT} , b_{AUT} , K_{O2} , K_{NH4} , K_h et b_{PAO} . En effet, la constante de vitesse pour la précipitation du phosphore (K_{PRE}) a été augmentée de 1 à 7 m³.(g Fe(OH)₃)⁻¹.j⁻¹ et le K_{RED} a été modifié afin de respecter la relation K_{RED} =0.6 x K_{PRE} suggérée par Henze et al. (1999, cité par de Haas et al., 2001). Ces deux changements supplémentaires ont permis d'atteindre en simulation les concentrations expérimentales en CNP à l'effluent.

Cette étude confirme que la modélisation est utile et efficace pour réduire le nombre d'expériences et le temps nécessaire pour trouver la stratégie adéquate de traitement. Bien que le modèle ASM2d est généralement employé pour simuler le traitement d'eau usée municipale, cette étude a montré que ce modèle, une fois calibré, est capable de simuler également le traitement d'eau usée industrielle, telle que l'eau usée d'abattoir et prédire les comportements biologiques et les variations du CNP au cours du traitement en RBS.

Recommandations pratiques

Suite à cette étude, il est possible de suggérer un mode d'exploitation à implanter pour le traitement d'un effluent d'abattoir de procs, capable d'enlever efficacement les nutriments (CNP). L'effluent de l'abattoir traverse un dégrillage avant d'alimenter en continu un bassin d'égalisation et ensuite un RBS. Enfin, l'effluent du RBS est soumis à un polissage (par exemple, un filtre à sable).

Le dégrillage s'impose pour retenir les déchets grossiers (les solides, les yeux, les cheveux et les organes internes non-utilisables tels que les mauvais foies, poumons, rates) susceptibles d'obstruer les conduites ou d'endommager les appareils électromécaniques situés en aval.

Le bassin d'égalisation permet la régularisation du débit lorsque les charges hydrauliques et organiques fluctuent considérablement dans une journée, ce qui est le cas pour les industries d'abattage animal. Ainsi, la régularisation du débit réduit les variations des

CHAPITRE VI : SYNTHÈSE

charges polluantes (DBO₅, DCO, huiles et graisses, P_{tot} , NTK, etc.) préjudiciables au fonctionnement optimal du RBS. De plus, le bassin d'égalisation permet d'atténuer l'effet des décharges des produits toxiques souvent utilisés pour le lavage à des moments ponctuels de la journée. Cependant, le temps de rétention de ce bassin doit être optimisé afin de fournir un affluent idéal au RBS subséquent, suivant le traitement envisagé, en minimisant les odeurs nauséabondes qui peuvent être générées.

L'effluent du bassin d'égalisation est ensuite acheminé au RBS, en phase anoxie, par des alimentations successives. Cette technique permet une dénitrification par étapes, en utilisant le carbone présent dans l'affluent, et ainsi minimise un apport éventuel d'une source externe en carbone. De plus, une alternance de phases aérées et anoxies est pratiqué tout au long du cycle de traitement pour nitrifier/dénitrifier l'affluent. Si besoin est, un ajout d'acétate ou d'une autre source externe de carbone (selon les coûts qui sont souvent liées à la position géographique) est réalisé en fin de cycle du RBS, afin de compléter la dénitrification. Cependant, l'ajout d'un excès d'acétate à des fins de dénitrification peut causer un relargage de phosphore, que nous ne souhaitons pas. Si ce cas se présente, l'application d'une phase aérée de courte durée (mais assez longue pour permettre aux bactéries d'accumuler le phosphore relargué), précédant la phase finale de dénitrification s'impose. En outre, pour éviter toute décharge de phosphore dans l'environnement, un apport de coagulant (FeCl3) est, si besoin, pratiqué en phase aérée, en fin de traitement (co-précipitation). La durée des phases aérées/anoxies ainsi que les quantités de carbone (source externe) et de coagulant requises peuvent être optimisées par simulations, à l'aide du modèle ASM2d calibré dans cette thèse.

Un procédé de polissage de l'effluent par filtre à sable ou par un des procédés membranaires (ultrafiltration, nanofiltration, électro-dialyse, osmose inverse) peut être utilisé en aval de cette chaîne de traitement, pour prévenir toute décharge de particules solides qui pourraient élever les concentrations en CNP à l'effluent. Cette étape permet d'obtenir des concentrations faibles et régulières en DCOtot, en Ntot et en Ptot à l'effluent.

Conclusion et recommandations

Cette thèse a donc permis de réaliser différentes observations et généralisations concernant l'utilisation du modèle ASM2d et le traitement d'eaux d'abattoirs de procs hautement chargées en nutriments.

- La modélisation est utile et efficace pour réduire le nombre d'expériences en laboratoire et le temps nécessaire pour trouver la stratégie adéquate de traitement.
- Le modèle ASM2d prédit correctement les performances à l'effluent, du traitement des eaux usées d'abattoirs en RBS, excepté pour le phosphore.
- Une calibration dynamique du modèle ASM2d est nécessaire pour obtenir les comportements biologiques et les variations du CNP au cours du traitement en RBS de l'eau usée d'abattoir.
- Une fois calibré, le modèle ASM2d est capable de simuler le traitement en RBS d'eau usée d'abattoir de procs, bien que ce modèle est généralement employé pour simuler le traitement d'eau usée municipale.
- Un traitement efficace des eaux usées d'abattoir est possible avec le RBS, une fois la configuration du réacteur identifiée.
- Un apport de l'affluent en plusieurs alimentations, comme source interne en carbone, permet une dénitrification en étapes au cours du traitement et minimise l'ajout d'acétate nécessaire pour dénitrifier complétement l'effluent.
- La co-précipitation (ajout de FeCl₃) permet un enlèvement supplémentaire du phosphore, tout en maintenant des enlèvements en DCO, NTK et ammoniaque efficaces et une qualité constante de l'effluent.

Cependant, la configuration du RBS retenue par les simulations pourrait être améliorée afin de minimiser l'ajout d'acétate et de coagulant (FeCl₃). Donc, les aspects que devraient couvrir les études ultérieures à cette thèse seraient :

- Dans un premier temps, d'optimiser, par le biais du modèle ASM2d que nous avons calibré, la configuration du RBS, en suivant l'exemple des deux cycles évoqués dans le chapitre IV (cycles N6d et G).
- Puis, de tester en laboratoire la (ou les) nouvelle(s) configuration(s) de traitement, pour confirmer les prédictions du modèle calibré.
- Et finalement, de mener une étude à échelle réelle pour éprouver le modèle et le traitement sélectionné.

Tableau 1

Résumé des résultats obtenus par simulations et par experimentations à l'effluent.

			9	co		NTK			P	
			ă	CO _{sol}		NH4	NO ₃	0	-PO4	Article
•		-	%	mg/L	%	mg N/L	mg N/L	%	mg P/L	
	DN	Cimilational	8	220	100	0.9	50	36	29	Filali-Meknassi et al 2003a
z-5	DN+Acétate ²		87	276	100	0.004	46	46	24	
	DN optimum	Cimulations ³	87	200	100	0.7	34	١		
	DN + Acétate optimum	DIIIIulauoiis	ı	1	1	1	8	T	1	Filali-Meknassi et al 2003h
z J	DN	T	86	220	100	0.5	34	79	- 10	I liait-itterations of all, 20000
	DN + Acétate	Experimentations	88	178	98	2.0	0	71	13	
	Sans Fecl ₃	Cimilations ⁴	87	200	100	0.5	32	73	12.3	
	Avec FeCl ₃		91	195	100	0.2	44	98	0.8	Eilali-Meknassi et al 2003c
	Sans Fecl ₃	T	86	220	100	0.5	34	79	10	I main-intermentation of an; 20020
	Avec FeCl ₃	Experimentations	86	210	100	0.5	41	66	0.4	

DN : Procédés utilisant la dénitrification/nitrification

¹ Modèle ASM2d non calibré

219

² Ajout de 700 mg acétate-DCO
³ Modèle ASM2d calibré pour la DCO et l'azote
4 Modèle ASM2d calibré pour la DCO, l'azote et le phosphore

CHAPITRE VI : SYNTHÈSE

Tableau 2	Constantes	cinéti	ques calibrée	s comparé	es au valeurs t	ypiques du n	nodèle ASM2d	et à celles proposées
	par d'autre	s aute	urs.					
				Constante	es cinétiques	•		
Type d'eau usée	Q	ganisn	nes autotroph	cs	Hydrolyse	Organismes phos	accumulant le phore	Référence
	^д алт (i ⁻¹)	bAUT (j ⁻¹)	K ₀₂ (mg O ₂ /L)	K _{NH4} (mg N/L)		μ _{ΡΑΟ} (j ⁻¹)	^{bрдо} (j ⁻¹)	
Valeurs par défaut-ASM2d	1.0	0.15	0.5	1.0	3.0	1.0	0.20	Henze et al., 2000
	0.40	0.20	0.01	0.20				Filali-Meknassi et al., 2003b
Aomora	0:40	0.20	0.01	0,20	144 2 H		0.10	Filali-Meknassi et al., 2003c
	0.738		•	•		8	8	Mino et al., 1997
Domestiques	1.0	0.10	1	8	2.0	1		Gujer and Henze, 1991
	1	1	8	•	1.10	1		Cokgör, 1997*
	0.50	0.10	0.40	T	1	8	•	Oles and Wilderer, 1991
Municipales	0.60	0.02	B	1.20	8	١	0.01	Mikosz et al., 2001
	1	1	6	1	•	e	•	Brdjanovic et al., 2000
	0.34-0.80	8	0.40	5	1.0-3.0	1	•	Hulsbeek et al., 2002
Transformation		•	4		1.50	B		Görgün et al., 1995
des viandes		1	1	1	1.40	•		Cokgör, 1997*
			-					
* Cité nar Orhon	1998							

* Cité par Orhon, 1998. - Valeur par défaut.

