



Innover dans les pratiques d'exploitation et de maintenance pour l'assainissement de demain

Enseignements scientifiques et techniques de la phase II
du programme Mocopée (2018-2022)

| Ouvrage collectif coordonné par les membres du Bureau du programme





Crédits photos :

SIAAP – Olivier Rolfe, SIAAP – Franck Beloncle, SIAAP – Direction Innovation, Université Paris-Est Créteil – LEESU, Université Paris-Est Créteil – ICMPE, Laboratoire Watchfrog, Université Paris-Saclay, INRAE, INRAE – Unité de recherche PROSE, Université Gustave Eiffel – MAST-CPDM, Sorbonne Université – LISE, Institut Paul Scherrer – Laboratoire de bioénergie et de catalyse, Université des sciences appliquées du Nord-Ouest de la Suisse (FHNW)

Coordination de l'ouvrage : Bureau du programme Mocopée

Comité éditorial : Comité de Pilotage et de Coordination du programme Mocopée

Secrétariat éditorial : Géraldine Izambart, Pauline Rey-Brahmi, Pauline Souchal (Service Gestion Innovation – Direction Innovation du SIAAP)

Création graphique, mise en page et réinterprétation graphique des figures : Anne-Charlotte de Lavergne, Elise Marty

Innover dans les pratiques d'exploitation et de maintenance pour l'assainissement de demain

Enseignements scientifiques et techniques tirés de la phase II
du programme Mocopée (2018-2022)

Ouvrage coordonné par le Bureau du programme

Comité éditorial assuré par le Comité de Pilotage et de Coordination du programme

Secrétariat éditorial assuré par le service Gestion Innovation de la Direction Innovation du SIAAP



Chez le même éditeur

Ouvrages :

Le Lexique six Langues de l'Eau, collectif, 2001
La nature juridique de l'eau, Arnaud Gaonac'h, 1999
Planète Eau : repères pour demain, Jean-Luc Redaud, 2000
Histoire illustrée de 5 000 ans d'hygiène publique, Maurice Paquier, 2001
Plages en Ville, baignades en Marne, Thomas Deschamps, 2004
L'eau en France : quelle stratégie pour demain ? Jacques Oudin, 2004
La guerre de l'eau aura-t-elle lieu ? Nguyen Tien-Duc, 2004
L'eau potable et l'assainissement, Jean-Luc Martin-Lagardette, 2004
Environnement et politiques locales, un nouveau défi ? Régis Morvan, 2006
Les cours d'eau et le droit, Philippe Marc, 2006
Les agences de l'eau : quarante ans de politique de l'eau, JL Nicolazo, JL Redaud, 2007
L'eau dans son environnement rural, Jacques Bordet, 2007
L'eau... Une histoire peu ordinaire, Raoul Caruba, 2008
Le renouveau du droit public fluvial, Guy Arzul, 2008
La prise en charge des dettes d'eau des usagers démunis en France, Henri Smets, 2008
Le vade-mecum de l'eau, Jean-Luc Martin-Lagardette, 2009
De l'eau potable à un prix abordable, Henri Smets, 2009
Regard juridique sur la double nature de l'eau, Marie-Agnès Bordonneau, 2009
Les principes du droit et de l'administration des Eaux, Dante A. Caponera, 2010
L'accès à l'assainissement, un droit fondamental, Henri Smets, 2010
Le droit à l'eau : une urgence humanitaire, Bernard Drobenko, 2010
La mise en oeuvre du droit à l'eau : les solutions à Paris, Henri Smets, 2011
Le Conseil Mondial de l'Eau, René Coulomb, 2011
Théorie et pratique du droit de l'eau, Alan Saout, 2011
La tarification progressive de l'eau potable, Henri Smets, 2011
Dérèglement climatique et ressources en eau, Nguyen Tien-Duc, 2012
Le droit à l'eau potable et à l'assainissement en Europe, Henri Smets, 2012
Le droit à l'eau : une urgence humanitaire 2^{ème} édition, Bernard Drobenko, 2012
La protection juridique des cours d'eau, Aude Farinetti, 2012
La part fixe dans la tarification de l'eau des ménages, Henri Smets 2012
Les nouveaux tarifs de l'eau potable, Henri Smets 2013
La recherche des fuites d'eau, Alex Gaspar, 2013

Les sources du droit à l'eau en droit international, Marie-Catherine Petersmann, 2013
Territoires, villes et campagnes face à l'étalement urbain et au changement climatique, 2013
L'eau, entre réglementation et marché, sous la coordination de Max Falque, 2014
Le filtre planté de roseaux, guide d'exploitation, 2014
La traversée de la pluie, Guy Bédriot, 2014
L'accès à l'eau : un nouveau droit de l'Homme ? Franck Duhautoy, 2015
Le statut juridique de l'eau à l'épreuve des exigences environnementales, Julia Gudefin, 2015
Balade écologique au fil de la Seine, Bernard Vedry, 2015
La loi sur l'eau de 1964 : bilans et perspectives, Collectif, 2015
Le recouvrement des factures d'eau, Henri Smets, 2016
Qualité microbiologique des eaux en agglomération parisienne, Vincent Rocher, Sam Azimi, 2016
Histoires d'eau : le versant vert de l'eau française, André Paulus, 2016
La police de l'eau - Réglementer les usages des eaux, A. Mergey, F. Mynard, 2017
Le climat en suivant la pluie, Guy Bédriot, 2017
Evolution de la qualité de la Seine en lien avec les progrès de l'assainissement de 1970 à 2015, Vincent Rocher, Sam Azimi, 2017
Le code de l'eau, 4^{ème} édition, 2017
Hydrodiplomatie et nexus - Eau - Energie, Fadi Georges, 2019
Les aéroéjecteurs et les transferts pneumatiques d'effluents, Gérard Bocquaire, 2020
L'introduction au droit de l'eau 3^{ème} édition, Bernard Drobenko, 2022
Efficacité de la désinfection chimique par acide performique, 2023

Périodiques :

L'Eau, L'Industrie, les Nuisances (mensuel)
Le Guide de l'Eau, collectif, 2023/2024

ISBN : 979-10-91089-48-7

Copyright Éditions Johanel, 2023 Paris

Il est interdit de reproduire intégralement ou partiellement le présent ouvrage (Loi du 11 mars 1957) sans l'autorisation de l'éditeur ou du centre Français d'exploitation du droit de copie.

Bureau du programme Mocopée



Sabrina GUERIN-RECHDAOUI

Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne



Vincent ROCHER

Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne



Yannick FAYOLLE

Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement



André PAUSS

Université de Technologie de Compiègne

Comité éditorial

Sam AZIMI Co-animateur de l'AXE 4 – SIAAP

Christel CAUSSERAND Co-animatrice de l'AXE 3 – Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Jérôme CLUZEAU Cellule de pilotage mutations technologiques – SIAAP

Yannick FAYOLLE Membre du Bureau – INRAE

Sabrina GUERIN-RECHDAOUI Membre du Bureau et co-animatrice de l'AXE 1 – SIAAP

Sofia HOUSNI Cellule de pilotage mutations technologiques – SIAAP

Géraldine IZAMBART Service Gestion Innovation – SIAAP

Vincent JAUZEIN Co-animateur de l'AXE 2 – SIAAP

Sophie LARUELLE Co-animatrice de l'AXE 2 – Université Paris-Est Créteil

Marcos OLIVEIRA Co-animateur de l'AXE 3 – SIAAP

André PAUSS Membre du Bureau – UTC

Pauline REY-BRAHMI Service Gestion Innovation – SIAAP

Vincent ROCHER Membre du Bureau – SIAAP

Mathieu SPERANDIO Co-animateur de l'AXE 4 – INSA Toulouse

Gilles VARRAULT Co-animateur de l'AXE 1 – Université Paris-Est Créteil



Une dynamique d'innovation collective au service de l'assainissement francilien

Depuis plus de 50 ans, le SIAAP porte la conviction qu'une innovation publique à caractère industriel ambitieuse est un atout majeur dans le domaine de l'environnement. Cette conviction s'est traduite par l'engagement sur la durée de moyens humains, techniques et financiers à la hauteur de nos enjeux : faire évoluer notre outil industriel, opérer de nouvelles solutions épuratoires et accompagner la transition environnementale.

L'innovation irrigue ainsi nos réflexions techniques, nos choix technologiques et nos axes de recherche. Convaincus qu'elle dessine le chemin de la performance industrielle, nous faisons donc de l'excellence scientifique un des leviers d'efficacité de notre mission de service public.

*Pour mener à bien cette ambition, notre programmation **innEau**vation s'appuie sur des partenariats scientifiques et universitaires durables et de premier rang. Le programme Mocopée en est la plus brillante illustration. Lancé en 2014, Mocopée a fait émerger un écosystème vertueux et créé un pont entre le monde académique et le monde opérationnel. Ce programme, qui évolue au rythme des questionnements scientifiques et industriels, nous a permis de tisser des liens précieux avec nos partenaires de recherche et ces liens permettent aujourd'hui d'envisager la valorisation et le déploiement de nos avancées scientifiques collectives directement sur notre outil industriel, et au-delà.*

La diffusion de nos travaux vers l'ensemble des acteurs opérationnels du secteur de l'assainissement mais aussi vers les établissements d'enseignement supérieur est alors le prolongement naturel de cette ambition publique.

*Cet ouvrage, fruit de la collaboration de proximité et de confiance du SIAAP et de ses partenaires impliqués dans la démarche **innEau**vation, vise donc à partager les résultats de cinq ans d'exigence, de rigueur, et d'excellence scientifiques qui sont autant de promesses opérationnelles. Avec l'ambition de garantir, aujourd'hui et demain, la robustesse, la sobriété et la performance du système d'assainissement francilien.*

François-Marie Didier

Président du Syndicat
interdépartemental pour l'assainissement
de l'agglomération parisienne (SIAAP)



PRÉFACE

Tisser des liens solides entre la recherche et le monde industriel

INRAE, l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement, est un acteur majeur de la recherche et de l'innovation. Institut de recherche finalisée, il se positionne parmi les tout premiers organismes de recherche au monde en sciences agricoles et alimentaires, en sciences du végétal et de l'animal, et en écologie-environnement. Il est le premier organisme de recherche mondial spécialisé sur l'ensemble « agriculture-alimentation-environnement ». INRAE a pour ambition d'être un acteur clé des transitions nécessaires pour répondre aux grands enjeux mondiaux.

*La préservation des ressources en eau et de la biodiversité, la construction de réponses innovantes afin de développer une bioéconomie circulaire et durable au service des territoires, intégrant l'optimisation et la valorisation des biodéchets, constituent des axes majeurs des recherches menées à INRAE. Au sein de la démarche **innéauvation**, le programme de recherche Mocopée, initié en 2014, a permis de tisser pendant les deux premières phases des liens forts et uniques entre des instituts de recherche, des acteurs académiques et le SIAAP, industriel public majeur du domaine du traitement de l'eau, autour de ces grands enjeux environnementaux. Les travaux menés collectivement au sein de ce programme, et présentés dans cet ouvrage, témoignent de l'excellence scientifique des recherches menées mais également de l'intelligence collective au service des grands enjeux industriels du domaine de l'assainissement. La nouvelle phase du programme débutée en 2023 a pour objectif de faire de l'innovation une réalité industrielle. Mocopée III permettra assurément d'aboutir à des réussites aussi bien scientifiques que techniques, de poursuivre et d'amplifier un transfert des innovations vers la sphère opérationnelle et la société, un axe fort de la recherche conduite à INRAE.*

Nathalie Touze

Présidente du Centre de recherche INRAE
Île-de-France – Jouy-en-Josas – Antony



Mieux former la nouvelle génération aux défis technologiques de demain

L'UTC a été créée, il y a 50 ans, pour développer un lien fort entre science, technologies, humanités et monde socio-économique. Depuis, nous n'avons eu de cesse de faire évoluer les connaissances fondamentales et les technologies pour répondre aux grands enjeux sociétaux, avec une approche agile et interdisciplinaire. 50 ans plus tard, nous avons plus que jamais une volonté affirmée d'apporter notre expertise scientifique pour répondre aux grands défis engendrés par l'urgence climatique et le manque de ressources annoncé. Nous cultivons le langage commun entre universités et industries afin de développer rapidement de nouvelles technologies plus durables pensées avec et pour les contraintes entourant leur utilisation.

La gestion de la ressource eau est une problématique centrale pour le futur de la planète et de l'humanité. Le programme Mocopée « Modélisation, contrôle et optimisation des procédés d'épuration des eaux », programme d'excellence scientifique de grande ampleur, est parfaitement dans la lignée souhaitée de co-développement juste et réfléchi entre universités, organismes de recherche et le SIAAP, acteur public majeur du traitement de l'eau. Cette collaboration vertueuse fait figure de modèle pour les modes de collaboration qui devront se généraliser dans le futur. Fort du succès des phases I et II, Mocopée III s'insère dans un programme plus vaste qu'est la démarche innovation, devenant encore plus opérationnel. Ce programme permet également de dispenser des enseignements en prise directe avec la réalité industrielle dans des domaines cruciaux que sont l'épuration des eaux, la récupération de matières et de l'énergie, l'automatisation de process et le développement de capteurs associé. Il permet ainsi de former mieux encore la nouvelle génération qui fera face à des défis technologiques sans précédent et qui devra faire preuve d'une grande adaptabilité. L'UTC est très fière d'être membre fondateur du programme Mocopée, qui démontre la possibilité de développer des liens pérennes et de confiance entre public et privé.



Claire Rossi

Directrice de l'Université de technologie de Compiègne (UTC)

12 — INTRODUCTION

16 — AXE 1 MÉTROLOGIE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

18 — INTRODUCTION

20 — CHAPITRE 1

Vers une mesure in situ et à haute fréquence de la DCO et de la DBO5 dans les eaux usées

32 — CHAPITRE 2

Vers une détermination en ligne et à haute fréquence du potentiel méthanogène des boues d'épuration

48 — CHAPITRE 3

Systèmes de traitement anaérobie des boues : mieux comprendre le lien entre communauté microbienne et fonctionnement

60 — CHAPITRE 4

Le virus SARS-CoV-2 en usine d'épuration : présence, persistance et élimination dans les filières eau et boue

74 — CHAPITRE 5

Retour d'expérience sur la mesure en ligne de la perturbation endocrinienne des eaux usées traitées et milieux récepteurs

86 — CHAPITRE 6

Analyse des émissions de N_2O par les biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre du SIAAP

98 — CHAPITRE 7

Propriétés rhéologiques des boues urbaines

114 — AXE 2 MODÉLISATION DES PROCÉDÉS ET CONTRÔLE - COMMANDE

116 — INTRODUCTION

118 — CHAPITRE 1

Un modèle hybride pour l'amélioration de la modélisation dynamique du traitement des eaux par biofiltration

134 — CHAPITRE 2

Modélisation du bioréacteur à membranes de l'usine Seine aval par couplage de modèles « boues activées » et « filtration membranaire »

150 — CHAPITRE 3

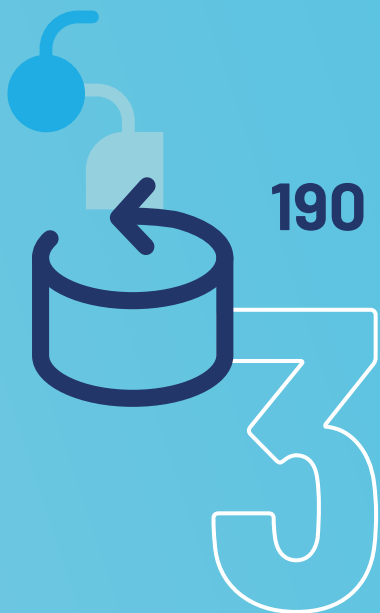
Amélioration du modèle phénoménologique de biofiltration pour décrire les émissions de protoxyde d'azote

162 — CHAPITRE 4

Évaluation automatique de la qualité des données pour le prétraitement des données à haute fréquence

174 — CHAPITRE 5

Développement d'un modèle statistique pour prédire la qualité des intrants d'une usine d'épuration



190 — AXE 3 INTÉGRITÉ DES SYSTÈMES DE TRANSPORT ET DE TRAITEMENT

192 — INTRODUCTION

194 — CHAPITRE 1

Gestion d'un parc membranaire industriel

208 — CHAPITRE 2

Dégradation des bétons en assainissement

220 — CHAPITRE 3

Dégradation des métaux en assainissement

230 — AXE 4 CONCEPTS INNOVANTS : RECHERCHE AMONT - VALORISATION DES RESSOURCES

232 — INTRODUCTION

234 — CHAPITRE 1

Réduction du phosphore et potentiel de récupération de vivianite sur des usines d'épuration : cas de Seine aval et Viikinmäki

244 — CHAPITRE 2

Modélisation des bénéfices des scénarios de séparation à la source des urines sur les usines d'épuration des eaux usées dans un bassin hydrographique urbain

256 — CHAPITRE 3

Valorisation électrochimique de l'azote et de l'hydrogène contenus dans l'urine

268 — CHAPITRE 4

Traitement biologique de l'azote des digestats de méthanisation : étude de l'inhibition par les polyacrylamides

278 — CHAPITRE 5

Valorisation de boues digérées par un procédé de gazéification catalytique hydrothermale

290 — CHAPITRE 6

Tuba électromicrobien pour limiter la consommation énergétique des installations de traitement des eaux



306 — CONCLUSION

INTRODUCTION



La réglementation encadrant le traitement des eaux usées a évolué ces trois dernières décennies. Outre la Directive sur les eaux résiduaires urbaines (DERU, 1991), l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000) a notamment conduit à un accroissement des exigences sur la qualité des eaux rendues au milieu récepteur. A ce cadre réglementaire résolument tourné vers la préservation du milieu naturel, se sont ajoutés des objectifs de promotion des énergies renouvelables et de contribution à l'atténuation du changement climatique. La programmation pluriannuelle de l'énergie, qui fixe le cap pour toutes les filières énergétiques, prévoit ainsi d'augmenter progressivement la part des énergies renouvelables dans les mix énergétiques comme, par exemple, l'injection de biogaz qui peut être produit sur les usines d'épuration. S'agissant du climat, la Stratégie nationale bas carbone (SNBC), révisée en 2020, fixe les objectifs de la France, par secteur d'activité, en matière de diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES). Pour le secteur des déchets, dont fait partie l'assainissement, il s'agit de réduire de 37 % les émissions de GES d'ici 2030 et de 66 % à horizon 2050 par rapport à l'année 2015.

Pour répondre à la DERU et à la DCE, les agglomérations françaises et européennes ont conduit une politique de modernisation des ouvrages d'assainissement. Des technologies compactes et performantes pour le traitement des eaux résiduaires urbaines et des sous-produits ont été intégrées dans la plupart des usines d'épuration, notamment celles implantées dans les agglomérations urbaines. Les stratégies d'exploitation de ces filières industrielles doivent aujourd'hui concilier les objectifs de préservation des écosystèmes aquatiques et de maîtrise de l'empreinte environnementale, notamment en termes d'émission carbone. S'ajoute également la légitime ambition de faire évoluer le rôle des usines d'épuration, aujourd'hui pôles de dépollution, demain pôles de transformation et de valorisation de matière.

C'est dans ce contexte de haute performance à faible empreinte environnementale que la recherche et l'innovation deviennent des atouts; des atouts pour répondre aux grands enjeux industriels et environnementaux qui se dessinent pour l'activité d'assainissement.