Références

- ALLEMAN J.E. et IRVINE R.L., 1980. Storage-inclued denitrification using sequencing batch reactor operation. Wat. Res. 30 : 1483-1488.
- ALMEIDA J.S., REIS M.A.M. et CARRONDO M.J.T., 1995. Competition between nitrate and nitrite reduction in denitrification by Pseudomonas fluorescens. Biotechnol. Bioeng. 46: 476-484.
- ANDREOTTOLA G., BORTONE G. et TILCHE A., 1997. Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. Wat. Sci. Technol. 35 (1): 113-120.
- ANDREOTTOLA G., FOLADORI P. et RAGAZZI M., 2001. On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. Wat. Sci. Technol. 43 (3) : 93-100.
- ANON, 1987. Nutrients in Australian Waters. Report No. 19, Aust. Environ. Council, Commonwealth of Aust., Canberra, p. 102.
- APHA, AWWA et WEF, 1992. Standards methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 18th edition, Washington, D.C.
- ARORA M.L., BARTH E.F. et UMHRES M.B., 1985. Technology evaluation of sequencing batch reactors. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 57 (8): 867-875.
- ARVIN E., 1983. Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation A review. Wat. Sci. Technol. 15 (3-4) : 43.63.
- ARVIN E., 1985. Phosphorus precipitation by biological phosphorus removal gas. Und Wasserfach Wasser-Abwasser 126 (5): 250-256.
- ARVIN E. et KRISTENSEN G.H., 1985. Exchange of organics, phosphate and cations between sludge and water in biological phosphorus and nitrogen removal processes. Wat. Sci. Technol. 17 (11-12) : 147-162.
- BAETENS D., van ROLLEGHEM P.A., van LOOSDRECHT M.C.M. et HOSTEN L.H., 1999. Temperature effects in bio-P removal. Wat. Sci. Technol. 39 (1) : 215-225.
- BAETENS D., 2001. Enhanced biological phosphorus removal: modeling and experimental design. Thesis for the degree of Doctor. Faculty Landbouwkungige-Sweden.
- BANIN A., 1986. Global budget of N2O: the role of soils and their change. Sci. Total Environ. 55: 27-38.
- BARKER P.S. et DOLD P.L., 1995. COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems. Wat. Res. 29 (2): 633-643.

RÉFÉRENCE

BARNARD J.L., 1974a. Cut P and N without chemicals. Wat. Wastes Eng. 11 (1): 33-36.

BARNARD J.L., 1974b. Cut P and N without chemicals. Wat. Wastes Eng. 11 (2): 41-44.

- BARNARD J.L., 1976. Nutrient removal in biological systems. Wat. Pollut. Control. 74 : 143-154.
- BARNARD J.L., STEVENS G.M. et LESLIE P.J., 1985. Design strategies for nutrient removal plant. Wat. Sci. Technol. 17 : 233-242.
- BECCARI M., CARRIERI C., MISITI A. et RAMADORI R., 1984. Design of single sludge systems for the treatment of wastewaters with high ammonia content. Trib. Cebedeau 37 (491): 387-394.
- BÉLANGER D., BERGEVIN P., LAPERRIÈRE J. et ZALOUM R., 1986. Conception, contrôle et efficacité d'un réacteur biologique séquentiel pour l'épuration des eaux usées d'un abattoir. Sci. et Tech. de l'eau 19 : 142-156.
- BELINE F., MARTINEZ J., CHADWICK D., GUIZIOU F. et COSTE C.M., 1999. Factors affecting nitrogen transformations and related nitrous oxide emissions from aerobically treated piggery slurry. J. Agr. Eng. Res. 73 : 235-243.
- BITTON G., 1994. Wastewater Microbiology Wastewater Microbiology. Wiley, John and Sons, Inc. N.Y., 488 pages.
- BLACK M.G., BROWN J.M. et KAYE E., 1974. Operational experiences with an abattoir waste digestion plant at Leeds. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 73 : 532-537.
- BLANC F.C., O'SHAUGHNESSY J.C. et CORR S.H., 1984. Treatment of beef slaughtering and processing wastewaters using rotating biological contactors. Proc 38th Purdue Industrial Waste Conf., Butterworths, Boston, pp. 133-140.
- BOISSON C., 2000. Enlèvement des nutriments d'un effluent agro-alimentaire par procédé combiné biologique-chimique. Mémoire de maîtrise. École polytechnique de Montréal, Canada.
- BOND P.L., KELLER J. et BLACKALL L.L., 1999. Anaerobic phosphate release from activated sludge with enhanced biological phosphorus removal. A possible mechanism of intracellular pH control. Biotechnol. Bioeng. 63 (5): 507-515.
- BORJA R., DURAN M.M. et MARTIN A., 1993. Influence of the support on the kinetics of anaerobic purification of slaughterhouse wastewater. Biores. Technol. 44 : 57-60.
- BORTONE G., GEMELLI S., RAMBALDI A. et TILCHE A., 1992. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in sequencing batch reactors treating piggery wastewater. Wat. Sci. Technol. 26 (5-6) : 977-985.

RÉFÉRENCE

- BOWKER R.P.G. et STENSEL H.D., 1990. Phosphorus removal from wastewater. Noyes data corporation. Park ridge, New Jersey, U.S.A.
- BRATTEBØ H. et ØDEGAARD H., 1986. Phosphorus removal by granular activated alumina. Wat. Res. 20 (8) : 977-986.
- BRDJANOVIC D., van LOOSDRECHT M.C.C., HOOIJMANS C.M., ALAERTS G.J. et HEIJNEN J.J., 1997. Temperature effects on physiology of biological phosphorus removal. J. Environ. Eng. 123 (2) : 146-152.
- BRDJANOVIC D., LOGEMANN S., van LOOSDRECHT M.C.C., HOOIJMANS C.M., ALAERTS G.J. et HEIJNEN J.J., 1998. Influence of temperature on biological phosphorus removal: process and molecular ecological studies. Wat. Res. 32 (4): 1035-1048.
- BRDJANOVIC D., SLAME A., van LOOSDRECHT M.C.M., HOOIJMANS C.M., ALAERTS G.J. et HEIJNEN J.J., 1998. Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater. Wat. Res. 32 : 200-208.
- BRDJANOVIC D., van LOOSDRECHT M.C.M., VERSTEEG P., HOOIJMANS C.M., ALAERTS G.J. et HEIJNEN J.J., 2000. Modelling COD, N and P removal in a full-scale WWTP Haarlem Waarderpolder. Wat. Res. 34 (3): 846-858.
- BREMMELL K.E., JAMESON G.J. et FARRUGIA T.R., 1994. Agglomeration of fats and proteins. Chem. Eng. Aust. 19: 23-26.
- BRIGGS T.A., 1996. Dynamic modeling of chemical phosphorus removal in the activated sludge process. M. Eng. Thesis, Dept. of Civil Eng., McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada.
- BULL M.A., STERRITT R.M. and LESTER J.N., 1982. The treatment of wastewaters from the meat industry: A review. Environ. Technol. Letters 3: 117-126.
- CAMIN K.Q., 1970. Cost of waste treatment in the meat packing industry. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference, Ann Arbor, MI, pp. 193-202.
- CAMPOS J.R., FORESTI E. et CAMACHO R.D.P., 1986. Anaerobic treatment in the food processing industry: Two case studies. Wat. Sci. Technol. 18: 87-97.
- CARUCCI A., RAMADORI R., ROSSETI S. et TOMEI M. C., 1996. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems. Wat. Res. 30 (1): 51-56.
- CARUCCI A., ROLLE E. et SMURRA P., 1998. Management optimisation of a large wastewater treatment plant. 39 (4): 129-136. Sponsored by International Association on Water Quality [IAWQ]. Amsterdam, Netherlands.

- CASABIANCA-CHASSANY M.L., BOONNE C. et BASSERES A., 1992. *Eichhornia* crassipes systems on three ammonium-containing industrial effluent (pectin, carcass treatment wastes and manure): production and purification. Biores. Technol. 42 : 95-101.
- CHANG C.H. et HAO O.J., 1996. Sequencing batch reactor systems for nutrient removal: ORP and pH profiles. J. Chem. Tech. Biotech. 67 : 27-38.
- CHARPENTIER J., FLORENTZ M. et DAVID G., 1987. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energy savings in the low load activated sludge process. Wat. Sci. Technol. 19 (Aug.): 645.
- CHARPENTIER J., GODART H., MARTIN G. et MOGNO Y., 1989. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and C, N, and P removal: experimental basis and various full-scale examples. Wat. Sci. Technol. 21: 1209-1218.
- CHRISTENSSON M., LIE E. and WELANDER T., 1994. A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. Wat. Sci. Technol. 30: 83-90.
- COMEAU Y., OLDHAM W.K. et HALL K.J., 1987a. Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of wastewater. Adv. in Water Pollution Control, IAWPRC Int. Conf in Rome on Biological Phosphate Removal from Wastewater, R. Ramadori (éd.), Sept., pp. 39-56.
- COMEAU Y., 1990. La déphosphatation biologique Procédés et conception. Sci. Tech. Eau 23 (2) : 199-216.
- CONVERTI A., ROVATTI M. et BORGHI M. DEL, 1995. Biological removal of phosphorus from wastewaters by alternating aerobic and anaerobic conditions. Wat. Res. 29 (1) : 263-269.
- COOPER R.N. et RUSSELL J.M., 1988. Effluent treatment in the New Zealand export meat industry. Technical report 854, MIRINZ, Hamilton, New Zealand.
- D'ELIA M. et ISOLATI A., 1992. Observed synergistic effects of aluminium and iron salts in nutrients removal. Dans : Klute R. et Hahn HH. (eds.) Proc. 5th Gothenburg Symp., Chemical Water and Waste-Water Treatment II, September 28-30, 1992, Nice, France. Springer-Verlag, New York, pp. 389-400.
- DAGUE R.R., URELL R.F. et KRIEGER E.R., 1990. Treatment of pork processing wastewater in a covered anaerobic lagoon with gas recovery. Proc. of the 44th Industrial Waste Conference, Ann Arbor, MI, pp. 815-823.
- DANIELS S.L., 1973. Instrumentation and automatic control of phosphorus removal processes. Removal design seminar Conf. Proc. No1, May 28-29, Environ. Protection Service, Environ. Canada Ottawa Ont.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2000a. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 1: literature review. Wat. SA 26 (4): 439-452.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2000c. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 3: Experimental periods using alum. Wat. SA 26 (4): 467-484.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2000d. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 4: Experimental periods using ferric chloride. Wat. SA 26 (4): 485-504.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2001a. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 5: Experimental periods using a ferrous-ferric chloride blend. Wat. SA 27 (2): 117-134.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2001b. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 6: Modeling of simultaneous chemical-biological P removal-review of existing models. Wat. SA 27 (2): 135-150.
- de HAAS D.W., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2001c. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 7: Application of the IAWQ model. Wat. SA 27 (2): 151-168.
- de la MENARDIERE M., CHARPENTIER J., VACHON A. et MARTIN G., 1991. ORP as a control parameter in a single sludge biological nitrogen and phosphorus removal activated sludge system. Wat. SA 17 (2): 123-130.
- DÉCRÉON A. et BERGEVIN P., 1997. Situation actuelle des performances des réacteurs biologiques séquentiels installés dans l'industrie agro-alimentaire. Vision Science, Services de l'assainissement des eaux, Direction des politiques du secteur industriel, Spring edition, Quebec, Canada.
- DEFOUR D., DERYCKE D., LIESSENS J. et PIPYN P., 1994. Field experience with different systems for biomass accumulation in anaerobic reactor technology. Wat. Sci. Technol. 30:181-191.
- DOLD P.L., EKAMA G.A. et MARAIS G.V., 1980. A general model for the activated sludge process. Progress Wat. Technol. 12 (6) : 47-77.
- DOYLE J., WATTS S., SOLLEY D. et KELLER J., 2001. Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 315-322.