1. Une recherche au service des enjeux industriels de l'assainissement

1.1. L'assainissement face à six grands enjeux industriels et environnementaux

Les enjeux industriels et environnementaux sont aujourd'hui nombreux et parfois difficiles à concilier. On peut mettre en exergue les six grands enjeux suivants pour l'assainissement :

- Les acteurs de l'eau doivent garder la capacité à construire et exploiter les systèmes industriels adaptés à l'atteinte des objectifs réglementaires (DERU, DCE) ou stratégiques. Le Plan qualité de l'eau et baignade engagé en Île-de-France en 2016, en vue de l'organisation d'épreuves de natation en Seine lors des Jeux Olympiques et Paralympiques de Paris 2024, qui a supposé l'engagement de 1,4 milliard d'euros de travaux sur le système d'assainissement francilien en seulement 8 ans, en est une parfaite illustration.
- Il s'agit également de contribuer concrètement à l'atténuation du changement climatique, par la réduction des émissions carbonées des usines d'épuration, que ces émissions soient directes ou indirectes.
- La réduction des consommations en énergies et réactifs dans un objectif de maîtrise de l'empreinte économique, devenu saillant dans un contexte de tension sur l'énergie, constitue aussi un enjeu fort.
- La promotion de la récupération et de la valorisation des ressources « eaux et déchets » se dessine également comme une ambition forte, avec une volonté d'élargir à l'échelle des territoires. Le partenariat d'innovation COMETHA, engagé entre le SIAAP et l'Agence métropolitaine des déchets ménagers (SYCTOM) sur la question du co-traitement des boues et de la fraction organique résiduelle des ordures ménagères en est une illustration.
- Dans un contexte de changement climatique, la question de la fragilité des écosystèmes fluviaux doit se poser, notamment pour les cours d'eau recevant les effluents d'agglomérations de taille importante tels que la Seine francilienne. L'évolution des modes de gestion des systèmes d'assainissement, avec une prise en compte en temps réel de la qualité du milieu récepteur dans la définition des conditions d'exploitation, devient dans ce cadre une nécessité.

- Au-delà de l'évolution des filières, la gestion et le maintien en état du patrimoine existant sur lesquels reposent le transport et le traitement des eaux constituent également un enjeu à considérer pour pérenniser sa performance globale.

1.2. Les lignes directrices de la programmation scientifique innewatation au service de ces enjeux

C'est en réponse à ces grands enjeux que la programmation scientifique innewatation est née. La volonté est de faire de l'innovation un moyen pour accompagner les gestionnaires et les opérateurs vers un assainissement toujours plus performant et durable. Le SIAAP s'est donc associé à des organismes de recherche pour promouvoir ensemble une innovation publique dans le domaine de l'assainissement et faire de l'innovation une réalité industrielle.

Cette programmation scientifique porte trois lignes directrices majeures au service des enjeux économiques et environnementaux déjà détaillés :

- **Regarder autrement l'eau et les sous-produits dans les réseaux, les usines et les rivières.** Au cœur de cette ligne figure la mise en place d'outils et de méthodes innovantes pour mesurer autrement les paramètres classiques des matrices de l'assainissement (eau, boue et gaz) et aller plus loin dans la caractérisation de leurs compositions. Il s'agit également d'appréhender leurs compositions à travers leurs comportements ou les effets sur le vivant.
- **Progresser encore sur le pilotage des usines et leur préservation.** Cette ligne vise à proposer des outils numériques pour aider l'exploitation à choisir les meilleures pratiques pour limiter l'empreinte environnementale et économique. Il s'agit aussi de limiter l'usure des usines, mises à rude épreuve lors du traitement de l'eau en étudiant de manière approfondie les matériaux utilisés dans les ouvrages.
- **Repenser le rôle et la place de l'usine d'épuration dans la ville de demain.** L'objectif est de construire une usine sobre et performante vis-à-vis d'un large spectre de composés et d'en faire un lieu de production de ressources pour transformer l'usine d'épuration en STARRE (STation de Récupération des Ressources de l'Eau).

A travers ses lignes directrices, la programmation innewatation a pour ambition de connecter l'ensemble du continuum réseau d'assainissement - usine d'épuration - milieu naturel. Elle s'appuie notamment sur la coordination de programmes de recherche pluriannuels, dont le programme Mocopée qui se consacre à la recherche appliquée en usine d'épuration.

2. Mocopée, un programme pour un assainissement performant et durable

2.1. Un écosystème de recherche industrielle en expansion

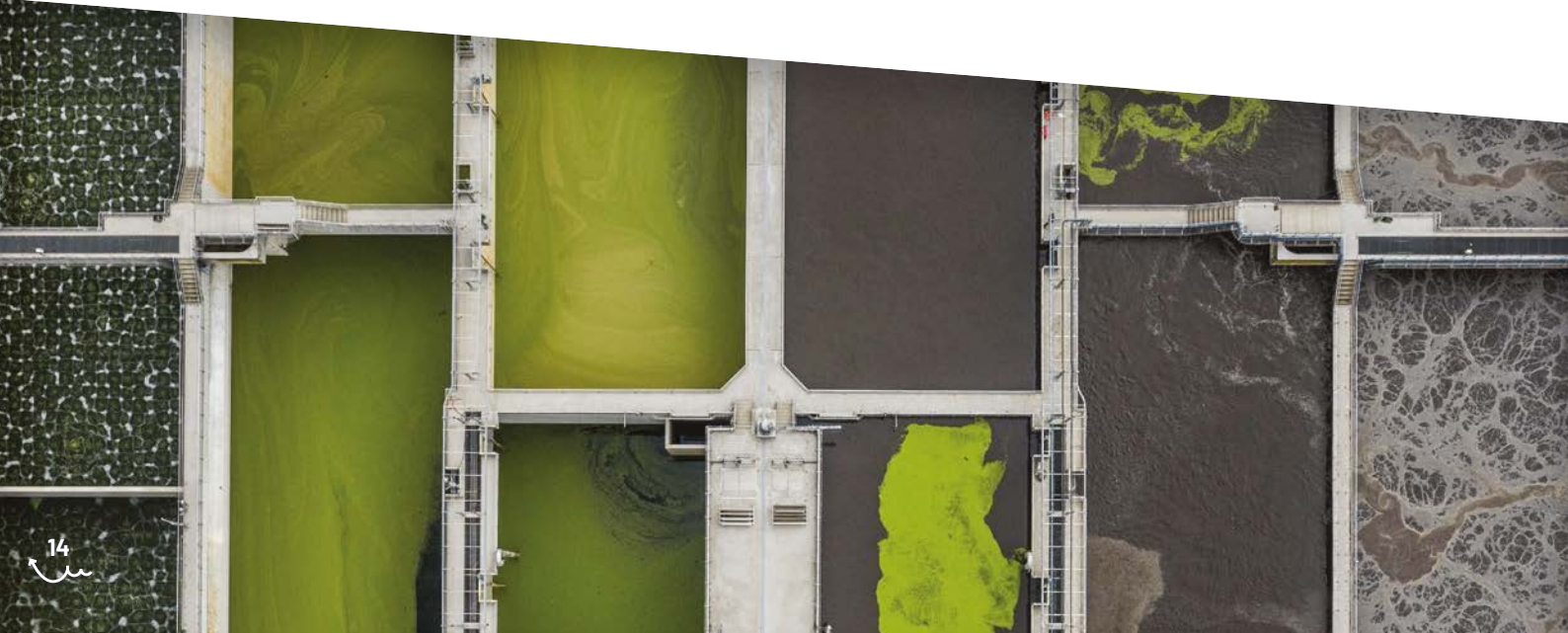
La genèse du programme Mocopée (Modélisation, contrôle et optimisation des procédés d'épuration des eaux) part d'un constat simple. Ces trente dernières années, la recherche prolifique menée en génie des procédés a permis d'accompagner l'évolution des outils industriels de transport et de traitement des eaux de la plupart des grandes agglomérations. L'effort d'innovation est aujourd'hui porté sur les pratiques d'exploitation et de maintenance de ces systèmes industriels. Le défi est d'être capable d'exprimer tout le potentiel de ces pôles de traitement. D'une part, il s'agit de définir les modes d'exploitation permettant de maîtriser en toutes circonstances les performances épuratoires des systèmes de traitement. Ces performances concernent les paramètres de qualité actuellement assujettis à la réglementation mais également les espèces impactantes d'un point de vue environnemental, non intégrées à ce jour dans les pratiques d'exploitation, telles que les gaz à effet de serre. D'autre part, il s'agit de proposer des modes d'exploitation des pôles de traitement permettant d'en limiter les coûts, les technologies compactes déployées dans la plupart des agglomérations urbaines étant intrinsèquement consommatrices en énergies et en réactifs chimiques. Enfin, il s'agit de proposer des pratiques de maintenance équilibrées permettant d'assurer le maintien de la performance industrielle tout en limitant les coûts de maintenance et de renouvellement au sein des installations.

C'est dans cette optique qu'a été lancé, en 2014, le programme de recherche Mocopée. Issu du rapprochement du SIAAP (Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne) avec l'Université de Technologie de Compiègne (UTC) et l'IRSTEA (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) devenu INRAE (Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement), il garantit un espace d'échange pérenne entre scientifiques et opérateurs pour travailler ensemble sur ces questions. Il crée une synergie entre les différentes équipes intégrées aux actions de recherche mais veille également à la mise en place d'échanges entre les acteurs de l'eau, indispensables pour la traduction de résultats scientifiques en retombées opérationnelles.

Une première phase s'est déroulée entre 2014 et 2017. Elle a permis de structurer des axes de recherche et de créer un écosystème propice à l'innovation. Elle a rassemblé dix équipes de scientifiques et cinq entreprises innovantes. L'élargissement du périmètre du programme et l'accroissement des moyens disponibles ont été l'occasion de densifier le consortium de celui-ci pour sa deuxième phase (2018-2022). La phase II a ainsi rassemblé une trentaine d'équipes scientifiques et d'entreprises innovantes.

2.2. Quatre axes de recherche en phase avec les objectifs de la démarche innovation

La structuration de Mocopée s'est opérée autour de quatre grands axes techniques pour les exploitants d'usine d'épuration : la métrologie appliquée à l'épuration des eaux, la modélisation et la commande des procédés d'épuration, la préservation de l'intégrité des systèmes de transport et de traitement des eaux usées et les concepts innovants dans le domaine du traitement des eaux usées.





L'**AXE 1**, tourné vers la métrologie et le traitement du signal est en synergie avec la ligne directrice de la programmation scientifique **inneauvation** qui vise à regarder autrement nos matrices au sein des usines d'épuration. La métrologie est aujourd'hui un levier essentiel pour faire évoluer les pratiques d'exploitation actuelles afin d'optimiser la conduite des infrastructures de traitement et les réseaux.

Au sein de cet axe, les grands objectifs scientifiques visent à faire émerger des systèmes innovants de mesure ou de caractérisation des matrices transportées et traitées dans les systèmes d'assainissement et à faire évoluer les pratiques en termes de traitement des signaux en vue d'obtenir des informations à haute valeur opérationnelle. A terme, il s'agit de déployer les méthodes développées comme outils d'expertise ou de pilotage des procédés de traitement telles que les mesures *in situ* (mesures en continu).



La modélisation des procédés et le contrôle-commande sont au cœur des thématiques de l'**AXE 2**. Il s'inscrit dans la ligne directrice **inneauvation** visant à optimiser le pilotage des usines. La force des outils de modélisation est de pouvoir reproduire et anticiper le plus précisément possible le fonctionnement des procédés voire les filières de traitement complètes. Transformer ces modèles en outils d'expertise ou d'aide à la décision à destination des exploitants est ainsi un vrai défi.

Les recherches au sein de cet axe visent à simuler le fonctionnement de tous les procédés de traitement des eaux mais aussi des boues et de combiner ces modèles en des modèles filières ou *via* un couplage des systèmes. Pour cela, il est indispensable d'améliorer les modèles phénoménologiques ou statistiques disponibles dans la communauté scientifique pour les appliquer à des procédés industriels. Ces outils d'expertise et d'aide à la décision permettront de poser les bases des systèmes d'exploitation intelligents de demain.

Il s'agit également de faire évoluer les outils mathématiques intégrés dans les boucles de commande des fluides pour développer des boucles de contrôle-commande qui permettront de repenser et d'améliorer les modes de régulation des effluents, air et réactifs.



L'**AXE 3** vise à explorer le vieillissement des ouvrages de transport et de traitement en assainissement. Il est en cohérence avec la ligne directrice de la programmation **inneauvation** visant à progresser sur la préservation des

usines. Les effluents et les gaz associés ont un impact sur les matériaux qui permettent de les stocker, de les transporter et de les traiter. Il s'agit de comprendre et de quantifier les processus biologiques et physico-chimiques impliqués dans le vieillissement des ouvrages de transport, de stockage et de traitement des eaux usées et des boues urbaines. Pour cela, il est indispensable d'améliorer la connaissance scientifique sur les processus de dégradation des matériaux membranaires, des structures bétonnées, des pièces métalliques et des divers matériaux supports, intégrés dans les ouvrages d'assainissement.

L'objectif est de proposer des méthodes innovantes pour diagnostiquer et anticiper le vieillissement des structures et matériaux. Il s'agit également d'améliorer les pratiques opérationnelles en termes de construction et réhabilitation d'ouvrages et de définition des conditions d'exploitation.



Faire de l'usine d'épuration une usine de récupération des ressources issues des eaux usées est l'une des lignes directrices de **inneauvation** mais également l'un des objectifs de l'**AXE 4**. Il vise à évaluer les modes de gestion et les procédés innovants permettant la valorisation des ressources contenues dans les eaux usées et les déchets issus du territoire en apportant un éclairage scientifique sur des solutions à faible maturité technologique. L'axe 4 ambitionne également d'explorer des voies innovantes de traitement et de valorisation pour les usines du futur.

Ces travaux permettront d'apporter les éléments scientifiques nécessaires pour orienter les évolutions de l'outil industriel, notamment dans le cadre de l'évolution de l'activité assainissement vers la transformation de matière.

3. Un retour d'expérience complet autour de 21 actions de recherche

Le présent ouvrage clôt la phase II (2018-2022). Il donne un aperçu détaillé des avancées scientifiques marquantes obtenues pendant cette deuxième phase. Ce sont au total 21 chapitres scientifiques et techniques qui sont répartis au sein de quatre parties correspondant aux quatre axes du programme. Ces 21 actions de recherche ont été choisies pour illustrer à la fois la diversité des actions menées au sein de Mocopée mais également pour les avancées scientifiques et techniques qu'elles ont apportées. Certaines d'entre elles trouvent d'ailleurs leur prolongement au cœur de la phase III.



MÉTROLOGIE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

18 — INTRODUCTION

20 — CHAPITRE 1

Vers une mesure in situ et à haute fréquence de la DCO et de la DB05 dans les eaux usées

32 — CHAPITRE 2

Vers une détermination en ligne et à haute fréquence du potentiel méthanogène des boues d'épuration

48 — CHAPITRE 3

Systèmes de traitement anaérobie des boues : mieux comprendre le lien entre communauté microbienne et fonctionnement

60 — CHAPITRE 4

Le virus SARS-CoV-2 en usine d'épuration : présence, persistance et élimination dans les filières eau et boue

74 — CHAPITRE 5

Retour d'expérience sur la mesure en ligne de la perturbation endocrinienne des eaux usées traitées et milieux récepteurs

86 — CHAPITRE 6

Analyse des émissions de N₂O par les biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre du SIAAP

98 — CHAPITRE 7

Propriétés rhéologiques des boues urbaines

INTRODUCTION



Sabrina Guérin-Rechdaoui

SIAAP - Direction Innovation



Gilles Varrault

Université Paris-Est Créteil - LEESU

Au sein de la phase II, l'objectif principal de l'**AXE 1** a été de mener les actions jusqu'à leur applicabilité opérationnelle. Viser une utilisation opérationnelle d'une solution innovante en industrie, telle que dans les usines de traitement d'eaux usées, nécessite plusieurs étapes de recherche, d'étude, de preuve de concept et de persévérance. En parallèle, de nouvelles actions métrologiques ont été abordées pour appréhender les trois matrices d'usine d'épuration : liquides, biosolides et gaz. Ces types de matrices présentent souvent des enjeux communs mais des verrous scientifiques et techniques différents. Les principales avancées obtenues au sein de cet axe durant cette deuxième phase sont retracées ci-après en sept chapitres.

Le premier chapitre aborde l'une des avancées « phares » de cet axe. Il s'agit du potentiel de la spectroscopie de fluorescence 3D pour une caractérisation fine et à haute fréquence de la matière organique des effluents urbains (**CHAPITRE 1**). Durant la première phase du programme, les travaux de thèse d'Angélique Goffin (2014-2017), ont permis d'identifier des

composantes spécifiques aux effluents urbains et de proposer les premières corrélations entre les signaux spectraux de fluorescence et les paramètres usuels en assainissement, tels que la DCO ou la DBO5. La conception d'une sonde de mesure basée sur ces premiers résultats a été engagée, dès le démarrage de la deuxième phase. Elle a permis de concevoir le premier prototype de sonde nommé Fluocopée® ainsi que le dépôt d'un brevet européen. La capacité de cette sonde prototype à mesurer en temps réel la DCO et la DBO5 dans les eaux usées a été évaluée en conditions industrielles sur l'usine d'épuration de Seine aval du SIAAP.

Parallèlement, cette technologie de spectroscopie de fluorescence 3D a été explorée pour caractériser les boues urbaines en comparaison avec les méthodes approuvées basées sur la spectroscopie de proche infrarouge (**CHAPITRE 2**). L'objectif est d'estimer les paramètres de qualité des boues classiquement suivis en usine mais également pour déterminer leur potentiel de production de méthane (BMP). Ce dernier étant un paramètre peu utilisé

à l'opérationnel au regard du temps d'analyse relativement long (21 jours). Ces objectifs permettront un suivi en temps réel de la qualité des boues urbaines notamment dans un but d'optimisation de la digestion anaérobie. Actuellement, les outils de pilotage des unités industrielles de digestion anaérobie des boues urbaines restent relativement simples, basés sur des paramètres classiques tels que la matière sèche (MS) ou la matière volatile (MV) et très peu permettent d'en prédire les dysfonctionnements biologiques. Dans cet objectif, les outils de biologie moléculaire de métabarcoding 16s semblent présenter un potentiel très intéressant pour anticiper ces dysfonctionnements biologiques à travers la caractérisation des communautés microbiennes des boues ou biodéchets lors du processus de digestion anaérobie. La présence ou l'abondance de certaines espèces microbiennes pourraient nous renseigner sur l'état biologique des digesteurs suivis voire nous alerter sur des éventuelles dérives.

Ce travail de caractérisation et d'identification a été mené sur des pilotes de digestion selon des conditions opératoires contrastées allant jusqu'au phénomène d'inhibition biologique (**CHAPITRE 3**). Les résultats obtenus sont très encourageants et présagent, avec les évolutions technologiques rapides, une applicabilité opérationnelle intéressante.

L'applicabilité opérationnelle de ces outils de biologie moléculaire a été mise en évidence dans le cadre de la pandémie de COVID-19 à travers les techniques de RT-qPCR et de PCR digitale pour quantifier l'ARN du virus SARS-CoV-2, responsable de cette maladie respiratoire. Après un travail de développement et d'ajustement des méthodes analytiques notamment pour les matrices boues, une étude complète sur l'efficacité des usines d'épuration du SIAAP vis-à-vis de ce virus a été menée. Un suivi à l'échelle industrielle et pendant plusieurs mois a été opéré sur la filière « eau » et la filière « boue » sur quatre usines de traitement du SIAAP. Des expérimentations parallèles à l'échelle laboratoire ont également été réalisées pour une compréhension fine du comportement du virus SARS-CoV-2 en usine d'épuration tel que le niveau de persistance dans les boues ou l'hygiénisation de la digestion anaérobie (**CHAPITRE 4**).