- EBERHARDT W.A. et NESBITT J.B., 1968. Chemical precipitation of phosphorus in a high rate activated sludge system. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 40 (7) : 1239-1968.
- EDGERTON B.D., MCNEVIN D., WONG C.H., MENOUD P., BARFORD J.P. et MITCHELL C.A., 2000. Strategies for dealing with piggery effluent in Australia: the sequencing batch reactor as a solution. Wat. Sci. Technol. 41 (1): 123-126.
- EKAMA G.A., DOLD P.L. et MARAIS G.v.R., 1986. Pocedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. Wat. Sci. Technol. 18 (6): 91-114.
- FANG H.H.P., YEONG C.L.Y., BOOK K.M. et CHIU C.M., 1993. Removal of COD and nitrogen in wastewater using sequencing batch reactor with fibrous packing. Wat. Sci. Technol. 28 (7): 125-131.
- FARRIMOND M. et UPTON J., 1993. A strategy to meet the nutrient (N&P) standards of the urban wastewater directive. Wat. Sci. Technol. 27 (5-6) : 297-306.
- FERGUSON J.F., JENKINS D. et EASTMAN J., 1973. Calcium phosphate precipitation at slight alkaline pH values. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 45 (4): 620-631.
- FERGUSON J.F. et KING T., 1977. A model for aluminum phosphate precipitation. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 49 : 646-658.
- FESTINO C. et AUBART C.H., 1986. Épuration d'effluents liquides et valorisation énergétique de déchets solides d'abattoir par voie anaérobie. Entropie 130-131 : 57-67.
- FILALI-MEKNASSI Y., TYAGI R.D. et COMEAU Y., 2001. Simulation des eaux usées d'abattoirs en RBS en utilisant le modèle ASM2d. 17th Conference of the Canadian Association on Water Quality. 2001.
- FILALI-MEKNASSI Y. et TYAGI R.D., 2002. Recent advances in the removal of CNP in activated sludge process: an overview. Res. Adv. Wat. Res. 2 : 45-63.
- FILALI-MEKNASSI Y., AURIOL M., TYAGI R.D., et SURAMPALLI R.Y., 2003a. Treatment of slaughter house wastewater in a Sequencing Batch Reactor: Simulation vs Experimental studies. Accepté pour publication à Env. Tech.
- FILALI-MEKNASSI Y., AURIOI M., TYAGI R.D., COMEAU Y. et SURAMPALLI R.Y., 2003b. Approach for novel control strategy for simultaneous nitrification/denitrification of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor: ASM2d modeling and verification. Soumis à Env. Tech.
- FILALI-MEKNASSI Y., AURIOL M., TYAGI R.D., COMEAU Y. et SURAMPALLI R.Y., 2003c. Phosphorus co-precipitation in biological treatment of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor. Soumis à Process Biochem.

- FILIPE C.D.M. et DAIGGER G.T., 1998. Development of a revised metabolic model for the growth of phosphorus-accumulating organisms. Wat. Environ. Res. 70(1): 67-79.
- FLEIT E., 1995. Intracellular pH regulation in biological excess phosphorus removal systems. Wat. Sci. Technol. 29 (7) : 1787-1792.
- FLORENTZ M., HASCOET M.C. et BOURDON F., 1987. Biological phosphorus removal at an experimental full-scale plant in France. Can. J. Civil Eng. 14 (2) : 278-283.
- FOLGAR L. et BRISKI F., 2002. Wastewater denitrification process the influence of methanol and kinetic analysis. Process Biochem (soumis).
- FROSE G. et KAYSER R., 1985. Effective treatment of wastewater from rendering plants. Proc. 40th Purdue Ind. Waste Conf. Butterworths, Boston, pp. 69-77.
- FUHS G.W. et CHEN M., 1975. Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. Microb. Ecol. 2 (2) : 119-138.
- GALARNEAU E. et GEHR R., 1997. Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms. Wat. Res. 31 (2) : 328-338.
- GATES D., LUEDECKE C., HERMANOWICZ S.W. et JENKINS D., 1990. Mechanisms of phosphorus removal in activated sludge with Al(III) and Fe (III). Présenté à la conférence nationale ASCE 1990 sur le génie environnemental. Arlington, VA.
- GÖRGÜN E., ÇOKGÖR E.U., ORHON D., GERMIRLI F. et ARTAN N., 1995. Modelling biological treatability for meat processing effluent. Wat. Sci. Technol. 32 (12): 43-52.
- GREEN T., SHELL G. et WITMAYER G., 1981. Case history of nitrification of a renderingmeat packing wastewater. Proc.35th Purdue Industrial Waste Conf. Ann Arbor, MI, pp. 653-64.
- GUJER W. et HENZE M., 1991. Activated sludge modelling and simulation. Wat. Sci. Technol. 23: 1011-1023.
- GUJER W., HENZE M., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. et MARAIS G. van R., 1995. The activated sludge model no.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 1-11
- GUJER W., HENZE M., MINO T. et van LOOSDRECHT M., 1999. Activated sludge model no. 3. Wat. Sci. Technol. 39 (1) : 183-193.
- HAMMER M.J. et JACOBSON C.D., 1970. Anaerobic lagoon treatment of packing house wastewater. Proc. of the 2nd International Symp. for Waste Treatment Lagoons, 347-354. Kansas City, MO.

- HAYAKAWA N., INAMI S., KUSUNOKI T., TSUJI J. et HAMAMOTO Y., 1982. Wastewater treatment by a sequencing batch reactor activated sludge process with continuous inflow-A full scale plant study. Yosuito Haisui (24) : 24-38.
- HELMER C. et KUNST S., 1998. Low temperature effects on phosphorus release and uptake by microorganisms in EBPR plants. Wat. Sci. Technol. 37 (4-5) : 531-539.
- HELYAR K.R., MUNNS D.N. et BURAN R.G., 1976. Adsorption of phosphate by gibbsite. J. Soil Sci. 27 : 307-314.
- HENZE M., GRADY C.P.L. Jr, GUJER W., MARAIS G.v.R. et MATSUO T., 1987. Activated sludge model No 1, ASM1. IWA Publishing, London.
- HENZE M., 1989. The influence of raw wastewater biomass on activated sludge oxygen respiration rates and denitrification rates. Wat. Sci. Technol. 21(6-7): 603-607.
- HENZE M. et HARREMOES P., 1990. Chemical-biological nutrient removal-The HYPRO concept. Proceedings from 4th Gothenburg Symposium, Madrid. pp. 499-510. In: Chemical water and wastewater treatment.
- HENZE M., 1991. Biological phosphorus removal from wastewater: Processes and technology. Wat. Sci. Technol. 23 : 669-679.
- HENZE M. et HARREMOES P., 1992. Characterisation of wastewater: the effect of chemical precipitation on the wastewater composition and its consequences for biological denitrification. Chemical water and wastewater treatment 2: proceedings of the 5th Gothenburg Symposium, September 28-30, 1992, Nice, France.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C. et MARAIS G.v.R., 1995. Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model No.2: biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 31 (2): 13-23.
- HENZE M., 1996. Biological phosphorus removal from wastewater: processes and technology. Wat. Qual. Int. (July-Agust): 32-36.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C., MARAIS G.v.R. et Van LOOSDRECHT M.C.M., 1999. Activated sludge model no.2d, ASM2d. Wat. Sci. Technol. 39 (1): 165-182.
- HENZE M., GUJER W., MINO T. et LOOSDRECHT M.C.M., 2000. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Scientific and Technical Report, No.9, IWA Publishing, London.
- HOEPKER E.C. et SCHROEDER E.D., 1979. The effect of loading rate on batch-activated sludge effluent quality. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. (51): 264-273.
- HOPWOOD D., 1977. Effluent treatment in meat and poultry processing industries. Proc. Biochem. 12 (8) : 5-8, 44, 46.

- HU Z-R., WENTZEL M.C. et EKAMA G.A., 2000. External nitrification in biological nutrient removal activated sludge systems. Wat. SA 26 (2): 225-238.
- HUANG H.K. et TSENG S.K., 2001. Nitrate reduction by *Citrobacter diversus* under aerobic environment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 55 : 90-94.
- HULSBEEK J.J.W., KRUIT J., ROELEVELD P.J. et van LOOSDRECHT M.C.M., 2002. A partical protocol for dynamic modelling of activated sludge systems. Wat. Sci. Technol. 45 (6): 127-136.
- HULTMAN B., LIND J.E., REINIUS L.G., EKLUND L., ENGBERG H., LILJA S. et NORDSTROM B., 1985. Modified operational modes at Swedish municipal wastewtaer treatment plants. Wat. Sci. Tehcnol. 16: 621-634.
- IRVINE R.L., 1979. Sequencing batch biological reactors-an overview. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 51 (2): 235-243.
- IRVINE R.L., FOX T.P. et RICHTER R.O., 1977. Investigation of fill and batch periods of sequencing batch biological reactors. Wat. Res. 11: 713-717.
- ISAACS S.H. et HENZE M., 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. Wat. Res. 29 (1): 77-89.
- ISAACS S.H., HENZE M., SOEBERG H. et KUEMMEL M., 1994. External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient. Wat. Res. 28 (3): 511-520.
- IWA Task Group on Matematical Modelling For Design and Operation Of biological Wastewater Treatment, 2000. Scientific and Technical Report No9. TJ International Ltd, Padstow, Cornwall, UK.
- JENKINS C.J. et MAVINIC D.S., 1989. Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge: part II-Supernatant characteristics, ORP monitoring results and overall rating system Environ. Technol. Letters, 10 (4): 371-384.
- JENKINS D., FERGUSON J.F. et MENAR A.B., 1971. Review paper: Chemical processes for phosphate removal. Wat. Res. 5: 369-389.
- JOHNS M.R., 1995. Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: A review. Bioresour. Technol. 54 : 203-216.
- JONES M. et STEPHENSON T., 1996. The effects of temperature on enhanced biological phosphate removal. Environ. Technol. 17 (9) : 965-976.
- KARPATI A. et SZABO L., 1984. Suitable pretreatment of sewage resulting in pollution drop in meat processing. Food Industries and the Environment Int. Symp., Budapest, Hungary, ed. J. Hollo. Elsevier, Amsterdam, pp. 367-79.

- KASZAS R., HARRIES R.C. et SHANNON E.E., 1992. Lime treatment and ammonia volatilization for industrial wastewaters. Proc. 46th Purdue Industrial Waste Conf., Lewis. Chelsea. MI, pp. 511-519.
- KAVANAUGH M.C., KREJCI V., WEBER T., EUGSTER J. et ROBERTS P.V., 1978. Phosphorus removal by post-precipitation with Fe (III). J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 50: 216-233.
- KIM C.W., CHOI M.W., HA J.Y., LEE H.G. et PARK T.J., 2000. Optimization of operating mode for sequencing batch reactor (SBR) treating piggery wastewater with high nitrogen. 2nd Int. Symp. on SBR Technology IWA, 10-12, July, Narbonne, France.
- KNOWLES R., 1982. Denitrification. Microbiol. Rev. 46: 43-70.
- KOSTYSHYN C.R., BONKOSKI W.A. et SOINTIO J.E., 1988. Anaerobic treatment of a beef processing plant wastewater: a case history. Proc. of the 42nd Industrial Waste Conference, Ann Arbor, MI, pp. 673-692.
- KRISTENSEN G.H., JØRGENSEN P.E. et HENZE M., 1992. Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR. Wat. Sci. Technol. 25 (6): 43-57.
- KUO S. et LOTSE E.G., 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. J. Soil Sci. 116 (6) : 400-406.
- KY R.C., COMEAU Y., PERRIER M. et TAKACS I., 2000. Modelling of the biological phosphorus removal from a cheese factory effluent by an SBR. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 257–264.
- KYLE J.H., POSNER A.M. et QUIRK J.P., 1975. Kinetics of isotopic exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. J. Soil Sci. 26 (1) : 32-43.
- LAVOISIER A., 1789. Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes, 2 vols. Paris: Chez Cuchet.
- LECKEI J. et STUMM W., 1970. Phosphate precipitation. Water Quality Improvement by Physical and Chemical processes. Edited by E.F. Gloyna and W.W. Eckenfelder Jr., Univ. of Texas Press, Austin, Texas, p. 237.
- LEE Y.W. et DAHEB M.F., 1988. Kinetics of low solids bio-denitrification of water supplies. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 60: 1857-1861.
- LEFS E.J., NOBLE B., HEWITT R. et PARSONS S.A., 2001. The impact of residual coagulation downstream treatment processes. Environ. Technol. 22 : 113-122.
- LESOUEF A., PAYRAUDEAU M., ROGALLA F. et KLEIBER B., 1992. Optimizing nitrogen removal reactor configuration of the IAWPRC activated sludge model. Wat. Sci. Technol. 25 (6): 105-123.

- LEVENSPIEL O., 1972. Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons, New York, New York.
- LEVINE J.S., 1984. Water and the photochemistry of the troposphere. Satellite sensing of a cloudy atmosphere: observing the third planet, A.Handerson-Sellers (E.d). Tyler&Francis, Ltd., London.
- LI C.T., SHIEH W.K., WU C.S et HUANG J.S., 1987. Treatment of slaughterhouse wastewater using fluidized bed biofilm reactors. Wat. Sci. Technol. 19 (1/2) : 1-10.
- LIN S.S. et CARLSON D.A., 1975. Phosphorus removal by the addition of aluminum (III) to the activated sludge process. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 47 (7) : 1978-1986.
- LIU W.-T., MINO T., MATSUO T. et NAKAMURA K., 1996a. Biological phosphorus removal processes effect of pH on anaerobic substrate metabolism. Wat. Sci. Technol. 34 (1-2) : 25-32.
- LO C.K., YU C.W., TAM N.F.Y et TRAYNOR S., 1994. Enhanced nutrient removal by oxidationreduction potential (ORP) controlled aeration in a laboratory scale extended aeration treatment system. Wat. Res. 28 (10): 2087.
- LO K.V. et LIAO P.H., 1993. Treatment of hatchery wastewater by a sequencing batch reactor process. Aquacult. Eng. 12: 191-202.
- LOEWENTHAL R.E., WIECHERS H.N.S. et MARAIS G.V.R. (1986). Softening and stabilization of Municipal waters. Water Research Commission, Pretoria.
- LOTTER L.H. et MURPHY M., 1988. Microscopic evaluation of carbon and phosphorus accumulation in nutrient removal activated sludge plants. Wat. Sci. Technol. 20 (4/5): 34-49.
- LOTTER L.H., 1991. Combined chemical and biological removal of phosphate in activated sludge plants. Wat. Sci. Technol. 23 : 611-621.
- LUEDECKE C., HERMANOWICZ S.W. et JENKINS D., 1989 Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification. Wat. Sci.Technol. 21: 325-337.
- MAMAIS D. et JENKINS D., 1992. The effects of MCRT and temperature on enhanced biological phosphorus removal. Environ. Eng. 26 (5-6): 955-965.
- MANNING J.F. et IRVINE R.L., 1985. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 57 (1): 87-94.
- MARKLUND, 1994 Biological phosphorus removal at temperature from 3-10°C- a full-scale study of a sequencing batch reactor unit. Can. J. Civ. Eng. 21 : 81-88.

- MARSDEN M.G. et MARAIS G.v.R, 1976. The role of primary anoxic reactor in denitrification and biological phosphorus removal. University of Cape Town department of civil engineering research report No 19.
- MARTIENSSEN M. et SCHÔPS R., 1999. Population dynamics of denitrifying bacteria in a model biocommunity. Wat. Res. 33 (3): 639-646.
- MASSÉ D.I., 1995. Psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in intermittently fed sequencing batch reactors. Ph.D. thesis. Ottawa, ON: University of Ottawa.
- MASSÉ D.I., PATNI N.K., DROSTE R.L. et KENNEDY K.J., 1996. Operation strategies for psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors. Can. J. Civil Eng. 23 : 1285-1294.
- MASSÉ D.I. et DROSTE R.L., 1997. Microbial interaction during anaerobic treatment of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. Can. Agr. Eng. 39 : 35-41.
- MASSÉ D.I., DROSTE R.L., KENNEDY K.J., PATNI N.K. et MUNROE J.A., 1997. Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor. Can. Agr. Eng. 39 : 25-33.
- MASSÉ D.I. et CROTEAU F., 1998. La digestion anaérobie psychrophile du lisier de porc à l'intérieur de bioréacteurs à opérations séquentielles. Rapport final présenté à la Fédération des producteurs de porcs du Québec. Lennoxville, QC: Agriculture and Agri-Food Canada.
- MASSÉ D.I. et MASSE L., 2000. Characterization of wastewater from hog slaughterhouses in Eastern Canada and evaluation of their in-plant wastewater treatment systems. Can. Agr. Eng. 42 (3): 139-146.
- MAURER M. et BOLLER M., 1999. Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 39 (1): 147-163.
- MAURER M., ABRAMOVICH D., SIEGRIST H. et GUJER W., 1999. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment. Wat. Res. 33 (2) : 484-493.
- McCLINTOCK S.A., RANDALL C.W. et PATTARKINE V.M., 1993. Effects of temperature and mean cell residence time on biological nutrient removal processes. Wat. Environ. Res. 65 (2): 110-118.
- McMAHON K.D., DOJKA M.A., PACE N.R. et KEASLING J.D., 1999. Microbial community structure of laboratory activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal. Compte-rendu des résumés d'affiches, affiche Q-280. American Society for Microbiology 99th General Meeting, Chicago, IL. 2 juin, p. 587.
- MEGANCK M.T.J. et FAUP G.M., 1988. Enhanced biological phosphorus removal from waste waters. In Biotreatment Systems. Volume III, chapter 4. D. L. Wise (ed.). CRC Press, Fl.

- MEINHOLD J., ARNOLD E. et ISAACS S., 1999. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge. Wat. Res. 33 (8) : 1871-1883.
- MERRILL D.T. et JORDEN R.M., 1975. Lime-induced reactions in municipal wastewaters. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 47 (12) : 2783-2808.
- METCALF et EDDY INC., 1991. Wastewater Engineering: Treatment, disposal, reuse. McGraw-Hill Book Comp., NY.
- METZNER G. et TEMPER U., 1990. Operation and optimization of a full-scale fixed-bed reactor for anaerobic digestion of animal rendering wastewater. Wat. Sci. Technol. 22: 373-384.
- MIKOSZ J., PLAZA E. et KURBIEL J., 2001. Use of computer simulation for cycle length adjustement in sequencing batch reactor. Wat. Sci. Technol. 43 (3): 61-68.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE, 1996. Cahier technique de conception pour les réacteurs biologiques séquentiels industrie agro-alimentaire. Service de l'assainissement des eaux, Direction des politiques du secteur industriel, Gouvernement du Québec.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE, 1999a. Guide technique sectoriel : industrie de transformation de l'abattage animal. Service de l'assainissement des eaux, Direction des politiques du secteur industriel, Gouvernement du Québec.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE, 1999b. 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec, Gouvernement du Québec.
- MINO T., SATOH H. et MATSUO T., 1994. Metabolisms of different bacterial populations in enhanced biological phosphate removal process. Wat. Sci. Technol. 29 (7) : 67-70.
- MINO T., San PEDRO D.C., YAMAMOTO S. et MATSUO T., 1997. Application of the IAWQ activated sludge model to nutrient removal process. Wat. Sci. Technol. 35 (8): 111-118.
- MINO T., van LOOSDRECHT M.C.M. et HEIJNEN J.J., 1998. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. Wat. Res. 32 (11) : 3193-3207.
- MOODIE S.P. et GREENFIELD P.F., 1978. Treatment of slaughterhouse effluent by trickling filtration. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 50 : 2741-2751.
- MUNCH E., LANT P. et KELLER J., 1996. Simultaneous nitrification and denitrification in bench scale sequencing batch reactors. Wat. Res. 30 (2): 277-284.
- NARASIAH K.S., MORASSE C. et LEMAY J., 1991. Nutrient removal from aerated lagoons using alum and ferric chloride-a case study. Wat. Sci. Technol. 23 : 1563-1572.