L'une des ambitions de la démarche inn^{eau}vation et de l'**AXE 1** de Mocopée est de regarder autrement nos matrices. Il s'agit notamment d'utiliser une approche intégrative, les bioessais. L'objectif est de caractériser directement les

effets sur le vivant des substances chimiques présentes dans les effluents, tels que la perturbation endocrinienne ou les dommages à l'ADN, et non plus en termes de composition. Cette approche permet une analyse des matrices sans *a priori* et permet d'intégrer les éventuels effets de synergie entre des substances ou groupes de substances. Il s'agit d'identifier les modèles biologiques adaptés pour des matrices environnementales, de les comprendre et de viser une utilisation opérationnelle en disposant d'un référentiel de données. Durant cette phase, un dispositif de mesure en ligne de la perturbation endocrinienne thyroïdienne a été déployé pendant plusieurs mois sur des eaux usées traitées et eaux de Seine, marquant une avancée significative sur ce type de modèle biologique (**CHAPITRE 5**).

Une autre manière de regarder nos matrices est de s'intéresser aux espèces intermédiaires notamment celles issues du cycle de l'azote. Le protoxyde d'azote, ce puissant gaz à effet de serre, a fait l'objet d'un suivi particulier sur deux usines du SIAAP. L'objectif était de quantifier ce gaz lors du processus de nitrification par biofiltration, un procédé particulièrement émetteur, de comprendre sa dynamique d'apparition en lien avec les conditions d'exploitation et enfin d'identifier des leviers de réduction. Les enseignements tirés de cette première phase présentent un intérêt opérationnel fort pour l'ensemble de la communauté de l'assainissement avec des premières retombées opérationnelles à découvrir au sein du **CHAPITRE 6**.

Le dernier chapitre de cet axe aborde les propriétés physiques et mécaniques des boues en usine d'épuration. La question du transport des boues reste aujourd'hui difficile à appréhender au regard de la rhéologie complexe du matériau, des phénomènes de sédimentation et floculation et de son glissement à la paroi des canalisations. Or, la compréhension des phénomènes régissant le transport est une condition nécessaire au dimensionnement des ouvrages et aux bonnes conditions d'exploitation de la filière de traitement et valorisation des boues. L'objectif était de donc de mettre au point les protocoles expérimentaux spécifiques pour évaluer ces propriétés d'écoulement et de constituer une base de données sur différents types de boues du SIAAP. Ces résultats présentent une réelle portée opérationnelle pour une prise de décision objective, notamment lors du dimensionnement des systèmes de transport (**CHAPITRE 7**).

CHAPITRE 1

Vers une mesure *in situ* et à haute fréquence de la DCO et de la DB05 dans les eaux usées

Angélique Goffin¹, Nadège Musabimana¹, Jérôme Cluzeau², Amélie Surmont², Céleste d'Allens², Sabrina Guérin-Rechdaoui³, Vincent Rocher³, Gilles Varrault^{1}**

¹ Université Paris Est-Créteil, LEESU, Créteil, France - *angelique.goffin@u-pec.fr ; **varrault@u-pec.fr

² SIAAP, Mission Mutations Technologiques, Usine Seine aval, Maisons-Laffitte, France

³ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

La sonde de fluorescence in situ et à haute fréquence nommée Fluocopée[®] a été développée pour mieux suivre les variations de qualité et quantité de matière organique dissoute en usine d'épuration des eaux usées grâce à un large choix de fluorophores disponibles (n=32). Les tests de qualifications de cet outil démontrent une bonne précision des mesures effectuées pour des solutions de calibration ainsi que pour des échantillons d'eaux usées et de rivière. La sonde Fluocopée[®] présente une sensibilité suffisante pour une utilisation en milieu aquatique et même dans les processus de potabilisation.

A l'occasion de son déploiement en sortie de décantation de l'usine d'épuration des eaux usées Seine aval (1 500 000 m³/j, SIAAP, Achères), des modèles prédictifs des DB05 et DCO solubles et totales ont pu être établis. Dans le cas des DB05 et DCO solubles les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites sont de l'ordre de 5 à 10 %. Les R² de validation sont respectivement de 0,86 et 0,89. L'implémentation de sondes Fluocopée[®] en usine de traitement des eaux usées ouvre la voie à la caractérisation in situ et à haute fréquence des effluents à traiter. Cela permettra par exemple une meilleure gestion en temps réel des procédés et la réalisation d'économies de réactifs chimiques (ex : méthanol) ou encore d'énergie (ex : pompage, aération).

Introduction

Les variations de qualité et quantité de Matière Organique (MO) dans les eaux usées influencent l'efficacité des procédés de traitement biologique. A l'échelle de la journée, les eaux usées présentent de larges variations de concentrations en MO biodégradable. La connaissance en temps réel et à haute fréquence des quantités de MO biodégradable dans les eaux usées permettrait d'optimiser les traitements épuratoires. Par exemple, en amont du traitement biologique, cela permettrait une meilleure gestion des procédés et la réalisation d'économies de réactifs chimiques (ex : méthanol) ou encore d'énergie (ex : pompage, aération).

En usine de traitement des eaux usées, la MO peut être caractérisée par des mesures de Demande Biochimique en Oxygène (DBO5) et de Demande Chimique en Oxygène (DCO). Néanmoins, la mesure expérimentale normée de ces paramètres est chronophage (DCO : 2 h ; DBO5 : 5 j), présente d'importants coûts de mise en œuvre et n'est pas directement applicable *in situ* pour suivre en temps réel la MO et sa fraction biodégradable dans les effluents. Il est alors nécessaire d'identifier des méthodes alternatives permettant de caractériser en *in situ*, en temps réel et à haute fréquence la MO contenue dans les eaux usées en usine d'épuration.

Des travaux menés au LEESU (Goffin *et al.*, 2018, 2019) dans le cadre de la phase 1 du programme Mocopée (2014-2017) ont montré l'intérêt de la spectrométrie de fluorescence 3D comme outil de suivi de la MO Dissoute (MOD) dans les eaux usées. Cette méthode de mesure optique est rapide, non destructive et présente de faibles coûts. Le fonctionnement de cette méthode repose sur le phénomène de fluorescence : 1) excitation des molécules organiques contenues dans l'échantillon par des photons envoyés par une source lumineuse et 2) émission de photons par les molécules organiques suite à leur désexcitation. Les longueurs d'onde des photons émis (Em) par fluorescence dépendent des longueurs d'onde des photons excitateurs (Ex) et de la structure chimique des molécules organiques qui contiennent des groupements fluorescents (fluorophores). La spectroscopie de fluorescence permet d'apporter de nombreuses informations relatives à la quantité (intensité de fluorescence) et la qualité (type de fluorophores) de la MOD de l'échantillon. Les fluorophores localisés à (Ex/Em : 270-280/300-320 nm) et (Ex/Em : 270-280/320-380 nm) correspondent à des substances de type protéinique. Il s'agit généralement de MO récemment formée et aisément biodégradable. D'autres fluorophores localisés à (Ex/Em : 230-260/380-420 nm)

et (Ex/Em : 330-370/420-480 nm) correspondent à de la matière organique plus ancienne, transformée (substances humiques) et plus difficilement biodégradable (Coble, 1996).

Initialement utilisée dans les milieux marins et continentaux (Fellman *et al.*, 2010), il était important de tester son potentiel d'application à la caractérisation des eaux usées en identifiant des fluorophores adaptés à cette matrice. Les travaux menés sur les eaux usées brutes de 6 usines du SIAAP (Seine Morée, Marne aval, Seine centre, Seine Grésillons, Seine amont, Seine aval) ont permis d'identifier ces fluorophores spécifiques (Goffin, 2017). Les eaux usées d'entrée d'usine présentent un signal de fluorescence dominé par des fluorophores associés à de la MOD biodégradable. Au contraire, les plus faibles intensités du signal de fluorescence sont liées aux composés fluorescents réfractaires à la biodégradation. Des variations horaires de l'intensité de fluorescence en entrée de ces usines ont également été observées témoignant de la variabilité des qualité et quantité de MOD fluorescente. Ces fluorophores peuvent être utilisés comme indicateurs de la qualité et de la quantité de la MOD pour cette matrice. L'utilisation des intensités de fluorescence mesurées pour ces différents fluorophores comme variables explicatives dans des modèles de régression linéaire multiple ont permis de mettre en évidence leurs très bonnes corrélations statistiquement significatives avec des mesures normées de la DBO5 (r^2 ajusté = 0.839, $p < 0,0001$) ainsi que de la DCO (r^2 ajusté = 0.799, $p < 0,0001$) (Goffin *et al.*, 2018 ; 2019).

Matière organique

**Demandes chimique
et biochimique en oxygène**

**Mesures *in situ* et à haute
fréquence**

Optimisation traitement

Monitoring

MOTS CLÉS

L'ensemble de ces travaux a toutefois été réalisé sur des échantillons prélevés de manière ponctuelle et analysés au laboratoire. Cette méthodologie ne permet pas une analyse en temps réel et à haute fréquence des eaux usées nécessaire pour une gestion en temps réel des procédés épuratoires. C'est pourquoi, il a été décidé de recourir à l'utilisation d'une sonde de mesure par fluorescence *in situ* mesurant à haute fréquence et temps réel.

Les travaux de la phase 1 du programme Mocopée et ceux de la littérature ont démontré que généralement 6 à 10 fluorophores liés à la MO étaient observés dans les eaux usées et milieux aquatiques (Goffin *et al.*, 2018 ; Carstea, 2020). Or, les sondes de fluorescence commerciales destinées à la caractérisation de la MOD ne permettent de suivre qu'un à trois fluorophores, ce qui offre une caractérisation limitée de la MO. Pour ces raisons, il a été décidé de développer une sonde de fluorescence nommée Fluocopée® au LEESU dans le cadre de la phase 2 du programme Mocopée en collaboration avec la Direction Innovation du SIAAP : un brevet national et européen a été déposé. Elle permet, en moins de 10 min, la mesure (avec une haute sensibilité) de plusieurs dizaines de fluorophores (32 dans sa version actuelle) dont les fluorophores utilisés dans le cadre des travaux de la phase 1 pour la prédiction de la DBO5 soluble et de la DCO soluble.

Ce chapitre présente : la qualification de la sonde Fluocopée® ainsi qu'un retour d'expérience sur son déploiement opérationnel en sortie de l'étape de décantation de l'usine Seine aval (SAV, 1 500 000 m³/j, Achères, Yvelines) pour la mesure de la DBO5 et de la DCO à haute fréquence (1 mesure/15 min)

et *in situ* (thèse N. Musabimana, Mocopée phase 2). A l'occasion de ce déploiement, parallèlement aux mesures effectuées par la sonde, des mesures de DBO5 et DCO solubles et totales ont été effectuées avec les méthodes normées sur des échantillons ponctuels. Ces mesures expérimentales vont nous permettre d'établir des modèles prédictifs de la DBO5 et de la DCO par la sonde Fluocopée®. Cela ouvrirait la voie à une mesure *in situ*, à haute fréquence et en temps réel de ces paramètres dans les eaux usées ce qui permettra une meilleure gestion des procédés épuratoires des eaux usées (réactifs chimiques, énergie, aération, etc.) et donc des économies d'énergie et de réactifs et une amélioration de l'efficacité des traitements.

1. Caractéristiques techniques et performances de la sonde Fluocopée®

Dans l'objectif de pallier le faible nombre de couples d'excitation émission de fluorescence mesurés (3 fluorophores) par les sondes disponibles dans le commerce, la sonde de mesure Fluocopée® a été développée (32 fluorophores). Une description de celle-ci et une démonstration de ses performances sont présentées ci-après.

1.1. Description de la sonde Fluocopée®

La sonde Fluocopée® est constituée de deux parties, un capteur immergé (A) et un rack de surface (B) et reliés par un faisceau de fibres optiques (FIGURES 1 et 2).

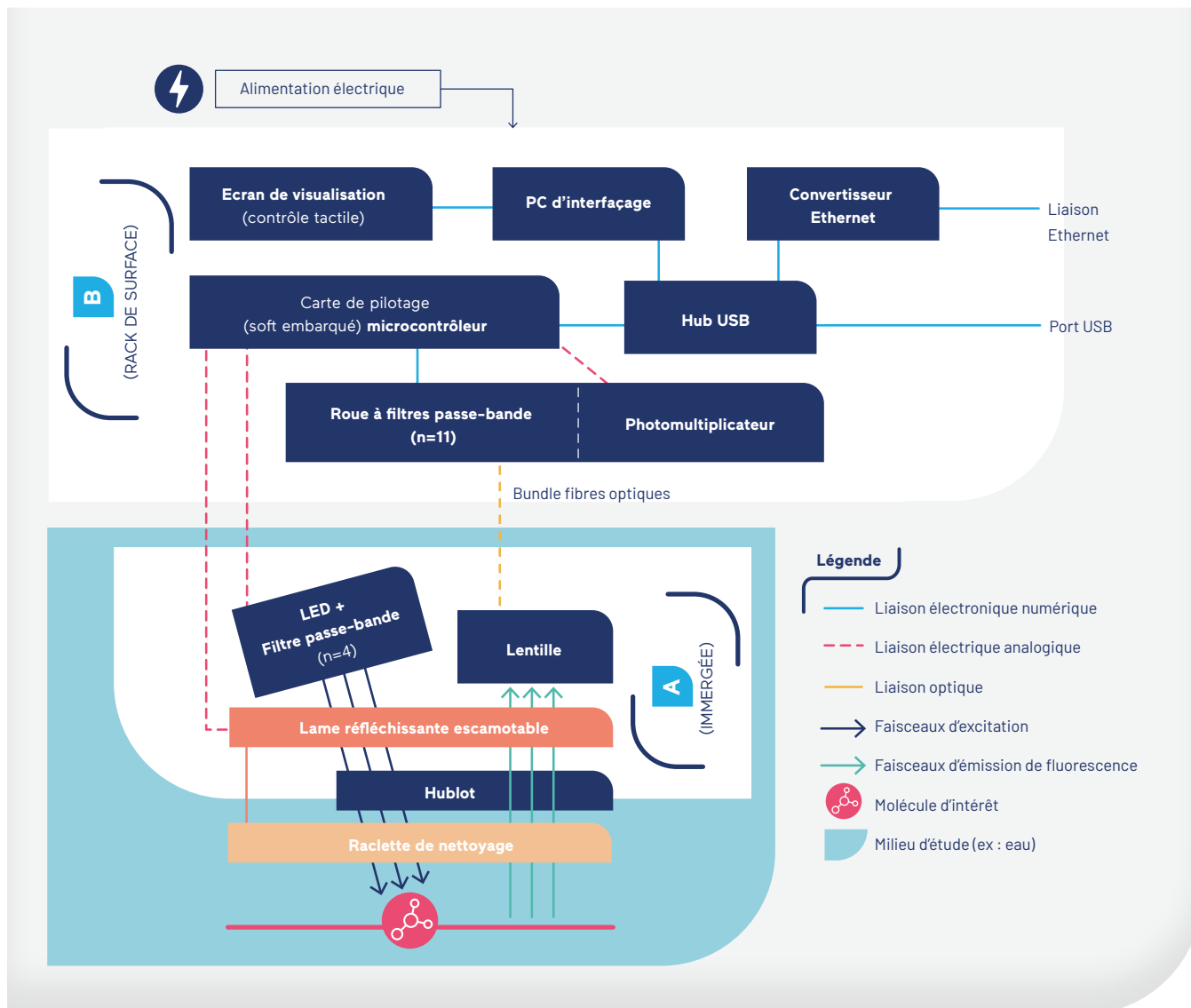
FIGURE 1

Photo de la sonde Fluocopée® composée d'un capteur immergé (A) et d'un rack de surface (B)



FIGURE 2

Schéma d'illustration des composants de la sonde Fluocopée® composée d'une partie immergée (A) et d'un rack de surface (B)



La partie **A** est immergée dans le milieu aqueux où se trouve l'analyte (102 mm de diamètre ; 98 mm de hauteur). La partie **B** (235 x 255 x 195 mm) de la sonde, constitue le bloc de surface.

La partie **A** est en contact direct avec le milieu étudié via un hublot en quartz. Cette partie contient 4 LED (largeur de raie émise à mi-hauteur : 10 nm) qui servent de sources d'Ex aux longueurs d'onde suivantes : 275 nm (LED 1) ; 310 nm (LED 2) ; 340 nm (LED 3) et 365 nm (LED 4). Devant chaque LED, un filtre passe-bande (OD 6) présentant une faible bande passante (10 nm) autour de la longueur d'onde d'intérêt d'émission a été installé. Chaque LED est allumée séquentiellement en fonction des couples d'Ex/Em souhaités. Elles sont placées en cercle autour d'un hublot, avec une orientation

géométrique optimisée pour que les photons d'excitation atteignent la zone d'exposition présentant l'analyte cible dans le milieu d'étude. Les photons émis par l'analyte lors du phénomène de fluorescence sont collectés par un canal de collecte unique. Celui-ci possède une lentille convergente qui sert à focaliser les photons émis pour les injecter dans la fibre optique qui est reliée au module de surface contenant le module de détection. Une connexion électrique-analogique entre les 2 parties de la sonde (**A** et **B**) permet l'alimentation électrique de la partie immergée.

A la sortie de la fibre optique, le rack de surface (**B**) dispose d'une lentille convergente pour injecter le signal de fluorescence émis à travers un filtre passe-bande disponible sur la roue à filtres. Neuf filtres passe-bande sont

disponibles sur la roue à filtres, ils permettent de sélectionner la longueur d'onde d'Em d'intérêt. Les filtres passe-bande d'Em implémentés sur cette sonde présentent les longueurs d'ondes centrales suivantes (bande passante : 10 nm) : 300 ; 320 ; 340 ; 355 ; 375 ; 405 ; 436 ; 460 et 492 nm. Le signal de fluorescence filtré est ensuite quantifié par le photomultiplicateur. Le système électronique (i.e. microcontrôleurs, alimentations) de la sonde Fluocopée® n'est pas décrit dans le cadre de ce chapitre.

Un micro-ordinateur avec un écran tactile fonctionnant sous Windows® équipé d'une Interface Homme-Machine (IHM) développée spécialement pour ce dispositif est implanté dans la partie B de la sonde. L'IHM permet de piloter et paramétrer le fonctionnement de la sonde : choix des couples d'Ex/Em à mesurer, sensibilité du photomultiplicateur, fréquence de nettoyage du hublot, date/heure du début/fin des mesures, modes de transmissions des données (4-20 mA, Modbus, Ethernet), etc.

La sonde Fluocopée® peut afficher les données brutes de fluorescence de chaque couple de fluorophores disponibles (ici 32). Il est aussi possible de renseigner une équation de conversion du signal de fluorescence (comportant un ou plusieurs fluorophores) en un paramètre de suivi calculé en temps réel par l'IHM. Le nombre de paramètres créés et suivis n'est pas limité. Par ce moyen, les concentrations des paramètres suivants peuvent être obtenus : DBO5 (mgO₂/L), DCO (mgO₂/L), quantité d'acides humiques (mg/L), tyrosine (µg/L) et tryptophane (µg/L). Un affinage des coefficients des équations de conversion rentrées est possible en réalisant un étalonnage du dispositif avec des mesures contradictoires (mesures normées) du paramètre souhaité.