- NYBERG U., ASPEGREN H., ANDERSSON B., JANSEN J. la C. et VILLADSEN I.S., 1992. Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. Wat. Sci. Technol. 26 (5-6): 1077-1086.
- OKADA M. et SUDO R., 1986. Performance of sequencing batch reactor activated sludge processes for simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and BOD as applied to small community sewage treatment. Wat. Sci. Technol. 18 : 363-370.
- OKADA M., LIN C. K., KATAYAMA Y. et MURAKAMI A., 1992. Stability of phosphorus removal and population of bio-P bacteria under short term disturbances in sequencing batch reactor activated sludge process. Wat. Sci. Technol. 26 (3/4): 483-491.
- OLES J. et WILDERER P.A., 1991. Computer aided design of sequencing batch reactors based on the IAWPRC activated sludge model. Wat. Sci. Technol. 23: 1087-1095.
- ORHON D., 1998. Evaluation of industrial biological treatment design on the basis of process modelling. Wat. Sci. Technol. 38 (4-5): 1-8.
- OSBORN D.W., LÖTTER L.H., PITMAN A.R. et NICHOLLS H.A., 1986. Enhancement of biological phosphate removal by altering process feed composition. Report to the Water Research Commission, SA, WRC 137/1/86.
- PAEPCKE B.H., 1983. Performance and operational aspects of biological phosphate removal plants in South Africa. Wat. Sci. Technol. 15 (3/4) : 219-232.
- PEDDIE C.C., KOCH F.A., JENKINS C.J. et MAVINIC D.S., 1988. ORP as a tool for monitoring and control of SBR systems for aerobic sludge digestion. Proc., Joint ASCE/CSCE Envir. Eng. Conf., CSCE, Vancouver, B.C., Canada: 171-178.
- PEDDIE C.C., MAVINIC D.S. et JENKINS C.J., 1990. Use of ORP fir monitoring and control of aerobic sludge digestion. J. Envir. Eng., ASCE, 116 (3): 461-471.
- PETERSEN E.E., 1965. Chemical Reaction Analysis, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- PEYTON B.M., MORMILE M.R. et PETERSEN J.N., 2001. Nitrate reduction with *Halomonas* Campisalis: kinetics of denitrification at pH 9 and 12.5% NaCl. Wat. Res. 35 : 4237-4242.
- PITMAN A.R., 1984. Chapter 11. Operation of biological nutrient removal plants. Wat. Res. Comm., Issued by: Univ. Cape Town; Johannesburg City Council; Coun Sci. Ind. Res. Nat. Inst. Water Res.; Theory, design and operation of nutrient removal actvated sludge prodesses.- Collaborative document for water research commission. University Cape Town.
- PURTSCHERT I. et GUJER W., 1999. Population dynamics by methanol addition in denitrifying wastewater treatment plants. Wat. Sci. Technol. 39 : 43-50.

- QUINN J.M. et McFARLANE P.N., 1989. Effects of slaughterhouse and dairy factory wastewaters on epilithon: A comparison in laboratory streams. Wat. Res. 23 : 1267-1273.
- RA C.S., LO K.V., SHIN J.S., OH J.S. et HONG B.J., 2000. Biological Nutrient Removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. Wat. Res. 34 (3): 965-973.
- REDDY G.B. et REDDY K.R., 1987. Nitrogen transformations in ponds receiving polluted water from nonpoint sources. J. Env. Qual. 16 (1): 1-5.
- REID CROWTHER et PARTNERS Ltd., 1993. Assessment of research needs for nutrient removal from wastewater. Final Draft Report Water Environment Research Foundation, Project No. 92-WNR-1.
- RIDING J.T. et ELLIOTT W.R, 1979. Activated sludge phosphorus removal mechanisms. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 51 (5) : 1040-1053.
- RIM Y.-T., YANG H.-J., YOON C.-H., KIM Y.-S., SEO J.-B., RYU J.-K. et SHIN E.-B., 1997. A full-scale test of a biological nutrients removal system using the sequencing batch reactor activated sludge process. Wat. Sci. Technol. 35 (1): 241-247.
- ROLLAG D.A. et DORNBUH J.N., 1966. Anaerobic stabilization pond treatment of meat packing wastes. Proc. of the 21st Industrial Waste Conference, Ann Arbor, MI, pp. 768-782.
- ROQUES H., 1979. Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, Volume 1 et 2, Technique et documentation, p.1813.
- RYDEN J.C., McLAUGHLIN J.R. et SYERS J.K., 1977. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. J. Soil Sci. 28 : 72-92.
- SACHON G., 1982. Traitement des eaux résiduaires des abattoirs de bétail. Proc. of the International Symp. on Food Industries and The Environment, Budapest, Hungary, pp. 293-305.
- SACHON G., 1986. Les eaux résiduaires des abattoirs de bétail. Gestion et traitement. Trib. Cebedeau 515 : 27-45.
- SAFLEY L.M. et WESTERMAN P.W., 1988. Biogas production from anaerobic lagoons. Biol. Wastes 23: 181-93.
- SAFLEY L.M. et WESTERMAN P.W., 1992. Performance of a low temperature lagoon digester. Bioresour. Technol. 41 : 167-75.
- SANGODOYIN A.Y. et AGBAWHE O.M., 1992. Environmental study on surface and groundwater pollutants from abattoir effluents. Bioresour. Technol. 41 :193-200.

- SAYED S.K.I., 1987. Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater Using the UASB Process. PhD thesis. Wageningen, The Netherlands: Agricultural University of Wageningen.
- SCHMID L.A. et McKINNEY R.E., 1969. Phosphate removal by a lime-biological treatment scheme. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 41 : 1259-1276.
- SCHMIDTKE N.W., 1980. Sludge generation, handling and disposal at phosphorus control facilities, Chapter 15 in Phosphorus Management Strategies for Lakes, Proc. Conf. held at Rochester. Ann Arbor Sci Publ, Ann Arbor, MI US. pp. 361-390.
- SCHUESSLER R.G., 1971. Phosphorus Removal Controllable Process. Chem. Eng. Prog. Symp. Series, 67, 107, 536.
- SCHULZE-RETTMER R., 1991. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. Wat. Sci. Technol. 23 : 659-667.
- SELL R.L., KRICHTEN D.J., NOICHL O.J. et HARTZOG D.G., 1981. Low temperature biological phosphorus removal. 54th Wat. Pollut. Cont. Fed. Conf. Detroit, USA, p. 1-16.
- SHANNON E.E., 1980. Physical-chemical phosphorus removal processes. Nutrient control technology seminar, Calgary, Alberta, 7-8 February 1980.
- SHAPIRO J., 1967. Induced rapid release and uptake of phosphate by microorganisms. Science 155: 1269.
- SHUVAL H., BERCOVIER H. et FATTAL B., 1984. Risk of legionella infection among irrigation workers exposed to aerosols from water and wastwtaer. Proc. On Future of Water Reuse. Water Reuse Symp. III, San Diego, USA, pp. 1496-504.
- SILVERSTEIN J. et SCHROEDER E.D., 1983. Performance of activated sludge process with nitrification/denitrification. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 55: 377-384.
- SIMPKIN T.J. et BOYLE W.C., 1988. The lack of repression by oxygen of the denitrifying enzymes in activated sludge. Wat. Res. 22 (2): 201-206.
- SINCERO A.P. et SINCERO G.A., 2002. Physiscal-chemical treatment of water and wastewater. IWA Publishing, Washington, DC: 832 p.
- SMOLDERS G.J.F., van DER MEIJ J., van LOOSDRECHT M.C.M. et HEIJNEN J.J., 1994a. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence. Biotechnol. Bioeng. 43 : 461-470.
- SMOLDERS G.J.F., van DER MEIJ J., van LOOSDRECHT M.C.M. et HEIJNEN J.J., 1994b. Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. Biotechnol. Bioeng. 44 : 837-848.

RÉFÉRENCE

SNOEYINK V.L. et JENKINS D., 1980. Wat. Chemistry. John Wiley&Sons, New York.

- SOLLFRANK U., 1988. Bedeutung organischer Fraktionen in kommunalem Abwasser in Hinblick auf die mathematische Modellierung von Belebtschlammsystemen. Dissertation ETH, Zurich, Switzerland.
- SÖZEN S. et ORHON D., 1999. The effect of nitrite correction on the evaluation of the rate of nitrate utilization under anoxic conditions. J. Chem. Technol. Biotechnol. 74: 790-800.
- SPATZIERER G., LUDWIG C. et MATSCHE N., 1986. Biological Phosphorus removal in Combination with simultaneous precipitation. Wat. Sci. Technol. 17:163
- STATISTIQUE CANADA, 2002. Statistiques du bétail. Statistique Canada. Catalogue no 23-603-XIF, deuxième trimestre.
- STEBOR T.W., BERNDT C.L., MARMAN S. et GABRIEL R., 1990. Operating experience: anaerobic treatment at Packerland Packing. Proc. 44th Purdue Ind. Waste Conf., Lewis, Chelsa, MI, pp. 825-834.
- STEINER N. et GEC R., 1992. Plant experience using hydrogen peroxide for enhanced fat flotation and BOD removal. Environ. Prog. 11 : 261-264.
- STERN L.B. and MARAIS G.v.R., 1974. Sewage as electron donor in biological denitrification. University of Cape Town department of civil engineering research report No 7: 1-300.
- SURAMPALLI R.Y., BANERJI S.K., PYCHA C.J. et LOPEZ E.R., 1995. Phosphorus removal in ponds. Wat. Sci. Technol. 31 (12): 331-339.
- SURAMPALLI R.Y., TYAGI R.D., SCHEIBLE O.K. et HEIDMAN J.A., 1997. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresour. Technol. 61 (2): 151-157.
- SURMACZ-GORSKA J., GERNAEY K., DEMUYNCK C., VanROLLEGHEM P. et VERSTRAETE W., 1994. Nitrification process control in activated sludge using oxygen uptake rate measurements. Environ. Technol. 16 : 569-577.
- SUTTON P.M., MURPHY K.L. et JANK B.E., 1977. Nitrification systems with integrated phosphorus precipitation. Conférence du PCAO, Toronto, Ontario, Canada (18 avril 1977).
- TÉTREAULT M. J., BENEDICT A.H., KAEMPFER C. et BARTH E.F., 1986. Biological phosphorus removal: a technology evaluation. J. Wat. Pollut. Cont. Fed. 58: 823-837.
- THOMAS P.R., ALLEN D. et McGREGOR D.L., 1996. Evaluation of combined chemical and biological nutrient removal. Wat. Sci. Technol. 34 (1-2) : 285-292.
- TIMMERMANS P. et van HAUTE A., 1983. Denitrification with methanol. Wat. Res. 17: 1249-1255.