La correction par l'IHM des intensités de fluorescence obtenues vis-à-vis des effets de filtres internes, de turbidité et de température est réalisable par la prise en compte de leurs mesures réalisées *via* d'autres sondes connectées au rack de surface.

Le traitement des données et l'affichage des mesures sur l'écran du micro-PC (Rack de surface- Partie B) sont réalisés en temps réel. La partie B dispose d'une sortie Ethernet permettant de connecter la sonde à d'autres IHM (ex. système de contrôle d'une usine de traitement des eaux usées ou de l'eau potable) pour la communication des données obtenues en temps réel telles que la DBO5 ou la DCO. Un port USB permet d'extraire les données mesurées stockées (fichier au format « .txt »).

La partie A de la sonde présente une innovation mécanique qui permet à la fois le nettoyage du hublot et le contrôle des

variabilités temporelles de la puissance émise par les LED et de la sensibilité du détecteur. Elle est constituée d'un unique axe mécanique qui permet le mouvement d'une raclette de nettoyage placée dans le milieu aqueux à l'extérieur du hublot, ainsi que le mouvement d'une lame réfléchissante (escamotable) placée de l'autre côté du hublot à l'intérieur de la sonde. A une fréquence définie par l'utilisateur, la lame se place au centre du hublot face aux LED et au canal de collecte. Pour chaque LED alternativement, le signal émis est réfléchi par cette lame et quantifié par le détecteur. Lors de cette mesure, la fluorescence potentielle de l'échantillon dans lequel est immergée la partie A est très faible par rapport au signal dû aux réflexions sur la lame. Cette correction peut donc être effectuée quel que soit le milieu dans lequel est immergée la sonde. Ce dispositif, en suivant la variabilité temporelle de la puissance émise par les LED et de la sensibilité du détecteur, permet d'en corriger les dérives.

1.2. Qualification de la sonde Fluocopée®

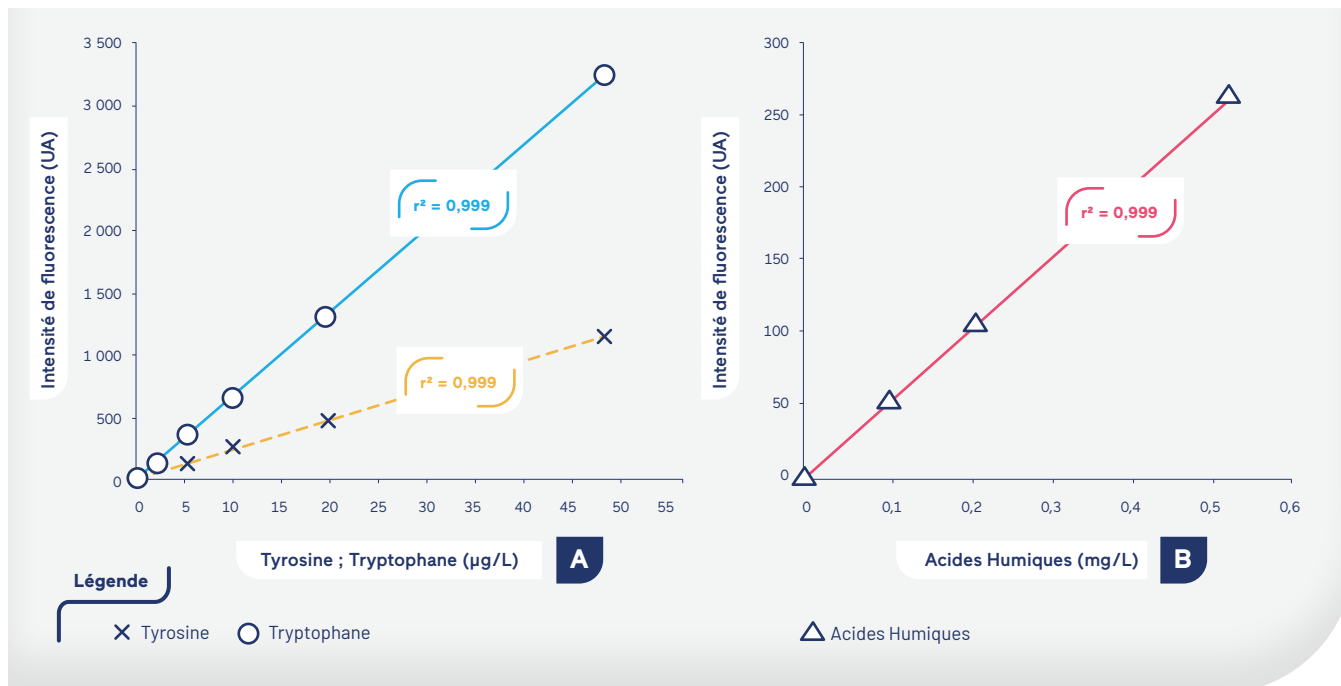
Le processus de qualification de la sonde Fluocopée® passe par différents tests (linéarité de la réponse, sensibilité, exactitude) décrits ci-après. L'ensemble de ces tests a été réalisé à l'obscurité totale dans un bécher en verre de 2 L contenant un volume de 1,6 L de solution testée. La sonde Fluocopée® était maintenue par un ensemble de potences permettant de garantir la reproductibilité des conditions d'immersion de la sonde.

Pour la réalisation des tests, les solutions d'étalonnages ont été choisies de façon à couvrir les zones du spectre de fluorescence associées à la MO des eaux usées et du milieu récepteur (fluorescence des composés de types protéiniques et substances humiques). Des solutions de DL-Tyrosine et DL-Tryptophane (Sigma-Aldrich) de différentes concentrations (0 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 50 ; µg/L) ont été préparées. Des solutions d'acides humiques (pH 8) de différentes concentrations (0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 mg/L) ont également été préparées.

Pour chaque fluorophore suivi et pour chaque jour de mesure, l'intensité de fluorescence est mesurée dans un blanc d'eau ultra pure (MiliQ, IQ 7000, Merck®). La valeur mesurée est ensuite soustraite à l'intensité de fluorescence mesurée dans l'échantillon. Les intensités de fluorescence sont exprimées en unités arbitraires (en UA), elles sont en réalité mesurées en mV (tension mesurée au détecteur). Nous présenterons uniquement les résultats de qualification pour les couples d'Ex/Em suivants : 275/300 nm (tyrosine), 275/375 nm (tryptophane) et 365/436 nm (acides humiques).

FIGURE 3

Courbes de calibration pour la tyrosine (275/300 nm) et le tryptophane (275/375 nm)(A) et les acides humiques (365/436 nm)(B) obtenues pour la sonde Fluocopée®



Les calibrations ont été effectuées en triplicat, les concentrations moyennes sont représentées ici.

1.2.1. Calibration

Les calibrations de la sonde Fluocopée® ont été réalisées selon le dispositif décrit précédemment avec des solutions étalons de tyrosine, tryptophane et acides humiques. Les résultats obtenus pour chacune des solutions d'étalonnage (mesures en triplicats) sont présentés dans la FIGURE 3.

Pour tous les fluorophores, une très bonne linéarité est observée entre l'intensité de fluorescence mesurée par Fluocopée® et les concentrations des composés étudiés ($r^2 = 0,999$).

1.2.2. Sensibilité

Les pentes moyennes des droites de calibration obtenues pour chaque fluorophore ainsi que l'écart-type sur les valeurs mesurées pour le blanc (n=50) ont permis de calculer des limites de quantification (LQ) et de détection (LD) de la sonde Fluocopée® pour chacun des 3 fluorophores (TABLEAU 1).

Les LD et LQ obtenues sont très inférieures aux concentrations minimales mesurées en fluorescence pour la tyrosine, le tryptophane et les acides humiques en sortie des usines du SIAAP mais aussi en rivière dans le bassin de la Seine (données Mocopée phase I, n = 400 - Thèse Goffin, 2017). La sensibilité obtenue est donc largement compatible avec un suivi de la MOD dans le bassin de la Seine et les étapes de traitement des eaux usées.

TABLEAU 1

Limites de détection et de quantification pour la tyrosine, le tryptophane et les acides humiques obtenues avec la sonde Fluocopée® ainsi que leurs concentrations minimales mesurées dans différents types d'eaux

	Tyrosine (275/300 nm)	Tryptophane (275/375 nm)	Acides Humiques (365/436 nm)
LD	0,6 µg/L	0,1 µg/L	0,03 mg/L
LQ	2,0 µg/L	0,3 µg/L	0,1 mg/L
[min] Rejet usine SIAAP	20 µg/L	52 µg/L	9 mg/L
[min] Seine, Marne, Oise (2015-2016)	15 µg/L	14 µg/L	2 mg/L

1.2.3 Exactitude des mesures

La justesse des mesures de la sonde Fluocopée® a été vérifiée à l'aide d'un spectrofluorimètre de pailasse (JASCO FP 8300) qui servira de méthode de référence. Les échantillons testés (n=11) ont été obtenus par dilution progressive d'un échantillon de rejet de l'usine Seine centre (octobre 2021) avec de l'eau de Seine (Choisy - octobre 2021). Les mesures de fluorescence ont été réalisées en parallèle avec le spectromètre de fluorescence de pailasse et la sonde Fluocopée®. Les mesures obtenues ont été converties en équivalents tyrosine, tryptophane et acides humiques *via* les courbes d'étalonnage des appareils respectifs (FIGURE 4).

En moyenne (selon le fluorophore), sur l'ensemble des mesures réalisées, les écarts observés sont inférieurs à 10 % entre les valeurs mesurées par le spectrofluorimètre de pailasse et la sonde Fluocopée®. La justesse des mesures réalisées avec la sonde pour l'ensemble des échantillons est donc tout à fait satisfaisante.

La caractérisation de la fidélité des mesures effectuées avec la sonde Fluocopée® a été obtenue *via* le calcul des écart-types relatifs sur des mesures répétées (n=60) de différents types d'échantillons (eau de Seine, eaux usées, étalons tyrosine, tryptophane ou acides humiques). Ceux-ci sont systématiquement inférieurs à 3 % pour l'ensemble des fluorophores.

L'exactitude (i.e fidélité et justesse) de la sonde Fluocopée® est de très bon niveau, confirmant les bonnes performances de cet outil. La partie suivante présente un exemple de déploiement de celui-ci dans les eaux décantées de l'usine Seine aval (SAV) du SIAAP.

2. Utilisation de la sonde Fluocopée® dans les eaux décantées de l'usine Seine aval et établissement des modèles predictifs des DBO5 et DCO solubles et totales

La connaissance en temps réel des stocks de carbone dégradable (chimiquement : DCO et biochimiquement : DBO5) disponible en amont du traitement biologique va permettre une gestion optimisée de celui-ci. Pour ce faire, cette partie présente un exemple de déploiement et d'utilisation de la sonde Fluocopée® en sortie de décantation de l'usine Seine aval.

2.1. Implémentation de la sonde Fluocopée® et campagnes contradictoires

La sonde Fluocopée® a été déployée depuis novembre 2021 à l'usine Seine aval en sortie de l'étape de décantation (FIGURE 5) par la Mission Mutations Technologiques du SIAAP en collaboration avec le LEESU. Il s'agissait à l'époque de la version 1 de Fluocopée® capable de mesurer 10 fluorophores contre 32 pour les versions suivantes. Toutes les mesures de fluorescence (n=10 fluorophores) réalisées par la sonde (freq. 1 mesure/15 min) ont été corrigées des effets de filtres interne et des interférences dues aux particules en suspension grâce aux valeurs d'absorbance UV (254 nm) et de turbidités mesurées en parallèles des mesures de la sonde Fluocopée®. Cette correction a été effectuée selon une méthodologie décrite par ailleurs (Goffin *et al.*,2020) avec des équations de corrections établies pour ces travaux.

FIGURE 4

Comparaison des mesures de composés fluorescents en équivalent Tyrosine (A) Tryptophane (B) et Acides Humiques (C) obtenues avec la sonde et le spectrofluorimètre de pailasse (Jasco FP8300) pour des mesures réalisées dans différents mélanges d'eau de Seine (Choisy) et d'eau de rejet de l'usine Seine centre

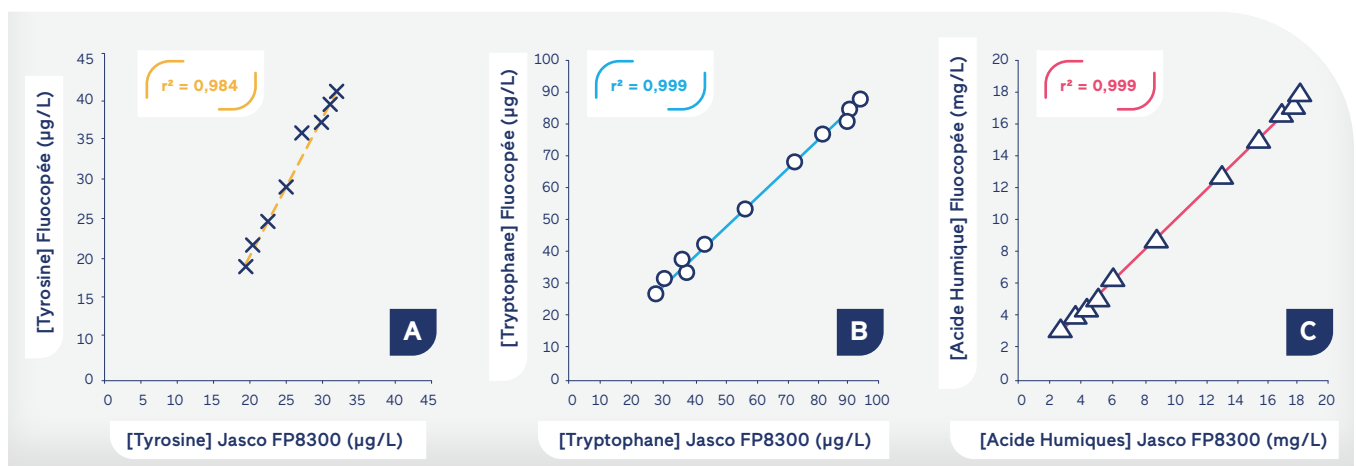
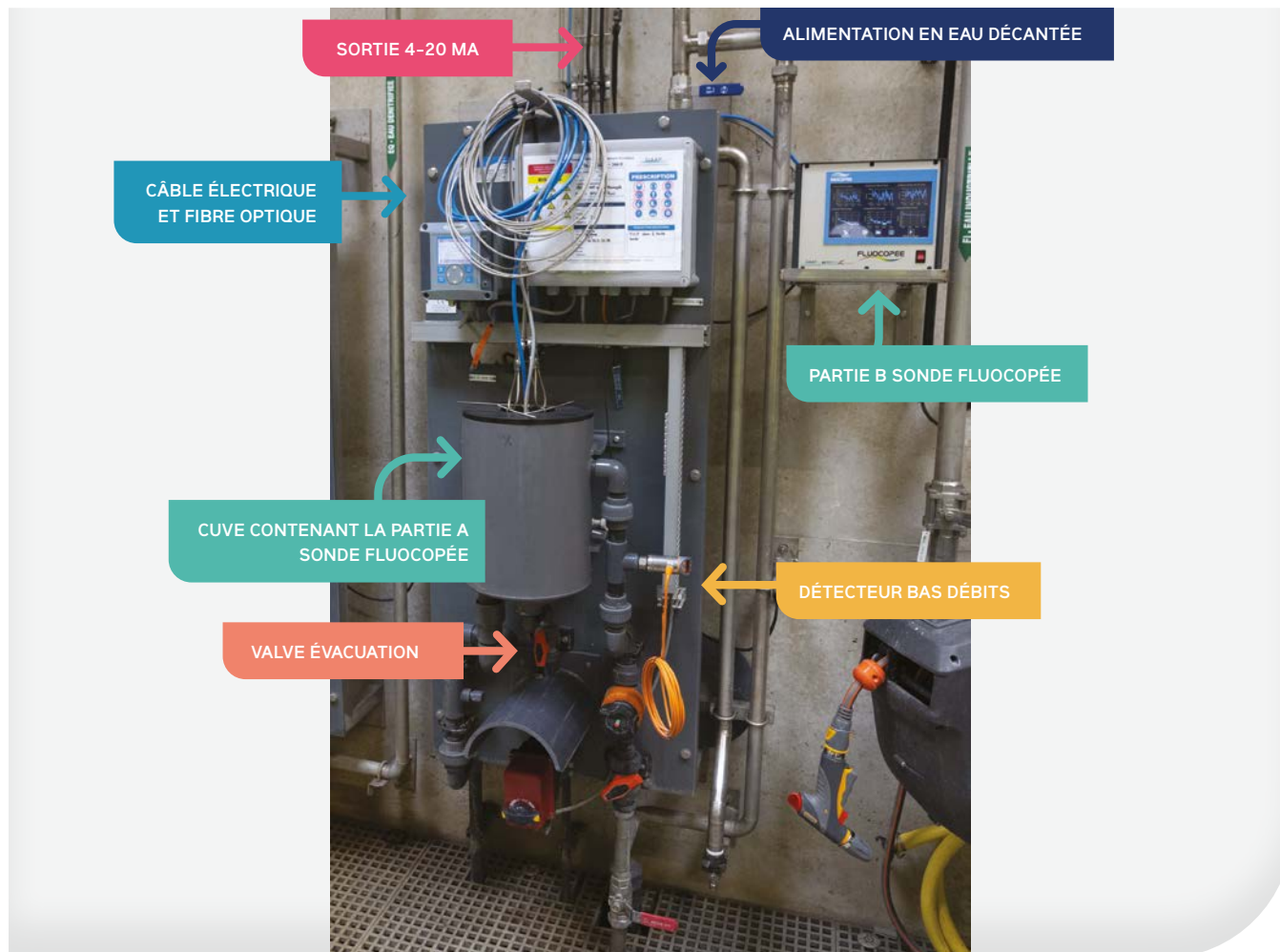


FIGURE 5

Installation de la sonde Fluocopée® dans l'usine Seine aval entre l'étape de la décantation primaire et du traitement biologique



2.2. Modèles de prédictions des DBO5 et DCO dans les eaux usées de l'usine Seine aval

2.2.1. Méthodologie

Pour établir les modèles prédictifs des DBO5 et DCO solubles et totales par les mesures de fluorescence effectuées par la sonde Fluocopée®, nous devons disposer pour un grand nombre d'échantillons à la fois des mesures de fluorescence effectuées par Fluocopée® mais aussi de mesures des DBO5 et DCO réalisées avec les méthodes de référence. Pour ce faire, deux campagnes de mesures ponctuelles dans l'eau décantée de l'usine SAV ont été menées (17-21 janvier 2022 n= 17 solubles et n=7 totaux; 5 avril - 6 juillet 2022 n= 24 solubles n=16 totaux). Pour ces échantillons, les paramètres suivants ont été mesurés : fluorescence (Fluocopée®), absorbance (254 nm), turbidité, DBO5 et DCO solubles (pour les « solubles »), DBO5 et DCO totales (pour les « totales »).

Les DBO5 et DCO solubles et totales ont été mesurées respectivement par les méthodes normalisées EN NF 1899-1 et NF T90-101 par le laboratoire du SIAAP. L'absorption à 254 nm a été mesurée avec le spectrophotomètre UV-visible SECOMAM® Uviline 9400. La turbidité a été quantifiée avec un turbidimètre portable HACH® 2100Q.

Les variables explicatives utilisées pour l'établissement du modèle prédictif sont les intensités de fluorescence mesurées pour les 10 fluorophores ainsi que les ratios qui en découlent. Il s'agit des couples d'Ex(nm)/Em(nm) suivants : 275/300, 275/340, 275/375; 275/405; 275/436; 310/375; 310/405; 310 /436; 365/405; 365/436 nm.

Le jeu de données obtenu lors des campagnes de mesures (décrites ci-dessus) comporte les intensités de fluorescences mesurées par la sonde Fluocopée® (fluorophores simple et ratios de fluorophores) ainsi que les valeurs d'absorbances à 254 nm, turbidité, DBO5 (soluble et totale) et DCO (soluble et totale).

Le jeu de données présentant un grand nombre de variables explicatives avec potentiellement une colinéarité assez importante, nous avons décidé d'utiliser la « Partial Least Squares Regression » (PLS-R) pour calibrer les modèles prédictifs plutôt que la régression linéaire multiple. Il s'agit d'une méthode efficace pour avoir un critère de minimisation des covariances bien maîtrisé. Son utilisation est recommandée dans le cas où un grand nombre de variables explicatives serait utilisé, ou lorsqu'il y a de fortes colinéarités entre les variables. Nous avons utilisé une procédure de validation croisée de type « leave-one-out ». La calibration des modèles prédictifs a été effectuée avec XLSTAT (Lumivero).

Pour les modèles prédictifs des DBO5 et DCO solubles : parmi les 41 échantillons collectés et utilisés pour l'établissement d'un modèle prédictif, 33 échantillons ont été sélectionnés pour la calibration et 8 échantillons ont été utilisés comme ensemble de prédiction. Les échantillons de prédiction ont été choisis parmi les 41 échantillons après les avoir classés dans l'ordre croissant de leurs valeurs de DBO5 ou DCO et en sélectionnant 1 échantillon tous les 5 échantillons.

Pour les modèles prédictifs des DBO5 et DCO totales : étant donné le petit nombre d'échantillons, (23 échantillons), nous n'avons pas pu séparer le jeu d'échantillons en un jeu de calibration et un jeu de validation du modèle. Nous ne présenterons donc que les calibrations des modèles réalisées sur l'ensemble des données acquises.

Les meilleurs modèles prédictifs obtenus pour les DBO5 et DCO solubles et totales sont présentés ci-après.

La qualité des modèles prédictifs a été évaluée par le coefficient de détermination (R^2) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE). En outre, pour évaluer la performance du modèle par rapport à d'autres modèles existants, le rapport entre la performance et la déviation (RPD = déviation standard/RMSE) a été calculé. Le RMSE obtenu pour la calibration du modèle est noté $RMSE_c$ tandis que celui obtenu pour sa validation est noté $RMSE_v$ (équation 1).

2.2.2. Les modèles prédictifs des DBO5 et DCO solubles

Dans les deux cas, c'est un modèle à 3 composantes qui s'est avéré le plus performant (TABLEAU 2). Le modèle prédictif obtenu pour la DCO soluble présente les paramètres de validation les plus performants, avec un R^2 de 0,89 et un RPD de 2,76. Pour la DBO5 soluble, le modèle obtenu est légèrement moins bon avec un R^2 de 0,86 et un RPD de 2,20. La FIGURE 6 illustre la qualité de la prédiction dans les deux cas.

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE}$$

Équation 1

- \hat{y}_i : la valeur prédite pour l'échantillon i
- \bar{y} : la moyenne des valeurs mesurées pour les n échantillons
- y_i : la valeur mesurée pour l'échantillon i
- n : le nombre d'échantillons

TABLEAU 2

Statistiques de calibration PLS (3 composantes) et de prédiction des DBO5 et DCO solubles (mgO_2/L) dans les 41 échantillons collectés

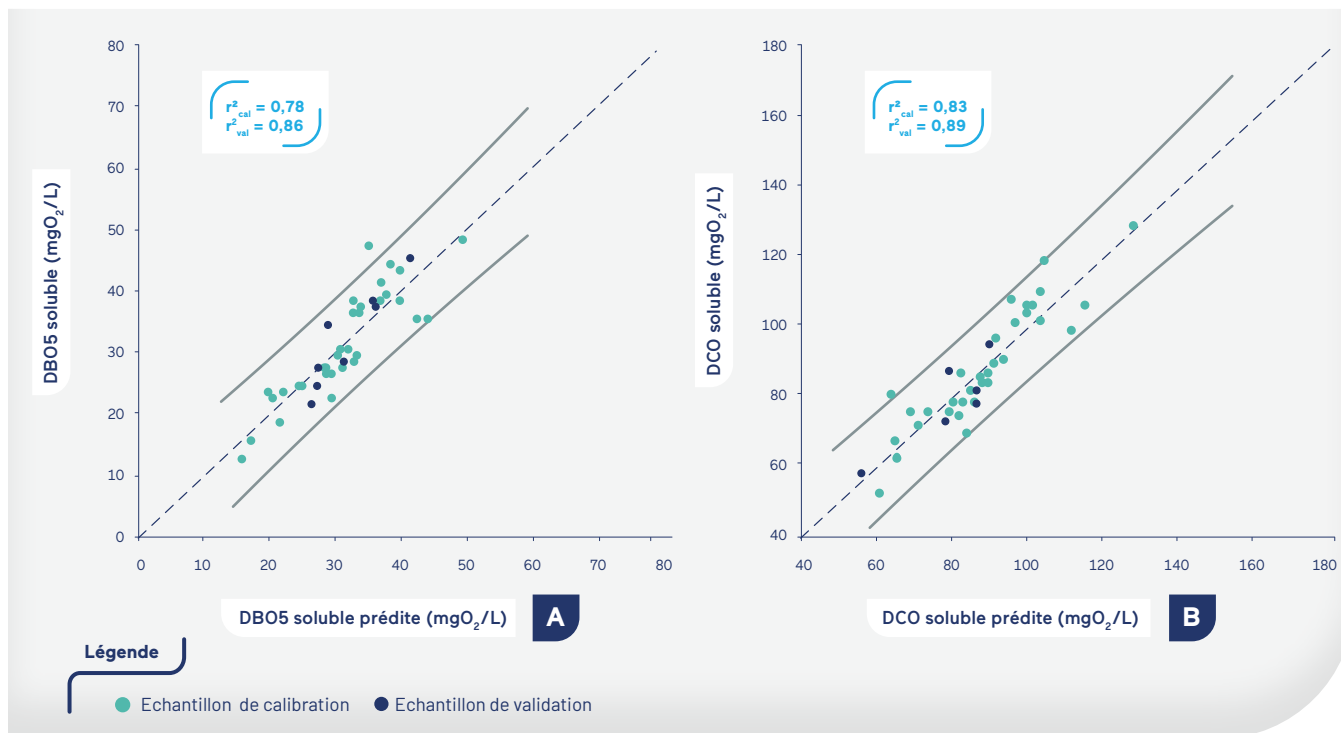
Paramètre	Calibration (n=33)		Validation (n=8)		
	R^2	$RMSE_c$	R^2	$RMSE_v$	RPD
DBO5 soluble	0,78	4,25	0,86	3,44	2,20
DCO soluble	0,83	7,04	0,89	5,45	2,76

Les RMSE sont exprimé en mgO_2/L

Les résidus relatifs (écart entre la valeur prédite et la valeur mesurée expérimentalement exprimé en pourcentage de la valeur mesurée) ont également été calculés pour les échantillons utilisés pour la prédiction. Dans le cas de la DCO soluble, le résidu moyen est de 5,8 % et le résidu médian est de 5,4 %. Pour 88 % des échantillons de prédiction, les résidus sont inférieurs à 10 % et ils sont inférieurs à 20 % pour 100 % des échantillons. Dans le cas de la DBO5 soluble, le résidu moyen est de 9,8 % et le résidu médian est de 9,1 %. Pour 62,5 % des échantillons de prédiction, les résidus sont inférieurs à 10 % et ils sont inférieurs à 30 % pour 100 % des échantillons. Ces résidus sont à comparer avec les incertitudes expérimentales pour ce type de mesure qui sont de l'ordre de 10 % pour la DCO à 20 % pour la DBO5.

FIGURE 6

Valeurs prédites de DBO5 soluble (A) et DCO soluble (B) vs valeurs mesurées par les méthodes normées pour le modèle PLS à 3 composantes



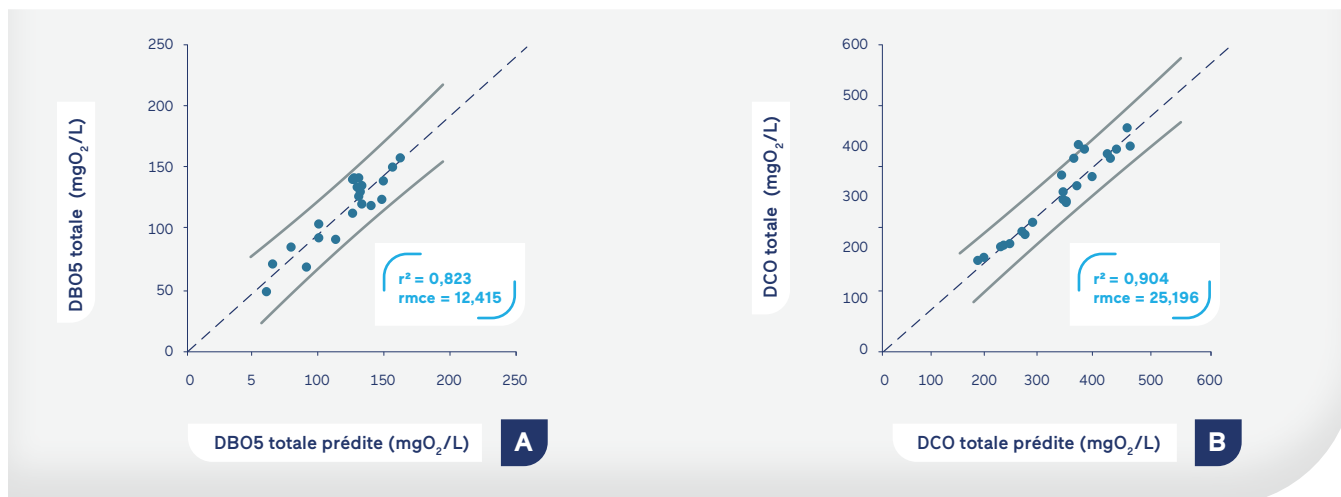
2.2.3. Les modèles prédictifs des DBO5 et DCO totales

Comme déjà indiqué précédemment, étant donné le petit nombre d'échantillons, nous n'avons pas séparé le jeu d'échantillons en un jeu de calibration et un jeu de validation du modèle. Nous ne présenterons donc que les calibrations des modèles réalisées sur l'ensemble des données acquises

(n=23). De très bons modèles ont été obtenus avec 5 composantes. Pour les deux paramètres nous obtenons des corrélations statistiquement significatives ($p < 0,0001$). Comme dans le cas des paramètres solubles, la corrélation avec la DCO est meilleure avec un R^2 de 0,904 contre 0,823 avec la DBO5. Ces corrélations sont très bonnes et laissent envisager une validation robuste lorsque nous aurons pu acquérir un nombre de points plus importants.

FIGURE 7

Valeurs prédites de DBO5 totale (A) et DCO totale (B) comparées aux valeurs mesurées pour le modèle PLS à 5 composantes



○ Conclusion

La spectroscopie de fluorescence est une technique d'analyse qui permet de suivre la matière organique dans les eaux usées en usine d'épuration. L'intérêt de ce type de mesure est qu'elle peut être réalisée in situ et à haute fréquence. L'utilisation d'une sonde de fluorescence permettrait de mieux piloter les procédés de traitement en temps réel en fonction de la nature de l'effluent à traiter (DBO5, DCO, etc.). Cependant, dans la littérature et les travaux précédents menés dans le cadre du programme Mocopée, la matière organique dissoute contenue dans les eaux usées est généralement bien décrite par un ensemble de 5 à 10 fluorophores différents. Or, les sondes actuellement commercialisées ne permettent l'analyse que de 2 ou 3 fluorophores, ce qui ne permet pas une caractérisation fine de la matière organique dissoute.

Il a donc été décidé de développer une sonde de mesure par fluorescence nommée Fluocopée® au LEESU en collaboration avec le SIAAP permettant de suivre 32 fluorophores. Un brevet européen a été déposé.

La qualification de la sonde Fluocopée® donne de très bons résultats, que ce soit en termes de linéarité de réponse, répétabilité, ou encore justesse. Sa sensibilité (en équivalent Tyrosine, Tryptophane et Acides Humiques) est largement suffisante pour une utilisation dans les eaux usées et milieux aquatiques.

Cet outil est déployé en sortie de décantation de l'usine Seine aval depuis la fin 2021 où il permet de caractériser la MOD in situ à haute fréquence et en temps réel (toutes les 15 min). Parallèlement à ces mesures, deux campagnes de mesures ponctuelles ont été organisées pour mesurer, avec les méthodes classiques de référence, la DBO5 et la DCO (solubles et totales) à cette même étape de traitement.

Des modèles prédictifs des DBO5 et DCO solubles et totales ont été identifiés. Dans tous les cas, les corrélations obtenues sont d'un très bon niveau et statistiquement significatives. Dans le cas des DBO5 et DCO solubles, les R^2 de validation sont respectivement de 0,86 et 0,89 ($p < 0,0001$). Les résidus, c'est-à-dire l'écart entre les valeurs prédites et les valeurs mesurées, sont faibles. La moyenne de ces résidus est de l'ordre de 5 à 10 % et les résidus maximums sont inférieurs à 20 % dans le cas de la DCO et à 30 % dans le cas de la DBO5. Ces valeurs sont à comparer avec les incertitudes expérimentales sur ce type de mesure avec la méthode classique qui sont de l'ordre de 10 à 20 %.

Pour les DBO5 et DCO totales nous avons obtenu des calibrations de très bonnes qualités avec de R^2 de 0,82 et 0,90 ($p < 0,0001$ dans les deux cas) mais il est nécessaire de disposer de plus d'échantillons pour pouvoir valider ces modèles prédictifs.

Ces résultats démontrent la possibilité de quantifier in situ à haute fréquence et en moins de 10 min les DBO5 et DCO solubles et totales grâce à la sonde Fluocopée®. Cette sonde déployée sera prochainement raccordée physiquement au système de gestion opérationnelle des ouvrages de traitement des eaux usées de l'usine Seine aval et sera utilisée en temps réel par les opérateurs afin d'ajuster les traitements en fonction de la qualité des effluents à traiter.

- COBLE P. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, Vol 51, 325–346.
- CARSTEA E.M., POPA L.C., BAKER A., BRIDGEMAN J. (2020). In situ fluorescence measurements of dissolved organic matter: A review. *Science of The Total Environment*, Vol 699, 34361, 0048-9697.
- FELLMAN J.B, HOOD E., SPENCER M.G.M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, Vol 55(6), 2452–2462.
- GOFFIN A. (2017). Potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute : de la station d'épuration au milieu récepteur. *Thèse de l'Université Paris Est*. 268 p.
- GOFFIN A., VASQUEZ-VERGARA L.A., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., VARRAULT G. (2020). Temperature, turbidity, and the inner filter effect correction methodology for analyzing fluorescent dissolved organic matter in urban sewage. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 27(28), 35712–35723.



- ➔ GOFFIN A., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., VARRAULT G. (2018). Towards a better control of the wastewater treatment process: excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter as a predictive tool of soluble BOD5 in influents of six Parisian wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 25, 8765–8776.
- ➔ GOFFIN A., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., VARRAULT G. (2019). An environmentally friendly surrogate method for measuring the soluble chemical oxygen demand in wastewater: use of three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy in wastewater treatment monitoring. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol 7, 421.

CHAPITRE 2

Vers une détermination en ligne et à haute fréquence du potentiel méthanogène des boues d'épuration

Maxime Dechesne¹, Angélique Goffin¹, Sabrina Guérin-Rechdaoui², Vincent Rocher², Gilles Varrault^{1*}

¹ Université Paris-Est Créteil, École des Ponts, LEESU, Créteil, France - *vvarrault@u-pec.fr

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est de développer une méthode rapide basée sur l'utilisation de la spectroscopie de fluorescence 3D pour caractériser les boues issues de l'épuration et notamment leur potentiel méthanogène.

Soixante échantillons de boues ont été collectés entre 2019 et 2022 dans 4 usines de traitement des eaux usées du SIAAP à différentes étapes du traitement. Les centrats de ces boues, collectés en sortie de centrifugation (épaississement) ont été analysés en spectroscopie de fluorescence 3D après filtration et dilution tandis que les boues épaissies séchées ont été analysées en spectroscopie proche infrarouge.

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'établir des modèles prédictifs du potentiel méthanogène de très bonne qualité grâce aux analyses pratiquées en spectroscopie de fluorescence 3D sur les centrats (R^2 val = 0,84, RPD = 2,48). Les modèles obtenus grâce aux analyses en spectroscopie proche infrarouge sur les boues séchées sont également de bonne qualité mais ne sont pas meilleurs. Ces résultats représentent une avancée importante dans la mesure où la préparation de l'échantillon avant l'analyse en spectroscopie de fluorescence 3D se résume à une simple filtration et dilution. Ces opérations sont très rapides et permettent donc la préparation et l'analyse d'un échantillon en laboratoire en moins d'une heure. En outre, il est tout à fait possible d'envisager une filtration et une dilution réalisées en ligne avec une analyse effectuée en ligne également par la sonde de fluorescence Fluocopée®.

Ces travaux ouvrent donc la voie à la caractérisation des boues d'épuration en ligne à fréquence élevée (toutes les 15 min) et en temps réel puisque la mesure ne prendrait pas plus d'une dizaine de minutes. Il s'agit d'une avancée considérable par rapport aux tests de potentiel méthanogène BMP (Biochemical Methane Potential) classiques qui nécessitent plusieurs dizaines de jours avant l'obtention du résultat mais également par rapport à l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge qui nécessite le séchage des boues avant analyse et donc plusieurs jours.

Introduction

Dans le cadre de la loi transition énergétique pour la croissance verte (2015-992 du 17 août 2015), l'objectif de réduire la consommation énergétique de 50 % à l'horizon 2050 a été annoncé. Pour atteindre cet objectif ambitieux, il est notamment question de recourir aux énergies renouvelables et de récupération (EnRR). Dans le domaine du traitement des eaux usées, la valorisation énergétique des boues via le procédé de digestion anaérobie est une option particulièrement intéressante. À l'échelle de l'agglomération parisienne (zone SIAAP, bassin-versant 2 000 km², 8,5 millions d'habitants), la filière de digestion anaérobie admet plus de 70 % des boues produites, permettant chaque année la production de plus de 80 millions de mètres cubes de biogaz.

La co-digestion anaérobie qui consiste à utiliser plusieurs substrats organiques différents est de plus en plus utilisée en Europe (Álvarez *et al.*, 2010). La diversité des substrats traités offre la possibilité de revaloriser un grand nombre de déchets provenant de filières variées. De nombreux autres co-substrats ont déjà été utilisés comme déchets organiques urbains (Al bkoor Alrawashdeh *et al.*, 2017), des fruits et légumes (Callaghan *et al.*, 2002), des déchets carnés (Buendía *et al.*, 2009), des déchets gras (Long *et al.*, 2012).