- TOLDRA F., FLORS A., LEQUERICA J.L. et VALLES S., 1987. Fluidised bed anaerobic biodegradation of food industry wastewaters. Biol. Wastes 21 : 55-61.
- TRAVERS S.M. et LOVETT D.A., 1984. Activated sludge treatment of slaughterhouse wastewater II. Influence of dissolved oxygen concentration. Wat. Res. 18 : 435-439.
- TRAVERS S.M. et LOVETT D.A., 1985. Pressure flotation of slaughterhouse wastewaters using carbon dioxide. Wat. Res. 19 : 1479-1482.
- TREMBLAY A., TYAGI R.D. et SURAMPALLI R.Y., 1999. Effect of SRT on the nutrient removal in SBR system. ASCE Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Manag. 3 (4): 183-190.
- TREMBLAY A., 2001. Traitement biologique des eaux usées riches en phosphore provenant de l'industrie agro-alimentaire dans un réacteur biologique séquentiel. Thèse de doctorat. INRS-Eau, Université de Québec, Canada.
- TRITT W.P. et SCHUCHARDT F., 1992. Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. Bioresour. Technol. 41 : 235-245.
- U.S.EPA, 1987. Phosphorus removal design manual. EPA/625/1-87/001, center for environmental research information, Cincinnati, OH, 45268.
- U.S.EPA, 1993. Municipal wastewater treatment technology: recent developments.Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation: 250 p.
- van LOOSDRECHT M.C.M. et HENZE M., 1999. Maintenance, endogeneous respiration, lysis, decay and predation. Wat. Sci. Technol. 39 (1) : 107-117.
- van OOSTRUM A.J. et COOPER R.N., 1990. Meat processing effluent treatment in surfaceflow and gravel-bed constructed wastewater wetlands. Dans Constructed Wetlands in Water Pollution Control, ed. P. F. Cooper et B. C. Findlater. Pergamon Press, Oxford, pp. 321-322.
- van STRAKENBURG W., RENSINK J.H. et RIJS G.B.J., 1993. Biological P-removal: state of the art in The Netherlands. Wat. Sci. Technol. 27 (5-6) : 317-328.
- VINÇONNEAU J.C., SCHAACK F., BOSCHET A.F., CHEVALIER D., VILLESOT D., JAUBERT M., LAVAL C. et LAMBERT S., 1985. The problem of phosphorus in France – its presence in natural waters and biological phosphorus removal. Wat. Sci. Technol. 17 (11-12): 1-9.
- WANG J.H., BALTZIS B.C. et LEWANDOWSKI G.A., 1995. Fundamental denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans*. Biotechnol. Bioeng. 47 : 26-41.
- WAREHAM D.G., HALL K.J. et MAVINIC D.S., 1994. Real-time control of aerobic-anoxic sludge digestion using ORP. Can. J. Civ. Eng. 22: 260-269.

- WATANABE S., BABA K. et NOGITA S., 1985. Basic studies of an ORP/external carbon source control system for the biological denitrification process. Instrumentation and Control of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems, Proc., 4th IAWPRC Workshop, Denver, Colo., 641-648.
- WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF), 1983. Nutrient Control, Manual of Practice FD-7 Facilities Design. 601 Wythe Street, Alexandria, VA.
- WEBER T.J. et HULL C.A., 1979. Biological nitrification in a slaughterhouse wastewater treatment plant. Proc. 34th Purdue Industrial Waste Conf., Ann Arbor, MI, pp. 413-20.
- WEF special publication, 1998. Biological and chemical systems for nutrient removal. Wat. Environ. Federation, Alexandria, USA.
- WENTZEL M.C., LÖTTER L.H., LOEWENTHAL R.E. et MARAIS G.v.R., 1986. Metabolic behavior of *Acinetobacter ssp.* in enhanced biological phosphorus removal A biochemical model. Wat. SA 12 (4) : 209-224.
- WENTZEL M.C., DOLD P.L., EKAMA G.A. et MARAIS G.v.R., 1989a. Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems. Part II Experimental behavior. Wat. SA 15 : 71-88.
- WENTZEL M.C., DOLD P.L., EKAMA G.A. et MARAIS G.v.R., 1989b. Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge systems. Part III Kinectic model. Wat. SA 15: 89-102.
- WIECHERS H.N., 1987. Guidelines for chemical phosphate removal from municipal waste waters. Collaborative publication compiled by staff of the Twon Council of Boksburg, City Council of Pretoria, National Institute of Water Research and the Water Research Commission, Pretoria, SA.
- WITMAYER G., FROULA D. et SHELL G., 1985. Effects of salinity on rendering-meat packing hide curing wastewater activated sludge process. Proc. 40th Purdue Industrial Waste Conf., Butterworths, Boston, pp. 79-86.
- WU Y.C., 1978. Chemical flocculability of sludge organisms in response to growth conditions. Biotechnol. and bioeng. 20 (5): 677-696.
- YAN S., FILALI-MEKNASSI Y., TYAGI R.D. et SURAMPALLI R.Y., 2002. Recent advances in wastewater treatment in sequencing batch reactor. Book chapter of Advances in Water and Wastewater Treatment. Accepted to be published by the American Society of Civil Engineers.
- YEOMAN S., STEPHENSON T., LESTER J.N. et PERRY R., 1988. The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. Environ. Pollut. 49 : 183-233.
- ZAYED G. et WINTER J., 1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49: 469-474.

ANNEXES I

CHAPITRE I : Revue de la littérature

	CONCENTRATION
POLLUANTS	en mg/L
Ammoniaque	≥480
Arsenic	0.04-0.4
Bore	0.05-10
Cadmium	0.5-10
Calcium	2500
Chrome	0.1-20
Cuivre	0.1-1
Cyanures	0.05-20
Iode	10
Fer	5-500
Plomb	0.1-10
Manganèse	10
Mercure	0.1-5.0
Nickel	1-5
Argent	0.03-5
Sulfures	>50
Vanadium	20
Zinc	0.30-20
Pesticides communs	0.05-0.10
Lindane	5-10
Composés aromatiques	5-150
Chlorobenzènes	0.1-5
Composés aliphatiques halogénés	150-250
Composés nitrés	1-500
Composés oxygénés	120-500
Alcools	1000
Phénols	90-1000
Chlorophénols	5-100
Nitrophénols	50-200
Phtalates	>10
HAP	500-2500

Listes des différentes substances inhibitrices du traitement biologique :

ANNEXEX II

CHAPITRE IV : Approach for novel control Strategy for simultaneous nitrification/denitrification of Slaughterhouse Wastewater in a Sequencing Batch Reactor:

ASM2d modeling and Verification.

_			Aff	uent					Eff	luent		
Temps	DCOtotal	TKN	NH	NO ₃ + NO ₂	MES	MVS	DCO _{totat}	TKN	NH	NO ₃ + NO ₂	MES	MVS
(jours)	(mg/l)	(mg N/L)	(ma N/L)	(mg N/L)	(0/1)	(0/1)	(mg/L)	(ma N/L)	(mg N/L)	(ma N/L)	(0/1)	(0/1)
150	((ing N/L)	(119101)	5 4	(9, -)	(9/ -)	((((11911)		(8, -)
150	7047			<u> </u>	0.0007	0.5054	622	445	4 75		0.0001	0 7059
152	<u> </u>		114	3,7	0,6067	0,0904	580		<u> </u>	106	0,9021	0,7900
154	26/6	550	163	3,4	0,5743	0,4469	560	95	5,26	190	0,0119	0,7162
156				2,9							0.7000	
158	5459	483	143	2,8	0,4078	0,386	559	85	3,57	1/3	0,7668	0,6764
160	5514	427	137	5,1	0,4906	0,4081	464	65	6,57	15/	0,5638	0,49/4
162	5815	424	136	3,1	0,5055	0,2934	434	55	4,25	159	0,5007	0,4417
164	·			4,1								
166				3,1								
168	4753	555	165	3,2	1,0482	0,7827	516		6,33	204	0,6766	0,5969
170				2,9								
172	4925	538	160	2,5	1,2231	0,8988	527	78	5,23	197	0,6991	0,6168
174				2,6								
176	5325	609	181	3,3	1,4318	0,9507	516	85	4,52	225	0,6766	0,5969
178	5549	586	174	3,3	1,0923	0,7205	495	88	6,2	215	0,6315	0,5571
180	5535	606	180	3,1	0.8219	0,4908	499	92	3,87	221	0,6405	0.565
184				2.5								
186	4848	345	123	27	0 2123	0 1854	200	2	0.874	146		
188	4988	407	141	2,7	0.5165	0,1004	200	2	0.458	172		
190				29	0,0100							
102	<u> </u>			2,3								
104	5101	480	1.45	23	1 5505		462	75	4 21	179	0.5502	
194	5181	469	145	2,3	1,0095	0.7053	402	(5	4,21	1/0	0,0093	0,4934
196	0031	423	126	3,5	0,7168	0,7053	443	58	3,54	15/	0,5187	0,4576
198				2,5		-						
200	5512	287	126	2,9	0,2068	U,1819	222	8	0,056	119	0,04/4	0,0418
202	5803	361	117	2,8	0,1309	0,101	221	/	0,554	151	0,0451	0,0398
204	5762	356	116	2,6	0,2144	0,1408	224	10	0,772	148	0,0505	0,0446
206	5054	322	116	2,8	0,2578	0,2122	224	8	0,527	134	0,051	0,045
208	**			3								
210	4038	437	150	2,9	1,747	1,2226	231	13	1,733	181	0,1315	0,0577
211	5037	406	141	2,6	0,6431	0,4628	223	8	0,019	170	0,0998	0,0438
213	5298	385	134	2,5	0,5926	0,3971	226	10	0,774	160	0,1134	0,0497
215	5264	427	137	2,7	0,5278	0,3993	225	11	0,509	178	0,1088	0,0477
217	4989	381	133	3	0.5912	0,565	221	10	0,308	158	0,0916	0,0402
219	4813	360	127	1.3	0.4606	0.3304	222	8	0.521	150	0.0952	0.0418
221	4899	371	130	1.6	0 548	0.5639	220	8	0.657	155	0.0862	0.0378
223	5067	350	124	19	0.6476	0.5343	219	9	0.728	146	0.0816	0.0358
225	5639	358	126	15	0 4347	0 3993	218		0.479	150	0.0771	0.0338
220	5021	405	120	1.0	0,4047	0.3984	221		0,663	169	0.0898	0,0394
227	5457	403	145	12	0,4310	0,0004	224		0,000	100	0.1043	0,0054
229	4920	290	140	1.0	0,0015	0,5174	224		0,203	172	0,1043	0,0430
231	4039	410	143	1,0	0,0435	0,0222	225	10	0,421	173	0,107	0,047
233	5015	321	100	1,5	0,61	0,4649	- 221	10	0,200	133	0,1179	0,0517
235	4007			1,0		0.4540				440	0.0774	0.0000
237	4967	353	125		0,4836	0,4548	210		0,166	146	0,0771	0,0338
239	4544	370	130	2,9	0,7188	0,8326	220		0,612	154	0,0871	0,0382
241	4817	339	121	3,1	0,6998	0,5	221	7	0,168	141	0,0898	0,0394
243	4845	405	140	2	0,7636	0,5124	224	8	0,831	169	0,1016	0,0446
245	5455	380	123	1,8	0,5563	0,3361	224	9	0,478	158	0,1025	0,045
247	4834	425	146	1,8	0,5085	0,4648	224	10	0,3	177	0,1034	0,0454
249	5426	392	126	2,6	0,552	0,5036	225	10	0,87	163	0,1079	0,0474
251				1,9			<u> </u>					
253	-			1,8								
255				3,6		-						
257	5016	445	152	1,8	2,6536	1,4715	225	10	0,15	186	0,1079	0,0474
279	~-			1.5								
281				1.4								
283	5529	375	121	1.5	0 7165	0.6859	226	10	0.17	156	0.1116	0.0489
285	0020		121	1.4		0,0000						
200	5727	370	120	12	0.6565	0.5757	226	10	0.76	154	0 1134	0.0497
201	5020		144	1.0	0,0000	0,3777	220	10	0.55	174	0 11/3	0.0501
209	5029	41/	144	1,3	1 1690	0,3///	22/	iv	0,35	176	0.1042	0,0501
291	2262	422	145	1,6	1,1089	ט,ט		9	0,34	0/1	0,1043	0,0400
293				1,2			<u> </u>					
295				1,4								
297	5584	385	124	1,3	1,4/05	1,1461	225	0	0,83	160	0,107	0,047
299	5099	379	122	2,6	0,6374	0,4984	223	9	0,7	158	0,098	0,043
300				1,3								
302				1,3								
304	5062	406	141	1,3	2,8841	2,775	222	9	0,14	169	0,1625	0,0408
306	5335	326	150	1,3	0,3893	0,2827	200	3	0,46	138		
308	4948	416	144	1,1	0,4808	0,556	228	10	0,44	173	0,1097	0,0533
310	4842	394	127	1.1	0.6886	0.6146	227	10	0.86	164	0.107	0.0501