En raison de la large gamme de BMP des différents substrats utilisés en co-digestion anaérobie, l'estimation du BMP du substrat à digérer est crucial pour piloter les procédés de méthanisation et pour dimensionner des installations industrielles (Raposo *et al.*, 2011). Malheureusement, le test BMP avec le protocole classique est long (30 jours de suivi analytique) et assez coûteux. Ce protocole est donc peu adapté pour la gestion en temps réel des procédés de méthanisation. Il est donc nécessaire de développer des méthodes plus rapides pour la détermination du BMP.

Des méthodes alternatives rapides ont été développées, notamment la spectroscopie proche infrarouge (SPIR). La SPIR permet d'estimer le potentiel méthane de matrice organiques complexes avec une précision satisfaisante mais elle nécessite une préparation des échantillons assez longue (déshydratation et broyage) afin d'éviter les effets de l'eau et de la taille des particules sur les résultats obtenus rendant très difficile son utilisation industrielle en ligne pour l'acquisition de données en temps réel. En effet, il a été démontré que les effets de l'eau sur les mesures effectuées en SPIR sont non linéaires et résultent d'effets physiques et chimiques complexes en interaction (Mallet *et al.*, 2021). Cela pourrait expliquer les faibles performances obtenues avec

des calibrations basées sur des modèles linéaires réalisées sur des déchets organiques aux compositions biochimiques et aux taux d'humidité divers (Mallet *et al.*, 2022).

L'objectif de cette action de recherche est de développer, pour une utilisation ultérieure à l'échelle industrielle, une autre méthode basée sur l'utilisation d'une technique spectroscopique pour caractériser les boues issues de l'épuration. Nous proposons d'utiliser ici la spectroscopie de fluorescence trois dimensions (SF3D). Dans le cadre de cette phase II du programme Mocopée, il a été démontré que l'utilisation de la SF3D sur des échantillons de boues séchées (70 °C pendant 48 h) provenant de la banque d'échantillons de boues du SIAAP donnait des résultats tout à fait satisfaisants en termes de prédiction de BMP et même légèrement meilleurs que ceux obtenus en utilisant la SPIR (Dechesne *et al.*, 2023). Cette banque d'échantillons de boues est constituée de 23 échantillons de boues collectées en 2014 et 2015. Il s'agit de boues primaires, mixtes et également issues du traitement des jus provenant de l'usine Seine aval. Ces boues séchées ont été mises en suspension dans de l'eau ultra pure et ce sont ces extraits filtrés qui ont été analysés en SF3D.

Dans le cadre ce travail nous allons tirer parti de la capacité de la SF3D à permettre l'analyse en phase aqueuse. L'objectif de ce travail est de tester la possibilité de caractériser les boues épaissies après centrifugation, notamment leur BMP, en analysant en SF3D le centrat de ces boues. Nous émettons l'hypothèse qu'il s'établit un équilibre chimique avant la centrifugation des boues entre la matière organique dissoute (MOD) présente dans le centrat et la matière organique présente dans les boues épaissies.

Potentiel méthanogène

Spectrofluorescence 3D

Boues d'épuration

Mesures en ligne en temps réel et à haute fréquence

MOTS CLÉS

L'analyse en SF3D de la MOD contenue dans le centrat obtenu par centrifugation peut donc nous donner des informations pertinentes pour caractériser la matière organique présente dans les boues épaissies et qui va subir le processus de biodégradation anaérobie. En cas de succès, cela serait représentatif une avancée importante dans la mesure où, en utilisant une sonde de fluorescence telle que la sonde Fluocopée® décrite au chapitre précédent, cela rendrait possible la caractérisation en ligne, en temps réel et à haute fréquence des boues d'épuration.

1. Matériels et méthodes

1.1. Les boues d'épuration

Les boues analysées proviennent de quatre usines de traitements des eaux usées du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) : les usines Seine aval à Achères (78), Seine Valenton (94), Seine centre à Colombes (92) et Seine Grésillons à Triel-sur-Seine (78). Les boues proviennent de différentes filières d'épuration de ces 4 usines. Entre 2019 et 2022, 72 échantillons de boues centrifugées à différents points de traitement des 4 usines ont été collectés. Dans tous les cas, ils sont obtenus après une étape d'épaississement par centrifugation.

1.1.1. Les boues de l'usine Seine aval

Cette usine traite $1,5 \cdot 10^6$ m³/j d'eaux usées ce qui représente 60 % du total de l'agglomération parisienne. Deux types de boues ont été prélevées ici :

● Les boues primaires (n=12)

Après des prétraitements de dégrillage, dessablage et déshuilage, la première étape de traitement de l'eau est la décantation primaire avec des décanteurs statiques. Les boues ainsi obtenues sont des boues primaires. Douze échantillons ont été collectés.

● Les boues biologiques (n=22)

Les boues biologiques proviennent de l'épuration biologique de eaux. Sur cette usine, elle est assurée par deux files parallèles :

- la file biofiltration pour 80 % des volumes entrants.
- la file membranaire (ultrafiltration) pour des 20 % de volume restant.

Les boues biologiques collectées ici sont des boues issues des unités de biofiltration nitrifiants, pré-dénitrifiant, post-dénitrifiant et de la filière membranaire. Les boues biologiques sont ensuite mélangées et envoyées en digestion anaérobie mésophile après une étape d'épaississement. Vingt-deux échantillons de ce type de boues ont été collectés.

1.1.2. Les boues de l'usine Seine centre

Cette usine traite 240 000 m³ d'eau par jour. Après des prétraitements similaires à l'usine Seine aval, elle utilise, après une décantation lamellaire physico-chimique, la biofiltration pour le traitement biologique du carbone et de l'azote en 3 étapes (décarbonation, nitrification, post-dénitrification).

● Les boues mixtes (n=21)

Les boues mixtes sont un mélange de toutes les boues provenant des procédés épuratoires citées ci-avant. Vingt-et-un échantillons de ce type de boues ont été collectés.

1.1.3. Les boues de l'usine Seine Grésillons

Cette usine traite 300 000 m³/jour. Après des prétraitements similaires à Seine aval et Seine centre, elle utilise, après une décantation lamellaire physico-chimique, la biofiltration pour le traitement biologique du carbone et de l'azote en 3 étapes (pré-dénitrification, nitrification, post-dénitrification).

● Les boues physico-chimiques (n=9)

Les boues collectées sont des boues physico-chimiques provenant de l'unité de décantation physico-chimique. Neuf échantillons ont été collectés.

1.1.4. Les boues de l'usine Seine Valenton

Cette usine traite 600 000 m³/jour. Après un dégrillage, un dessablage et un déshuilage, les matières en suspension sont éliminées par décantation classique formant ainsi les boues primaires. Ces dernières sont par la suite épaissies puis envoyées en digestions anaérobie. Dans cette usine, le traitement biologique du carbone, de l'azote et du phosphore est assuré par des bassins à boues activées à faible charge.

● Les boues biologiques (n=4)

Les boues biologiques sont issues des bassins à boues activées après une étape d'épaississement. Quatre échantillons ont été collectés.

● Les boues mixtes (n=4)

Les boues mixtes sont un mélange entre les boues digérées et les boues biologiques après une étape d'épaississement. Quatre échantillons ont été collectés.

1.1.5. Le bilan des boues échantillonnées

Le **TABLEAU 3** synthétise l'origine des 72 échantillons de boues collectées dans le cadre de ce travail.

TABLEAU 3

Les différentes boues échantillonnées

Usine	Type de boues	n
Seine aval	Boues primaires	12
Seine aval	Boues biologiques	22
Seine Valenton	Boues biologiques	4
Seine Valenton	Boues mixtes	4
Seine Grésillons	Boues physico-chimiques	9
Seine centre	Boues mixtes	21

1.2. Le prélèvement des échantillons de boues d'épuration

Tous les échantillons de boues évoqués ci-dessus ont été collectés à l'issue de l'étape de centrifugation qui vise à obtenir des boues épaissies. Dans le cadre de cette action de recherche, ce sont les centrats des boues centrifugées et les boues épaissies séchées qui ont été étudiées. Les centrats ont été analysés en SF3D (FIGURE 8). Pour les boues épaissies, après séchage à l'étuve, elles ont été analysées en

spectroscopie proche infrarouge. Leur potentiel méthane a été déterminé par la méthode AMPTS et les paramètres globaux ont également été déterminés.

1.3. La caractérisation des échantillons

1.3.1. Les analyses physico-chimique des paramètres globaux

Les paramètres globaux suivants ont été analysés par le laboratoire du SIAAP à Colombes pour les boues épaissies.

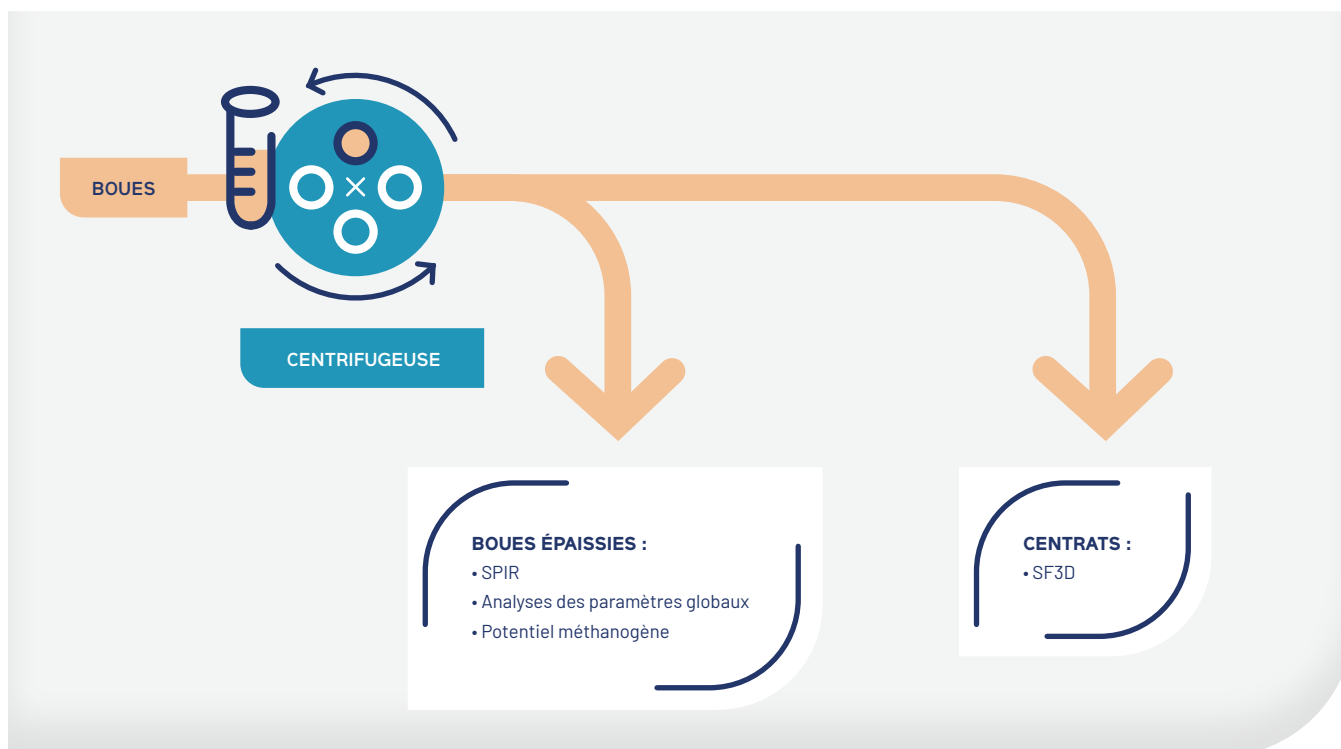
- Carbone Organique Total (COT) → NF EN 1484
- Demande Chimique en Oxygène totale (DCO) → ISO 15705
- Matière Solides (MS) → NF EN 14346 - Méthode A
- Matières Volatiles (MV) → NF EN 15169

1.3.2. La détermination du potentiel méthanogène (BMP)

La méthodologie employée est décrite en détail dans les travaux de (Guérin et al., 2016). Le BMP est mesuré par le dispositif AMPTS II® (Bioprocess Control, fournisseur français : Labo-M Solutions), pour Automated Methane Potential Testing System. Ce système permet de mesurer de manière automatisée et en ligne les cinétiques et volumes de production de méthane d'un substrat donné (Guérin et al., 2016).

FIGURE 8

Caractérisation des boues épaissies et des centrats prélevés à l'issue de l'étape de centrifugation



Il est composé de 15 réacteurs de 500 mL, assimilés à des digesteurs, fermés hermétiquement et maintenus à 37°C. Le biogaz produit dans chaque digesteur est préalablement épuré des gaz acides par une solution alcaline de NaOH 4 M (piège à CO₂) afin de ne comptabiliser que le méthane produit (Bassard *et al.* 2014). Des capteurs de pression et de température sont incorporés pour la correction en ligne des résultats (conditions standards, 273 K - 1 atm). Ce dispositif permet d'obtenir les volumes cumulés en méthane dont le plateau correspond au BMP, exprimé en NmL CH₄. Cette grandeur peut ensuite être rapportée à la quantité de matière organique introduite dans chacun des réacteurs, pour exprimer le BMP en NmL CH₄/g MS ou MV.

Le consortium bactérien servant d'inoculum est prélevé à la sortie des digesteurs secondaires de l'usine Seine aval. Il est à chaque fois prélevé le matin même du lancement du lancement des incubations. Les essais sont faits en triplicats pour chaque échantillon avec 200 mL d'inoculum. Un ratio de 3 entre la quantité de matières sèches de l'inoculum et celle de l'échantillon est respecté et détermine donc la quantité d'échantillon ajoutée dans le flacon pour la mesure (Al-Addous *et al.*, 2019; Bellaton *et al.*, 2016). Le flacon de 500 mL est complété avec de l'eau distillée pour le remplir jusqu'à 400 mL. Un triplicat de blanc est réalisé en mettant dans les flacons 200 mL d'eau déminéralisée et 200 mL d'inoculum. L'appoint en eau permet d'avoir un volume de ciel gazeux identique pour l'ensemble des réacteurs. La durée de l'incubation est de trois semaines.

Le BMP est obtenu en prenant la quantité cumulée de CH₄ produit par de l'échantillon (moyenne des triplicats) dont a été soustraite la quantité cumulée de CH₄ produit par la moyenne des 3 blancs.

1.3.3. L'analyse en spectrométrie proche infrarouge (SPIR)

L'analyse en SPIR nécessite que l'échantillon soit totalement déshydraté pour que l'eau n'interfère pas avec le signal mesuré. Les boues épaissies ont donc été préalablement déshydratées à l'étuve (70°C) pendant environ 48 h.

Pour l'analyse, un spectromètre proche infrarouge Antaris II à transformée de Fourier est utilisé (Thermo electron, USA NIR spectrophotometer). La gamme spectrale utilisée s'étend de 12 000 à 3 800 cm⁻¹ (soit 833 à 2 630 nm). La résolution est de 8 cm⁻¹. Une masse de 5 grammes d'échantillon est disposée dans une cuve circulaire en quartz de 12 cm de diamètre et d'un volume de 210 cm³ possédant un support rotatif. La cuve d'analyse est rincée avec de l'eau osmosée entre chaque

échantillon afin d'éviter les contaminations croisées puis elle est essuyée avec du papier optique. Pour chaque échantillon 136 scans sont réalisés et l'analyse est réalisée en triplicat avec homogénéisation de l'échantillon entre les trois réplicats.

Les spectres bruts obtenus en SPIR sont souvent perturbés par la dérive de la ligne de base et le bruit. Un grand nombre de méthodes chimométriques ont été développées dans la littérature pour résoudre ces problèmes. Dans le cadre de ce travail, divers prétraitements des spectres bruts ont été testés : normalisation des spectres avec la Variante Normale Standard (SNV) (Barnes *et al.*, 1989), le Detrend (Dt) (Barnes *et al.*, 1989), et la dérivée du premier et de second ordre avec l'algorithme Savitsky-Golay (Savitzky and Golay, 1964).

1.3.4. L'analyse en spectrofluorescence 3 dimensions (SF3D)

Seuls les centrats des boues épaissies ont été analysés en SF3D. Afin d'éviter tout effet de filtre interne, ils sont prétraités avant l'analyse.

● Les prétraitements

Avant l'analyse en SF3D, les centrats sont centrifugés au laboratoire (12 000 g pendant 10 min) puis filtrées à 0,45 µm avec un filtre en PVDF. Ils sont également dilués afin d'obtenir une absorbance à 254 nm inférieure à 0,05 (Lakowicz, 2006).

● L'analyse en spectroscopie de fluorescence

3 dimensions et le prétraitement des spectres

La méthodologie détaillée pour l'analyse en SF3D et le prétraitement des spectres obtenus est présentée dans les travaux de (Goffin, 2017). Pour l'analyse, un spectrofluorimètre Jasco FP-8300 est utilisé. Il possède une lampe Xénon (150 watts) comme source d'excitation. L'échantillon est disposé dans une cuve en quartz de 1 cm de chemin optique. Les bandes passantes d'excitation et d'émission ont été fixées à 5 nm. Les paramètres fixés pour l'acquisition des spectres des blancs et des échantillons sont de 200 - 450 nm en excitation avec intervalles de 5 nm et de 250 à 600 nm en émission avec intervalles de 2 nm.

Entre chaque échantillon, la cuve est rincée à l'eau ultra pure et plusieurs fois avec l'échantillon suivant pour éviter les contaminations croisées. À chaque étape de manipulation, des blancs de manipulations ont été réalisés afin de mettre en évidence d'éventuelles contaminations de la verrerie.

● Le traitement des spectres : Parallel factor Analysis (PARAFAC)

Le Parallel Factor Analysis (PARAFAC) est un algorithme trilingue de décomposition de données applicable aux matrices de fluorescence 3D d'excitation-émission. PARAFAC permet



d'estimer le nombre de fluorophores et leur concentration relative dans chacun des échantillons du jeu de données (Bieroza *et al.*, 2011; Bro, 1997; Stedmon *et al.*, 2003).