Sar	s ajout d'acéta	ate	Ave	c ajout d'acéta	te
Temps	MLSS	MLVSS	Temps	MLSS	MLVSS
(jours)	(g/L)	(g/L)	(jours)	(g/L)	(g/L)
152	4,79	3,89	333	5,3	4,35
154	6,16	4,62	337	6,28	4,06
158	6,59	4,87	339	6,09	3,78
160	6,4	5,19	340	6,11	3,93
162	6,59	5,19	341	5,01	3,69
168	7,31	5,32	342	5,05	3,6
172	7,26	5,54	343	4,8	3,0
176	6,78	5,7	344	4,0	2.45
178	6,27	5,33	345	4,4	3,43
180	5,97	5,07	349	<u>4,70</u> 5 20	4 12
186	5,47	3,89	353	5,39	4,12
188	5,57	4,08	357	5,01	4.02
194	5,75	4,06	300	6.09	4 92
196	5,71	4,41	361	5 54	4 31
200	5,87	4,11	362	4.6	3.82
202	6,14	4,07	364	5.57	4.45
204	4,82	3,69	367	4 78	3.69
200	0,09	4,0 3 1 Q	368	4,71	3,04
210	4,∠0 <u>/</u> 89	4 05	369	4.57	2,83
211	4,00 / 8/	4.00	377	4.58	2,95
213	4,04 1 85	3.96	378	3.76	2,77
210	<u>4,00</u> 5.03	3.76	379	3,79	2,7
210	5 41	4 16	380	3,09	3,09
213	<u> </u>	3.55	381	3,97	3,06
223	4 99	3 96	382	3,56	2,86
225	6.01	5 01	383	3,47	2,8
227	6.57	5 31	384	3,39	2,73
229	5 44	3.84	385	3,31	2,66
231	5 44	3.84	386	3,23	2,6
233	5.17	3.99	387	3,87	3,12
237	5.4	4.4	390	4,04	3,35
239	4.41	2.84	391	4,62	3,69
241	4.38	3.7	392	4,62	3,56
243	4.71	3,96	393	4,35	3,2
245	5,86	4,35	394	4,49	3,2
247	4,74	3,85	395	3,18	3,18
249	6,1	4,57	396	3,95	2,91
257	6,52	5,13	397	4,08	2,91
283	5,85	4,26	398	2,89	2,89
287	5,8	4,43	399	3,83	2,96
289	6,41	5,2	400	3,88	3,13
291	6,71	5,64	401	3,73	3
297	5,8	4,32	402	3,58	2,88
299	4,88	3,91	403	3,44	2,11
304	5,55	4,24	404	3,3	2,00
306	5,64	4,15	405	3,63	2,00
308	5,69	4,02	406	3,48	2,40
310	5,65	4,36	407	3,34	2,00
312	5,78	4,09	408	3.02	2,20
314	5,81	4,07	409	2.00	2.08
316	6,07	4,62	410	2,30	2,00
318	4,//	3,85	411	3 12	1.92
320	6,03	4,/5	412	3,14	1.84
322	5,01	4,04	413	3 17	17
324	4,21	3,14	41/	3.3	3.3
326	4,03	<u>4,01</u> 17	<u>419</u>	3 55	3.55
32/	4,79	<u> </u>	420	3.98	3,32
			421	4.56	3,65
			422	4,56	3,53
			423	4,29	3,17
			424	4,43	3,17
			425	3,14	3,15
			426	3,9	2,88
			427	4,03	2,88
			428	2,86	2,86
			431	3,78	2,93
			432	3,83	3,1
			433	3,68	2,97
			433	3,53	2,86

248

Cana ajour	t d'acétata		t d'acétata
		Avec ajou	
Temps	SVI (mal. (m)	(ieuro)	
(Jours)	(mL/g)	(jours)	(mL/g)
186	100	337	99
188	120	339	118
190	130	340	128
192	89	341	88
194	80	342	79
196	75	343	74
198	65	344	64
200	62	345	61
200	60	349	59
202	65	253	64
204	65	257	64
200	60	357	04
208	68	358	67
210	/8	359	11
211	64	360	63
213	70	361	69
215	68	362	67
217	60	364	59
219	62	367	61
221	58	368	57
223	56	369	55
225	54	377	53
223	59	378	59
227	66	370	65
229	00	379	66
231		300	74
233	12	381	71
237	54	383	53
239	58	384	57
241	59	385	59
243	65	386	64
245	65	387	64
247	65	388	65
249	67	389	66
253	67	391	66
255	67	392	66
257	67	393	66
283	69	396	68
200	70	202	0
207	70	300	60
209	10	399	09
291	00	400	<u>co</u>
293	66	401	65
295	67	402	66
297	67	403	66
299	63	404	62
300	65	405	64
302	65	406	64
304	61	407	60
308	73	409	72
310	70	410	69
312	70	<u></u> <u></u> <u></u>	
214	65	A12	
010	0	412	60
310	00	413	00
318	114	414	112
324	91	419	90
326	118	420	117
327	107	421	106

4NNEXES	
Ŕ	I

	Sai	ns ajout d	l'acétate				Avec ajc	out d'acét	ate	
Temps	DCO _{soluble}	NH₄	NO ₃ + NO ₂	Alcalinité	Temps	DCO _{soluble}	Temps	NH₄	$NO_3 + NO_2$	Alcalinité
(µ)	(mg/L)	(mg N/L)	(mg N/L)	(mg CaCO ₃ /L)	(µ)	(mg/L)	(h)	(mg N/L)	(mg N/L)	(mg CaCO ₃ /L)
0,167	455	44	Ţ	374	0,533	643	0,167	29	0	374
0,250	384	42	-	440	1,033	584	0,333	29	0	440
0,333	354	44		405	1,533	562	0,500	28	0	405
0,500	347	54	~	457	2,033	417	1,000	44	0	457
1,000	187	50	~	535	4,033	300	1,500	44	0	535
1,500	165	45	~	484	6,033	280	2,000	36	0	484
2,000	174	27		444	8,033	266	4,000	19	11	444
4,000	235	13	11	346	9,033	266	6,000	- 7	35	346
6,000	184	-	36	300	9,867	380	8,000	2	45	300
9,167	200	-	44	276	10,200	400	9,000	2	45	276
9,333	188	-	45	275	10,533	378	9,500	2	46	275
9,500	200	2	48	401	11,033	436	9,833	2	46	401
10,083	200	48	47	402	12,033	515	10,167	36	0	402
10,250	280	47	-	380	13,067	353	10,333	38	0	380
10,417	315	48		402	14,283	190	10,500	35	0	402
10,517	320	47	-	443	16,033	158	11,000	40	0	443
10,850	380	49	-	445	17,033	209	11,167	41	0	445
11,183	380	50	-	447	19,033	211	11,333	42	0	447
11,500	392	46	-	431	20,033	192	11,500	40	0	431
12,000	325	42	t-	421	21,033	176	12,000	35	0	421
12,500	216	21	F	360	22,033	228	12,500	32	3	360
14,500	160	14	16	364	22,533	223	13,500	19	6	364
15,500	155	с	26	240	23,033	306	16,500	5	41	240
17,500	143	0	44	220	24,033	310	18,500	-	47	220
19,500	145	-	48	222	24,000	290	20,500	0	49	222
20,000	144	-	49	224			20,800	0	50	224
20,500	142	0	49	222			21,000	1	49	222
20,833	144	0	49	220			21,167	۲	50	220
21,250	143	0	49	223			21,333	0	18	223
21,417	141	-	49	219			21,500	2	16	219
21,750	139	-	41	222			22,000	~	15	222
22,000	140	0	36	222			23,000	-	7	222
23,000	144	0	35	220			24,000	9	0	220
24,000	142	0	34	222						

ANNEXES III

CHAPITRE V : Phosphorus co-precipitation in biological treatment of slaughterhouse wastewater in a Sequencing Batch Reactor.