Cet algorithme sépare les données du signal de façon trilinguistique avec un membre résiduel selon l'équation suivante :

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

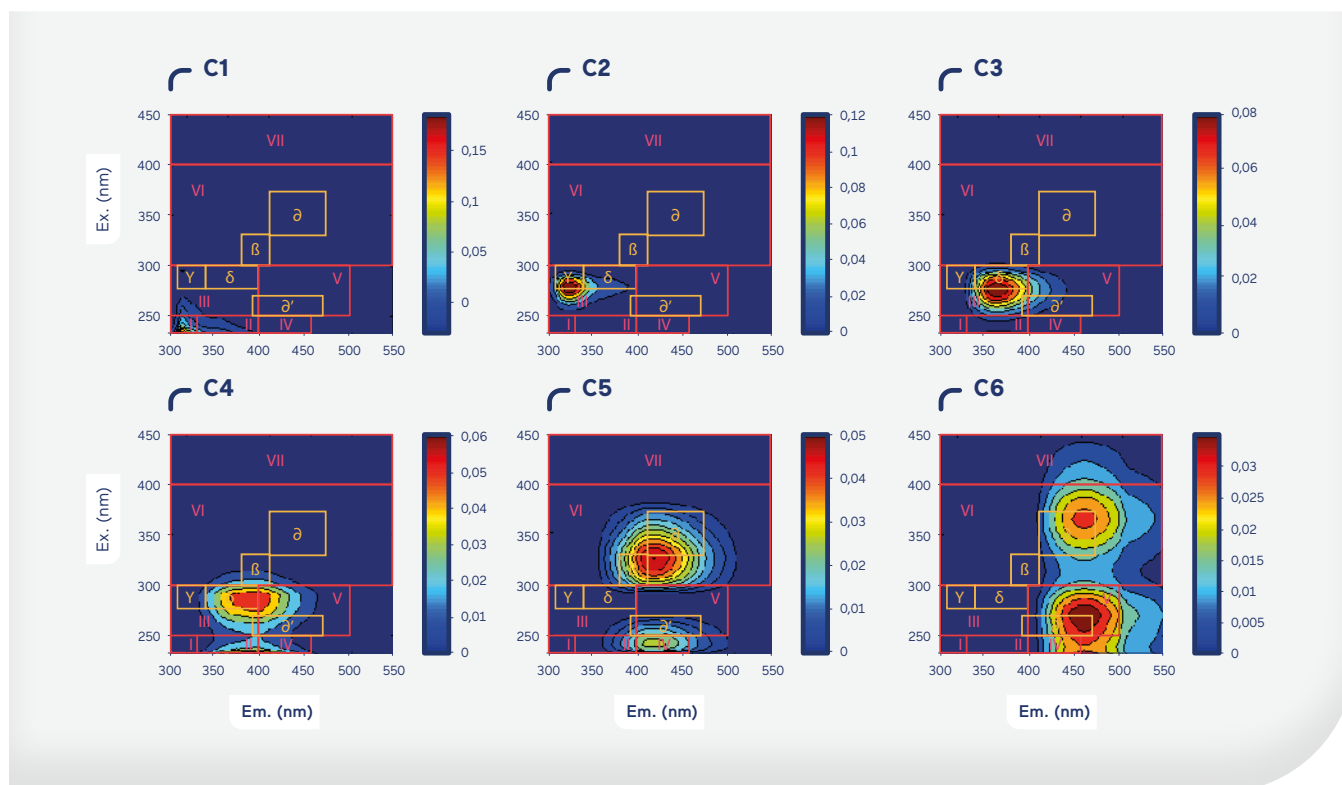
- x_{ijk} qui représente l'intensité de fluorescence de l'échantillon i pour le couple de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission (j,k) . f est le nombre de composantes (ou fluorophore) dans le modèle,
- a_{if} qui représente le score est directement proportionnel à la concentration du fluorophore f dans l'échantillon i ,
- b_{jf} et c_{kf} sont des estimations du spectre d'émission et d'excitation pour le fluorophore f , définies comme des « loadings »,
- ε_{ijk} est la variance non prise en compte par le modèle.

La modélisation PARAFAC a été réalisée sous MATLAB® R2013b (Mathworks, Natick, MA, USA) en utilisant la toolbox drEEM (Murphy *et al.*, 2013). Une contrainte de non négativité a été appliquée sur les loadings d'excitation et d'émission. Les longueurs d'ondes d'excitation inférieures à 200 nm et d'émissions inférieures à 230 nm ont été éliminées afin de diminuer l'impact du bruit. Des modèles avec différents nombres de composantes ont été testés afin de mettre en évidence les échantillons aberrants via l'analyse de la forme et de l'influence des longueurs d'ondes excitations et d'émissions de chaque modèle créé. Le nombre final de composantes est déterminé sur la base diagnostique du core consistency (Bro and Kiers, 2003) et de la split half validation (Stedmon and Bro, 2008).

La meilleure décomposition obtenue dans le cadre de ces travaux est un modèle à six composantes (FIGURE 9) intégrant l'ensemble des centrats de boue étudiés. C'est-à-dire que les spectres de fluorescence 3D de toutes les boues analysées dans le cadre de ce travail sont, aux résidus près, une combinaison linéaire de ces 6 composantes. Pour chacune de ces 6 composantes, les scores vont varier d'un échantillon à l'autre.

FIGURE 9

Spectre de fluorescence des 6 composantes identifiées en utilisant PARAFAC dans les échantillons de centrats de boue des usines du SIAAP (n= 72)



Les zones de fluorescence définies par Parlanti *et al.* (2000) (en jaune) et par Jimenez *et al.* (2012) (en rouge) sont indiquées à titre d'information.

Pour la composante C1, l'intensité maximale de fluorescence est située au couple de longueur d'onde d'excitation (Ex) 230/émission (Em) 296 nm dans la zone I (Ex 200-260/Em 240-325 nm) du spectre de fluorescence associée à la fluorescence des composés de type protéines-tyrosine (Jimenez, 2012). La fluorescence de ces composés est souvent retrouvée dans la MOD provenant de bioréacteurs à membrane, boues activées (Muller *et al.*, 2011) et boues de co-digestion anaérobie (Muller *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2010).

La fluorescence des composantes C2 (Ex (230) 280/304 nm) et C3 (Ex (230) 275/Em 346 nm) ont des doubles pics d'excitation et présentent leurs maximums d'intensité dans les bandes protéiniques définies par Parlanti *et al.*, 2000. C2 est proche de la bande γ associée à des composés de type tyrosine (Ex 270-280/Em 300-320 nm) et C3 est similaire à la bande δ associée à des composés de type tryptophane (Ex /Em 320-380 nm). La composante C4 présente un double pic de fluorescence (Ex 230 (390)/Em 386 nm) dont le maximum est localisé dans la partie basse du spectre de fluorescence, associée à la fluorescence (zone II : Ex 200-260/Em 325-395 nm ; (Jimenez, 2012)) de composés de type tryptophane.

L'intensité maximale de la composante C5 (Ex (240) 325/Em 404 nm) se trouve à proximité de la bande β (Ex 310-320/Em 380-420 nm) associée à des composés de type matériel organique biologique récent (Parlanti *et al.*, 2000). C5 est aussi localisé dans la zone VI (Ex 300-380/Em nm) du spectre (Jimenez, 2012) qui peut présenter la fluorescence de plusieurs molécules qui selon l'échantillon peuvent être de type protéines glycolées, type lignocellulosique ou encore de type substances humiques (Muller *et al.*, 2014).

La composante C6 présente une intensité maximale (Ex (230 365) 270/Em 452 nm) proche de la bande α' (Ex 230-260/380-480 nm) associée aux composés de type substances humiques issues d'une transformation biologique récente.

En résumé, les composantes C1, C2, C3 et C4 correspondent principalement à des composés fluorescents de type protéinique. Les composantes C5 et C6 correspondent à des composés de type substances humiques provenant d'une transformation biologique récente.

1.4. Etablissement des modèles prédictifs du BMP des boues épaissies

Parmi les soixante échantillons retenus pour l'établissement d'un modèle prédictif du BMP, 48 échantillons ont été sélectionnés pour la calibration et 12 échantillons ont été

utilisés comme ensemble de prédiction. Les échantillons de prédiction ont été choisis parmi les soixante échantillons retenus après les avoir classés dans l'ordre croissant de leurs valeurs de BMP (NmL CH₄/g MS) et en sélectionnant 1 échantillon tous les 5 échantillons.

Les variables explicatives proviennent des intensités de fluorescence mesurées pour chaque échantillon à six couples (Ex-Em) basés sur la localisation de l'intensité maximale (Ex-Em) des composantes PARAFAC présentées ci-avant ainsi que les 15 ratios qui en découlent (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C2/C1, C3/C1, C4/C1, C5/C1, C6/C1, C3/C2, C4/C2, C5/C2, C6/C2, C4/C3, C5/C3, C6/C3, C5/C4, C6/C4, C6/C5).

Pour l'établissement de modèles prédictifs, en plus des variables explicatives, il est possible d'utiliser des variables qualitatives. Nous avons dans certains cas utilisé une variable qualitative qui décrit le type de boues, c'est-à-dire à la fois l'étape du traitement à laquelle elle a été produite et également l'usine concernée (cf. colonne « type de boues » dans TABLEAU 4).

Dans le cas de la SPIR ce n'est qu'une partie du spectre obtenu qui a été utilisé (4947,36 cm⁻¹ - 4100,00 cm⁻¹ et 6313,29 cm⁻¹ - 5322,57 cm⁻¹). Le reste a été éliminé car le spectre n'apportait pas d'information ou pour éviter les interférences liées à l'eau possiblement apportée par l'humidité de l'air.

1.4.1. La régression des moindres carrés (PLS)

La calibration des modèles a été effectuée en utilisant la régression par les moindres carrés partiels, en anglais « Partial Least Squares Regression » (PLS-R). Il s'agit d'une méthode efficace pour avoir un critère de minimisation des covariances bien maîtrisé. Son utilisation est recommandée dans le cas où un grand nombre de variables explicatives serait utilisé, ou lorsqu'il y a de fortes colinéarités entre les variables.

La calibration des modèles prédictifs a été effectuée avec XLSTAT (Lumivero) dans le cas de la SF3D et avec le logiciel fourni avec l'appareil de mesure dans le cas de la SPIR (TQanalyst). Pour la calibration des modèles dans le cas de la SF3D, nous avons utilisé une procédure de validation croisée de type « leave-one-out ».

1.4.2. Paramètres statistiques pour estimer la qualité des modèles prédictifs

La qualité des modèles prédictifs a été évaluée par le coefficient de détermination (R²) et l'erreur quadratique moyenne

(RMSE). En outre, pour évaluer la performance du modèle par rapport à d'autres modèles existants, le rapport entre la performance et la déviation (RPD = déviation standard/RMSE) a été calculé. Le RMSE obtenu pour la calibration du modèle est noté $RMSE_C$ tandis que celui obtenu pour sa validation est noté $RMSE_V$.

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE}$$

Équation 2

- \hat{y}_i : la valeur prédite pour l'échantillon i
- \bar{y} : la moyenne des valeurs mesurées pour les n échantillons
- y_i : la valeur mesurée pour l'échantillon i
- n : le nombre d'échantillons

2. Résultats et discussion

2.1. Les paramètres globaux et le BMP des boues épaissies

Les valeurs mesurées pour les paramètres globaux et le BMP sont présentées dans le **TABLEAU 4** par type de boues (moyenne et écart-type). Les BMP sont exprimées en NmL/g MV car c'est l'unité la plus couramment employée. Elle est aussi exprimée en NmL/g MS car c'est le BMP dans cette unité qui sera estimé dans les modèles prédictifs présentés dans la suite de ce document.

Concernant les paramètres globaux, on peut observer des pourcentages de matières sèches (MS) très différentes entre d'une part les boues mixtes des usines Seine centre et Seine Valenton et d'autre part toutes les autres boues. Ces dernières présentent en effet des valeurs beaucoup plus faibles de l'ordre de 5 % contre 25 % pour les premières. Pour la DCO et le COT, il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre les différents types de boues, les valeurs moyennes calculées étant relativement proches. En ce qui concerne les matières volatiles (%), les valeurs observées sont très proches d'un type de boues à l'autre (entre 75 et 80 %) mais nous pouvons noter des valeurs plus faibles pour les boues mixtes de Seine Valenton ($\cong 62$ %).

TABLEAU 4

Valeurs des paramètres globaux et de BMP des boues épaissies échantillonnées (moyenne \pm écart-type)

Types de boues (n=72)	BMP (NmL/g MS)	BMP (NmL/g MV)	Matières sèches (%)	Matières volatiles (% MS)	DCO (mgO ₂ /g MV)	COT (mgC/g MV)
Boues primaires Seine aval (n=12)	197 \pm 58	259 \pm 72	4,6 \pm 0,8	75,4 \pm 4,9	1890 \pm 253	384 \pm 158
Boues biologiques Seine aval (n=22)	158 \pm 49	205 \pm 62	4,3 \pm 1,1	77,0 \pm 2,1	1723 \pm 400	344 \pm 158
Boues physico-chimiques Seine Grésillons (n=9)	170 \pm 37	220 \pm 45	5,4 \pm 1,2	77,5 \pm 2	1938 \pm 190	381 \pm 246
Boues mixtes Seine centre (n=21)	250 \pm 86	310 \pm 109	25,2 \pm 1,8	80,7 \pm 1,8	NA	NA
Boue biologiques de Seine Valenton n=4	56 \pm 24	74 \pm 30	4,0 \pm 0,8	75,7 \pm 3,2	1560 \pm 385	473 \pm 6
Boue mixtes de Seine Valenton n=4	174 \pm 161	283 \pm 270	24,2 \pm 0,4	61,9 \pm 4,1	NA	NA

Concernant le BMP (NmL/g MV), les valeurs moyennes mesurées se situent environ entre 200 et 310 NmL/g MV pour tous les types de boues mis à part les boues biologiques de Seine Valenton qui se situent à un niveau nettement inférieur (74 NmL/g MV). Les boues mixtes de Seine centre présentent la moyenne la plus élevée (310 NmL/g MV), cette valeur est statistiquement significativement plus élevée que les moyennes observées pour les boues biologiques de Seine aval, les boues physico-chimiques de Seine Grésillons et les boues biologiques de Seine Valenton.

La distribution des valeurs de BMP (NmL/g MS) selon le type de boues est présentée ci-dessous (FIGURE 10) sous forme de boîtes à moustache.

La ligne centrale dans la boîte indique la médiane des valeurs. Le bas et le haut de la boîte montre les 25^e et 75^e centiles. La longueur de la boîte est la différence entre ces deux centiles, elle est appelée intervalle interquartile (IQR). Les moustaches étendent 1,5 fois l'IQR du haut et du bas de la boîte et elles représentent la variation attendue des données.

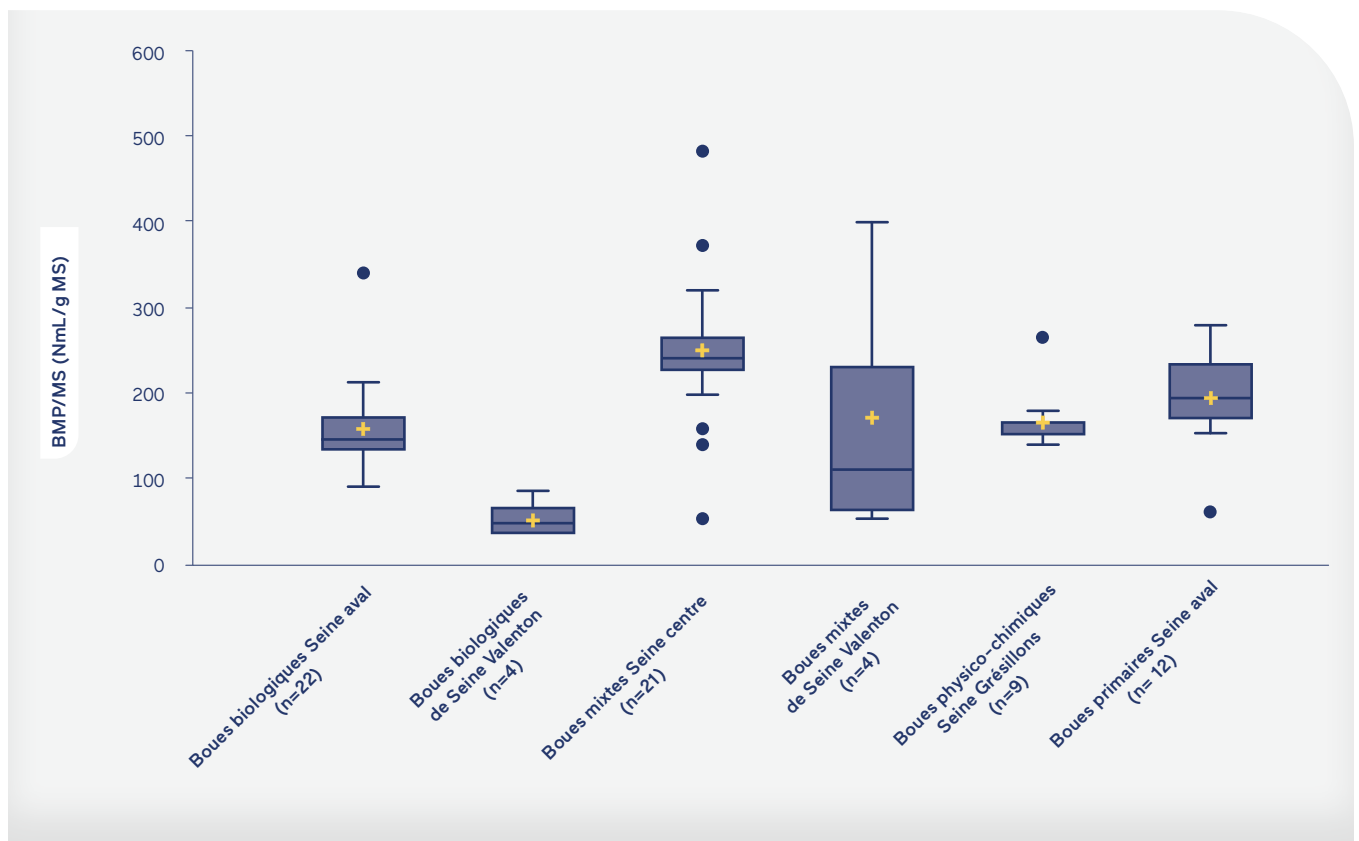
Les valeurs se situant au-dessus ou au-dessous de l'extrémité des moustaches sont représentées sous forme de points et sont appelées des outliers car ils présentent un comportement atypique (points aberrants). Sur les 72 échantillons, 9 ont été considérés comme outliers et n'ont pas été utilisés pour l'établissement des modèles prédictifs. En outre, pour 3 échantillons, les mesures de spectrofluorescence n'ont pas pu être effectuées pour des raisons logistiques, il reste donc 60 échantillons pour l'établissement des modèles prédictifs.

2.2. La prédiction du BMP avec l'analyse en SPIR

Comme évoqué (cf 1.3.3), les spectres obtenus bruts en SPIR ont subi divers prétraitements afin de diminuer le bruit et la dérive de la ligne de base. Les spectres bruts et prétraités ont été utilisés pour établir des modèles prédictifs du BMP. Les modèles ont été calibrés en utilisant la méthode PLS. Les paramètres statistiques permettant de caractériser la qualité des différents modèles prédictifs obtenus sont présentés dans le TABLEAU 5.

FIGURE 10

Représentation des valeurs de BMP par type de boues sous forme de boîte à moustaches



Les outliers sont représentés sous forme de points.

TABLEAU 5

Statistiques de calibration et de prédiction du BMP (NmL/g MS) avec l'analyse en SPIR dans les boues d'épuration par les différents modèles obtenus en PLS (7 composantes)

Traitement du spectre	Calibration (n=48)		Validation (n=12)		
	R ²	RMSE _c	R ²	RMSE _v	RPD
Raw spectre	0,66	38,75	0,63	31,89	1,64
SNV	0,71	35,77	0,81	28,31	1,84
SNV (15,2,1)	0,79	30,88	0,79	32,86	1,59
SNV (15,2,2)	0,72	35,48	0,82	28,42	1,83
SNV Dt	0,75	33,11	0,76	33,67	1,55
SNV Dt (15,2,1)	0,83	27,89	0,87	27,12	1,92
SNV Dt (15,2,2)	0,84	26,16	0,88	29,28	1,78

Les RMSE sont exprimés en NmL/g MS.

SNV : variante normale standard.