	1		Affl	uent					Effl	uent		
Temps	000	TVN	NH	$NO_{-} + NO_{-}$	MES	MVS	DCO	TKN	NHA	NO ₁ + NO ₂	MES	MVS
(jours)	DCOtotal		19114	103 1102	(mill)	(-(1))	(m a/L)	(ma N/t)	(mg N/L)	(ma N/I.)	(0)	(0/1)
,	(mg/L)	(mg N/L)	(mg N/L)	(mg N/L)	(g/L)	(g/L)	(mg/L)	(mg N/L)	(mg N/L)	(ing N/L)	(9/1)	(9/L)
333	200	2	2	1,933			4351	4/0	1/2	10	0,277	0,256
337	1087	208	24	1,834	1,043	1,6743	6077	492	180	120	0,504	0,505
339	726	133	87	3,624	3,2108	0,9922	5760	468	171	35	0,208	0,192
340	876	164	90	1,792	3.5373	1,2748	6990	450	165	5	0,259	0,226
241	1007	208	73	1 507	3 4241	1.5227	6138	470	172	3	0,16	0,154
341	1007	200	15	1 441	2 2128	1 6503	5641	416	152	2	0.209	0 205
342	1075	231	15	1,441	2,3120	4,000	5620	410	152		0 193	0.194
343	766	143	53	1,464	2,6122	1,066	5620	414	102		0,100	-0.161
344	849	163	94	1,36	2,6938	1,2253	5420	497	182	U	0,174	0,161
345	832	158	70	1,335	2,0317	1,1921	5148	466	<u> </u>	1	0,142	0,151
349	524	83	40	1,33	2,0498	0,6108	5597	412	151	1	0,194	0,153
353	508	72	26	1 589	2.068	0.5804	5360	388	142	0	0,166	0,143
257	657	114	22	1 241	2 1587	0.8618	5433	397	145	0	0.43	0.388
357	657	444	2.3	1.254	1.52	0,0010	5910	445	163	0	0.497	0.456
358	644	111	14	1,354	1,52	0,0317	5510	410	100			
359				1,341			40.40	407	470		0.25	0.34
360	659	114	13	2,604	1,0703	0,8652	4940	48/	178		0,35	0,34
361	645	99	17	1,256	1,0793	0,8392	4941	446	163	0	0,25	0,23
362	455	65	10	1,349	0,5789	0,4803	4418	425	155	0	0,311	0,271
364	351	39	7	1 302	0.357	0.285	4147	407	149	0	0,192	0,185
367	201	23	5	1 279	0.2231	0 1721	4027	415	152	0	0,251	0,246
	201	10		1 11	0.196	0 1267	3951	377	138	0	0.232	0,233
368	267	19			0,130	0,1207	4162	380	142		0,209	0 194
369	275	19	3	1,148	0,2267	0,1407	4165	309	142		0,205	0,192
377	278	19	2	1,317	0,2286	0,14/	3908	303	133	<u>0</u>	0,17	0,102
378	243	12	3	1,409	0,1097	0,0815	3983	341	125	0	0,211	0,194
379	229	13	2	1,526	0,1247	0,0547	4108	363	133	0	0,262	0,228
380	228	14	4	1,396	0,1197	0.0525	4166	368	135	0	0,162	0,156
201	222	14	3	1 558	0 1008	0.0442	4262	349	128	0	0.211	0,207
301	223	- 14		1,000	0.1048	0.046	4362	338	124	0	0 196	0 196
382	224	13	2	1,9/4/	0,1046	0,046	4302	445	462		0,100	0.163
383	222	12	1	1,77184	0,0948	0,0416	4125	445	103	0	0,170	0,100
384	221	11	1	1,74832	0,0898	0,0394	41/4	469	1/2	0	0,143	0,155
385	220	13	4	2,53428	0,0848	0,0372	3967	429	157	0	0,197	0,155
386	223	14	4	1,89434	0,0988	0,0433	4109	353	129	0	0,168	0,144
387	227	15	3	1 79732	0.1147	0.0503	4549	380	139	0	0,434	0,393
200				3 55152								
300				4.75646								
389				1,75010	0.4005	0.0000	4977	200	143	0	0.354	0 344
390	243	18	4	1,47686	0,1085	0,0806	43/7	390	143		0,004	
391	220	12	1	1,41218	0,0848	0,0372	4461	298	109		0,255	0,232
392	222	14	2	1,43472	0,0958	0,042	4659	318	116	0	0,314	0,274
393	223	15	2	1,3328	0,0988	0,0433	4375	289	106	0	0,194	0,187
394	226	16	2	1 3083	0.1117	0.049	4433	296	108	0	0,254	0,248
305	226	8	1	1 3034	0 1127	0.0495	4379	291	106	0	0,235	0,235
000	220			1 55700	0 1137	0.0499	3889	341	125	0	0.211	0.196
396	226	14	2	1,00722	0,1107	0.0433	4559	307	112	0	0.172	0.184
397	228	19	3	1,21618	0,1187	0,0521	4000		125	<u>0</u>	0.236	0.186
398	229	14	2	1,32692	0,1229	0,0539	4162		135	<u>v</u>	0,230	0,100
399	227	8	1	1,31418	0,1167	0,0512	4320	284	104	0	0,201	0,173
400	227	14	3	2,55192	0,1177	0,0516	4990	434	159	0	0,521	0,4/1
401	476	67	20	1,23088	0,1187	0,5209	5253	481	176	0	0,603	0,553
402	225	15	3	1 32202	0.1069	0.0469	4945	378	138	0	0,382	0,358
402	225	14	4	1 27596	0 1057	0.0464	4858	370	135	0	0,425	0,412
403	223	46		1 25340	0 1227	0.0538	5028	356	130	0	0,303	0,279
404	229	15		1,20042	0,125	0,0000	5041	388	142	<u> </u>	0.377	0.328
405	231	14	3	1,08/8	0,100	0,0092	4220	396	1/1	<u> </u>	0.233	0 224
406	229	15	4	1,12504	0,1247	0,0547	4330	000			0,205	
407	229	13	3	1,29066	0,1257	0,0552	4998	323	118	<u> </u>	0,305	0,298
408	227	13	3	1,38082	0,1147	0,0503	4835	337	123	0	0,282	0,282
409	227	11	1	1,49548	0,1157	0,0508	4623	315	115	0	0,253	0,235
410	227	8	1	1 36808	0.1167	0.0512	4265	279	102	0	0,206	0,22
410			<u> </u>	1 52694	0 1177	0.0516	5011	354	130	0	0.283	0,223
411	227	14	2	1,52004	0,1177	0,0310	4662	210	117		0.241	0.207
412	225	10	1	2,43923	0,1078	0,0473	F003	207	140	0	0.625	0.565
413	460	75	23	2,5967	0,111/	0,4902	5201		142		0,020	
417	224	17	3	2,81089	0,0509	0,0449	5201	375	137	<u> </u>	0,459	<u>U,43</u>
418	229	12	1	1,89434	0,1229	0,0539	5700	425	156	0	0,51	0,495
419	260	20	3	1,79732	0,1207	0,1136	5476	401	147	0	0,364	0,334
420	250	20	A	3 55152	0 1177	0.1108	5303	415	152	0	0,452	0,394
420	209			1 75616	0 1167	0 1098	4375	390	143	0	0,28	0,269
421	258			4 47000	0,1107	0 1117	5256	370	120	<u> </u>	0.365	0.358
422	259	22	2	1,4/686	0,118/	0,1117	5000	200	100		0.338	0,330
423	261	22	2	1,41218	0,1227	0, (155	5009		102		0.204	0,000
424	255	23	3	1,43472	0,1097	0,1033	4910	344	126		0,304	0.202
425	229	15	2	1,3328	0,0589	0,0554	4566	310	113	0	0,247	0,264
426	235	15	2	1,3083	0,07	0,0659	5443	378	138	0	0,34	0,268
427	259	19	3	1,3034	0.1177	0,1108	4864	340	124	0	0,289	0,249
400	200	10		1 55722	0 1148	0 108	5067	364	133	0	0,75	0,678
420	20/	13	<u> </u>	1 24640	0 1022	0,0062	5076	366	134	 n	0.868	0.796
431	251	20	3	1,21018	0,1023	0,0902			104		2,000	

Concentration de P précipitée	par l'ajout de FeSO4	mol P	0	1	0,00376	0,00631	0,00761	0,0126	0,01795	0,02632	0,03349	0,04587	0,05422	0,05911	0,06659	0,07388	0,07784	0,08301	0,08848	0,09105
Concentration de P précipitée	par l'ajout de FeCl ₃	mol P	0	0,00371	0,00615	0,01013	0,01209	0,01479	0,02202	0,0243	0,03109	0,03609	0,03942	0,04364	0,04804	0,05148				
	Quantité de re ajoutee	mol Fe	0	0,00357	0,00714	0,01071	0,01429	0,01786	0,02143	0,025	0,02857	0,03571	0,03929	0,04286	0,04643	0,05	0,05357	0,05714	0,06071	0,06429
	Concentration de P précipitée	mol P	0	0,01141	0,02468	0,03585	0,05029	0,0631	0,07105	0,08332	0,10192					11	1			
	Quantité d'Al ajoutée	mol Al	0	0,0256	0,0512	0,0768	0,1024	0,128	0,1536	0,1792	0,2048	-					I			

ANNEXES

254

24,000	23,000	22,000	21,750	21,417	21,250	20,833	20,500	20,000	19,500	17,500	15,500	14,500	12,500	12,000	11,500	11,183	10,850	10,517	10,417	10,250	10,083	9,500	9,333	9,167	6,000	4,000	2,000	1,500	1,000	0,500	0,333	0,250	0,167	0,000	(h)	Temps D	
142	144	140	139	141	143	144	142	144	145	143	155	160	216	325	392	380	380	320	315	280	200	200	188	200	184	235	174	165	187	347	354	384	455	491	(mg/L)	CO _{soluble}	San
С	0	0	-	_	0	0	0	_	_	0	ω	14	21	42	46	50	49	47	48	47	48	2		_	-	13	27	45	50	54	44	42	44	4	(mg N/L)	NH4	s ajout de
34	35	36	41	49	49	49	49	49	48	44	26	16		 		<u> </u>	-	-		_	47	48	45	44	36	11	1	1	-		1	1	1	30	(mg N/L)	$NO_3 + NO_2$	FeCl ₃
10	9	9	9	7	7	œ	ω	8	8	10	11	12	16	18	22	26	18	21	25	24	σ.	5	თ	7	9	12	23	21	28	27	26	27	26	5	(mg P/L)	o-PO ₄	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	24,000	24,033	23,033	22,533	22,033	21,033	20,033	19,033	17,033	16,033	14,283	13,067	12,033	11,033	10,533	10,200	9,867	9,033	8,033	6,033	4,033	2,033	1,533	1,033	0,533	0,000	(h)	Temps	
 	1			1	1	166	165	167	168	167	174	180	182	177	187	199	194	162	187	304	413	336	326	333	328	228	232	284	294	390	487	512	574	696	(mg/L)	DCO _{soluble}	
-1		1	1	1	1	24,000	23,000	22,000	21,500	21,333	21,167	21,000	19,500	17,500	14,500	12,500	12,000	11,500	11,000	10,667	10,250	10,167	10,083	10,000	9,500	9,000	6,000	4,000	2,000	1,000	0,500	0,333	0,167	0,000	(h)	Temps	Avec ajo
:	1	1	1	1	ł	0,774	1,401	0,007	0	0	2	0	0	0	-	9	25	34	41	40	40	42	40	33	4	6	16	38	49	59	44	37	26	2	(mg N/L)	NH4	ut de FeC
1		ł	1	1		41	43	44	48	49	50	49	43	31	7	0	0	0	0	0	45	44	44	41	35	30	10	0	0	0	0	0	0	9	(mg N/L)	$NO_3 + NO_2$	3
		ł	1	1	1	0,4	0,6	0,6	0,5	0,4	0,5	-		1	5	12	19	26	17	19	16	5	-	-	1	-1	ы	17	25	36	42	46	45	-	(mg P/L)	o-PO₄	

255

ANNEXES

REPROGRAPHIE DE LA REMISE FINALE DU MÉMOIRE OU DE LA THÈSE

Lors de la remise finale de mon mémoire ou de ma thèse, les photocopies ont été effectuées par :

l'étudiant(e) :



Les photocopies effectuées par l'étudiant(e) seront sous sa responsabilité.

FILAL: MEKNASSI Nom

Signature

Nom du directeur de recherche:

Nom du co-directeur de recherche:

Boursier ou non-boursier:

R.D. TYACI Y. Comean.

non