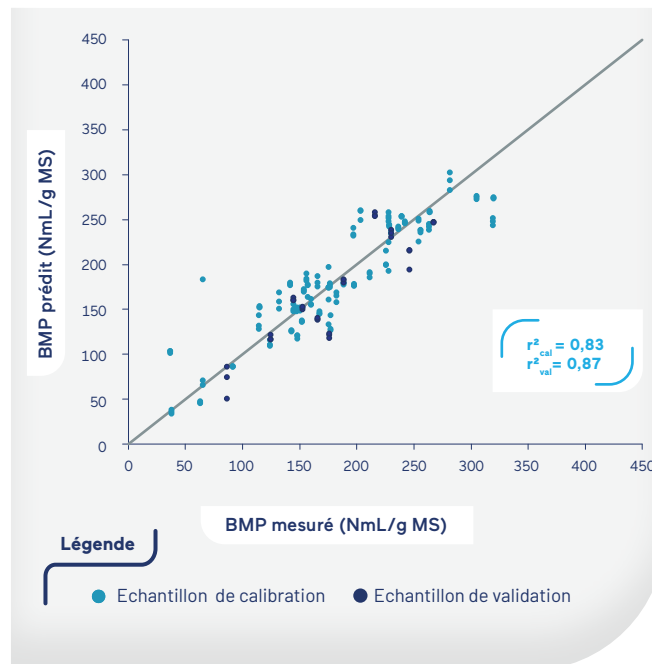
Dt : Detrend.

(15,2,2) paramètres des dérivés : la longueur de la fenêtre pour le lissage des données, le degré de polynôme et l'ordre de dérivation, respectivement.

Nous pouvons observer que la méthode de prétraitement des spectres bruts est d'une grande importance pour l'obtention d'un modèle prédictif fiable. Le modèle prédictif qui utilise des spectres prétraités avec le SNV, le Detrend et la dérivation de premier ordre présente globalement les paramètres de validation les plus performants, avec notamment le RMSE_v le plus bas (27,12 NmL/g MS) et le RPD le plus élevé (1,92) et un R² de validation les plus élevés (0,87). Pour ce modèle la FIGURE 11 présente les valeurs prédites de BMP vs les valeurs mesurées avec la méthode de référence.

FIGURE 11

Valeurs prédites du BMP vs valeurs mesurées pour le modèle calibré avec des spectres prétraités SNV Dt (15,2,1)



Les résidus relatifs (écart entre la valeur prédite et la valeur mesurée exprimé en pourcentage de la valeur mesurée de BMP) ont également été calculés pour les échantillons utilisés pour la validation. Le résidu moyen est de 11,8 %, le résidu médian est de 10,4 %. Pour 48 % des échantillons, les résidus sont inférieurs à 10 % et pour 85 % des échantillons, ils sont inférieurs à 20 %.

Les valeurs obtenues ici sont tout à fait similaires à celles obtenues par Bekiaris *et al.*, 2015 qui ont obtenu un R² de 0,81 mais avec un RMSE_v de 44 NmL/g MV sur 33 déchets végétaux. Des études plus récentes, comme celle de Fitamo *et al.*, 2017, qui a travaillé sur des déchets organiques urbains, ont obtenu un R² de 0,88 en utilisant seulement le SNV avec le Detrend, mais avec un RMSE_v de 44 NmL/g MV.

2.3. La prédiction du BMP avec l'analyse en SF3D

Les meilleurs modèles prédictifs ont été obtenus avec le BMP exprimé en NmL de méthane par gramme de matières sèches. Ce sont ces modèles qui sont présentés dans ce qui suit.

2.3.1. Les corrélations simples entre les intensités de fluorescence et le BMP

Tous les ratios possibles (cf 1.4) avec des composantes humiques (C5 et C6) au numérateur et des composantes protéiniques au dénominateur (C1 à C4) sont corrélés

négativement de manière statistiquement significative ($r = -0,6$ et $p < 0,0001$) avec la valeur du BMP (Dechesne, 2023). Il apparaît donc que plus la proportion de composés humiques est importante (et donc la proportion de composés protéiniques faible) plus la valeur de BMP est faible. Cela est cohérent avec le fait que les composés humiques sont considérés comme étant réfractaires et donc moins accessibles à la biodégradation anaérobie que les composés protéiniques.

2.3.2. Les modèles de prédiction du BMP en SF3D

Les variables explicatives quantitatives qui ont été utilisées ici dérivent toutes de l'analyse en SF3D et du traitement des spectres obtenus avec PARAFAC. Il s'agit des intensités de fluorescence mesurées pour chaque composante (C1 à C6) et chaque échantillon (cf 1.4). Nous avons également utilisé les ratios qui en découlent (C2/C1, C3/C1, C4/C1, C5/C1, C6/C1, C3/C2, C4/C2, C5/C2, C6/C2, C4/C3, C5/C3, C6/C3, C5/C4, C6/C4, C6/C5). Le type de boue d'épuration (type de traitement et usine) peut également être utilisé comme une variable qualitative.

Les paramètres statistiques permettant de caractériser la qualité des différents modèles prédictifs obtenus sont présentés dans le **TABLEAU 6**.

Nous pouvons observer que l'ajout d'une variable qualitative, c'est-à-dire le type de boues (usine et étape du traitement), améliore considérablement les paramètres statistiques de validation du modèle obtenu. En effet, le modèle qui utilise cette variable qualitative en plus des variables quantitatives issues de l'analyse en SF3D présente un R^2 plus élevé (0,84 contre 0,75), un $RMSE_v$ plus bas (25,1 NmL/g MS contre 55,2 NmL/g MS) et un RPD nettement plus élevé (2,48 contre 1,17) (**FIGURE 12**).

L'amélioration sensible du modèle prédictif lorsque la variable qualitative est utilisée signifie probablement que le modèle prédictif obtenu dépend dans une certaine mesure du type de boues. Il est possible que l'établissement d'un modèle prédictif par type de boues donne des résultats encore supérieurs mais cela n'a pas pu être fait dans le cadre de cette étude vu le faible nombre d'échantillons par type de boues (4 à 26 individus par type de boues). Quoiqu'il en soit, la nécessité d'utiliser le type de la boue comme variable qualitative ne représente aucune difficulté opérationnelle dans une éventuelle utilisation de ce modèle prédictif.

FIGURE 12

Valeurs prédites du BMP vs valeurs mesurées (AMPTS) pour le modèle PLS à 7 composantes calibré avec les variables quantitatives et qualitatives

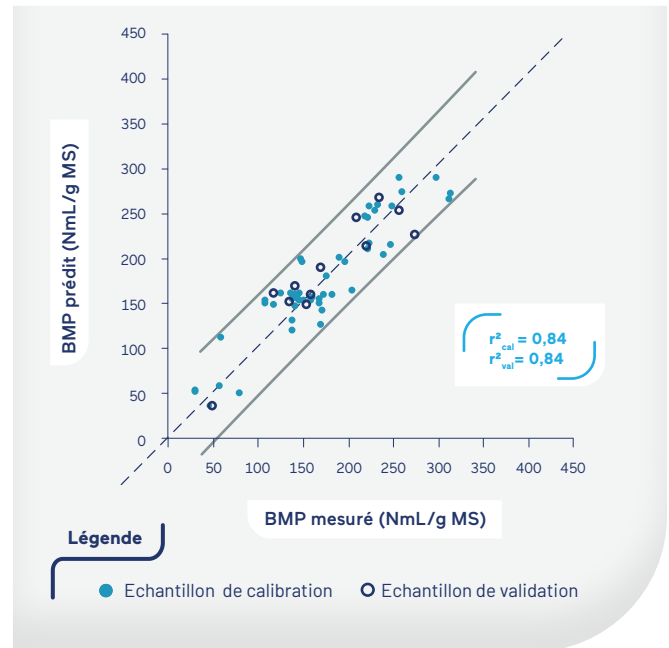


TABLEAU 6

Statistiques de calibration et de prédiction du BMP (NmL/g MS) dans les boues d'épuration par les différents modèles obtenus en PLS (7 composantes)

Variables explicatives utilisées	Calibration (n=48)		Validation (n=12)		
	R ²	RMSE _c	R ²	RMSE _v	RPD
Uniquement variables quantitatives issues de l'analyse en SF3D	0,75	33,6	0,69	55,2	1,17
Variables quantitatives issues de l'analyse en SF3D + variable qualitative (origine de la boue)	0,84	26,7	0,84	25,1	2,48

Les RMSE sont exprimés en NmL/g MS.



Nous avons testé des modèles prédictifs avec un nombre plus faible de composantes. Le modèle à 5 composantes était quasiment aussi bon que le modèle à 7 composantes utilisé ici. Par contre le passage à moins de 5 composantes entraîne une détérioration sensible de la qualité du modèle prédictif. Il a également été testé d'utiliser les teneurs en MS dans les boues comme variable explicative quantitative mais cela n'a pas permis d'améliorer les modèles prédictifs obtenus.

Nous avons également testé la possibilité d'établir des modèles prédictifs pour estimer les BMP en NmL/g MV et non en NmL/g MS mais les modèles obtenus sont sensiblement moins performants avec des R^2 de validation de l'ordre de 0,7 et des RPD de l'ordre de 1,5. Une explication possible est que la détermination de la teneur en matières volatiles requiert une analyse supplémentaire par rapport à détermination des matières sèches. Il est possible que les incertitudes expérimentales associées à cette analyse contribuent à détériorer la qualité des modèles prédictifs obtenus.

Pour notre meilleur modèle (FIGURE 12), les résidus relatifs ont également été calculés pour les échantillons utilisés pour la validation. Le résidu moyen est de 13,0 %, le résidu médian est de 9,7 %. Pour 50 % des échantillons, les résidus sont inférieurs à 10 % et pour 83 % des échantillons, ils sont inférieurs à 20 %.

Les résultats obtenus ici démontrent que la qualité du modèle prédictif du BMP par l'analyse en SF3D des concentrats des boues épaissies est au moins aussi bonne que le modèle établi avec l'analyse en SPIR des boues épaissies avec par exemple un résidu médian de 9,7 % contre 10,4 %.

L'intérêt opérationnel est très important puisqu'au lieu d'analyser un échantillon de boues séchées la méthode que nous avons développée permet de prédire le BMP avec une simple analyse du concentrat en sortie de l'étape de centrifugation. Cela ouvre donc la voie à la caractérisation en ligne, en temps réel et à haute fréquence des boues d'épuration. Cela pourrait être envisagé à court-terme via l'utilisation d'une sonde Fluocopée® (CHAPITRE 1) implémentée en sortie de centrifugation. Les échantillons analysés devront tout de même être dilués et filtrés avant l'analyse.

○ Conclusion

L'objectif de cette action de recherche est de développer, pour une utilisation à l'échelle industrielle, une méthode rapide basée sur l'utilisation d'une technique spectroscopique pour caractériser les boues issues de l'épuration et notamment leur BMP.

Avant la méthanisation, les boues sont généralement épaissies, notamment par centrifugation. Nous émettons l'hypothèse qu'il s'établit un équilibre chimique avant la centrifugation des boues entre la matière organique présente dans le centrat et la matière organique présente dans les boues épaissies. L'analyse en SF3D de la matière organique dissoute contenue dans le centrat peut donc nous donner des informations pertinentes pour caractériser la matière organique présente dans les boues épaissies et qui va subir le processus de biodégradation anaérobie.

60 échantillons de boues ont été collectés entre 2019 et 2022 dans 4 usines du SIAAP à différentes étapes du traitement des eaux usées. Les centrats de ces boues, collectés en sortie de centrifugation, ont été analysés en SF3D après filtration et dilution tandis que les boues épaissies séchées ont été analysées en SPIR. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'établir des modèles prédictifs du BMP de très bonne qualité grâce aux analyses pratiquées en SF3D sur les centrats (R^2 val = 0,84, RPD = 2,48). Les modèles obtenus en SPIR sont également de bonne qualité mais ne sont pas meilleurs que les modèles obtenus grâce à l'analyse des centrats en SF3D. Ces résultats représentent une avancée importante dans la mesure où l'analyse en SF3D est réalisée directement en phase aqueuse sur les centrats et que la préparation de l'échantillon se résume à une simple filtration et dilution. Ces opérations sont très rapides et permettent donc la préparation et l'analyse d'un échantillon en laboratoire en moins d'une heure. En outre, il est tout à fait possible d'envisager une filtration et une dilution réalisées en ligne et une analyse effectuée par la sonde Fluocopée® (CHAPITRE 1). Cela ouvre donc la voie à la caractérisation des boues d'épuration en ligne à fréquence élevée (toutes les 15 min) et en temps réel puisque la mesure ne prendrait pas plus d'une dizaine de minutes. Il s'agit donc d'une avancée considérable par rapport aux tests BMP classiques qui nécessitent plusieurs dizaines de jours avant l'obtention du résultat mais également par rapport à l'utilisation de la SPIR qui nécessite le séchage des boues avant analyse.

En parallèle à ces travaux sur la prédiction du BMP, l'utilisation de l'analyse en SF3D dans les centrats pour évaluer d'autres paramètres globaux ainsi que les caractéristiques rhéologiques des boues a été investiguée et donne des résultats très prometteurs (Dechesne 2023).



- AL BK0OR ALRAWASHDEH K., PUGLIESE A., SLOPIECKA K., PISTOLESI V., MASSOLI S., BARTOCCI P., BIDINI G., FANTOZZI F. (2017). Codigestion of Untreated and Treated Sewage Sludge with the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. *Fermentation* 3, 35.
- AL-ADDOUS M., SAIDAN M.N., BDOUR M., ALNAIEF M. (2019). Evaluation of Biogas Production from the Co-Digestion of Municipal Food Waste and Wastewater Sludge at Refugee Camps Using an Automated Methane Potential Test System. *Energies* 12, 32.
- ÁLVAREZ J.A., OTERO L., LEMA J.M. (2010). A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology* 101, 1153-1158.
- BARNES R.J., DHANOA M.S., LISTER S.J. (1989). Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Applied Spectroscopy* 43, 772-777.
- BEKIARIS G., TRIOLO J.M., PELTRE C., PEDERSEN L., JENSEN L.S., BRUUN S. (2015). Rapid estimation of the biochemical methane potential of plant biomasses using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. *Bioresource Technology* 197, 475-481.
- BELLATON S., GUERIN-RECHDAOUI S., PAUTREMAT N., BERNIER J., MULLER M., MOTELLET S., AZIMI S., PAUSS A., ROCHER V. (2016). Early assessment of a rapid alternative method for the estimation of the biomethane potential of sewage sludge. *Bioresource Technology* 206, 279-284.
- BIEROZA M., BAKER A., BRIDGEMAN J. (2011). Classification and calibration of organic matter fluorescence data with multiway analysis methods and artificial neural networks: an operational tool for improved drinking water treatment. *Environmetrics* 22, 256-270.
- BRO R. (1997). PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 38, 149-171.
- BRO R., KIERS H.A.L. (2003). A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *Journal of Chemometrics* 17, 274-286.
- BUENDÍA I.M., FERNÁNDEZ F.J., VILLASEÑOR J., RODRÍGUEZ L. (2009). Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresource Technology* 100, 1903-1909.
- CALLAGHAN F.J., WASE D.A.J., THAYANITHY K., FORSTER C.F. (2002). Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass Bioenergy* 22, 71-77.
- FITAMO T., TRIOLO J.M., BOLDRIN A., SCHEUTZ C. (2017). Rapid biochemical methane potential prediction of urban organic waste with near-infrared reflectance spectroscopy. *Water Research* 119, 242-251.
- GOFFIN A. (2017). Application potential of 3D spectrofluorimetry for on-line dissolved organic matter characterisation : from the wastewater treatment plant to the receiving middle (Theses). Université Paris-Est.
- GUERIN-RECHDAOUI S., AZIMI S., BERNIER J., ROCHER V., MOTTELET S., PAUSS A. (2016). Le pouvoir méthanogène des boues urbaines Cartographie des boues de STEP et réduction du temps de mesure par un couplage « expérimentation en réacteur/modélisation ». *L'eau, l'industrie, les nuisances*.
- JIMENEZ J. (2012). Organic matter characterization with 3D fluorescence spectroscopy for anaerobic digestion modeling of wastewater treatment sludge (thesis). Montpellier 2.
- LAKOWICZ J.R. (Ed.) (2006). Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy, in: Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer US, Boston, MA, pp. 27-61.
- LONG J.H., AZIZ T.N., DE LOS REYES F.L., DUCOSTE J.J. (2012). Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. *Process Safety and Environmental Protection*, Special Issue on Energy from Waste 90, 231-245.

- MALLET A., CHARNIER C., LATRILLE E., BENDOULA R., ROGER J.M., STEYER J.P. (2022). Fast and robust NIRS-based characterization of raw organic waste: Using non-linear methods to handle water effects. *Water Research* 227, 119308.
- MALLET A., PÉRÉMÉ M., AWHANGBO L., CHARNIER C., ROGER J.M., STEYER J.P., LATRILLE E., BENDOULA R. (2021). Fast at-line characterization of solid organic waste: Comparing analytical performance of different compact near infrared spectroscopic systems with different measurement configurations. *Waste Management* 126, 664–673.
- MULLER M., JIMENEZ J., ANTONINI M., DUDAL Y., LATRILLE E., VEDRENNE F., STEYER J.P., PATUREAU D. (2014). Combining chemical sequential extractions with 3D fluorescence spectroscopy to characterize sludge organic matter. *Waste Management* 34, 2572–2580.
- MULLER, M., MILORI, D.M.B.P., DÉLÉRIS, S., STEYER, J.-P., DUDAL, Y. (2011). Solid-phase fluorescence spectroscopy to characterize organic wastes. *Waste Management* 31, 1916–1923.
- PARLANTI E., WÖRZ K., GEOFFROY L., LAMOTTE M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31, 1765–1781.
- RAPOSO F., FERNÁNDEZ-CEGRÍ V., RUBIA M.A.D. LA, BORJA R., BÉLINE F., CAVINATO C., DEMIRER G., FERNÁNDEZ B., FERNÁNDEZ-POLANCO M., FRIGON J.C., GANESH R., KAPARAJU P., KOUBOVA J., MÉNDEZ R., MENIN G., PEENE A., SCHERER P., TORRIJOS M.,UELLEND AHL H., WIERINCK I., WILDE V. DE (2011). Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, 1088–1098.
- SAVITZKY A., GOLAY M.J.E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry* 36, 1627–1639.
- STEDMON C.A., BRO R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography : Methods* 6, 572–579.
- STEDMON C.A., MARKAGER S., BRO R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254.
- WANG Z., TANG S., ZHU Y., WU Z., ZHOU Q., YANG D. (2010). Fluorescent dissolved organic matter variations in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *Journal of Membrane Science* 355, 151–157.

➔ **DECHESNE M. (2023). Caractérisation rapide des boues d'épuration en spectrométrie de fluorescence : vers une mesure en ligne du potentiel méthanogène. Thèse de l'Université Paris Est. 248 p.**

CHAPITRE 3

Systemes de traitement anaérobie des boues : mieux comprendre le lien entre communauté microbienne et fonctionnement

Ariane Bize^{1*}, Chloé Soulard^{2,3}, Carlyne Lacroix⁵, André Pauss², Xiaojun Liu², Laura André⁴, Thierry Ribeiro⁴, Sabrina Guérin-Rechdaoui⁵, Franciele Pereira Camargo^{1,6}, Vincent Rocher⁵, Céline Roose-Amsaleg³

¹ Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, Antony, France - *ariane.bize@inrae.fr

² Université de Technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Integrated Transformations of Renewable Matter), Centre de Recherches Royallieu, Compiègne, France

³ CNRS, ECOBIO-UMR 6553, Université Rennes 1, Rennes, France

⁴ Institut Polytechnique UniLaSalle, Université d'Artois, ULR 7519, Beauvais, France

⁵ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

⁶ Department of Hydraulics and Sanitation, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo (USP), Brazil

RÉSUMÉ

Ce chapitre aborde la digestion anaérobie (méthanisation) du point de vue de ses acteurs microbiens. La diversité des communautés microbiennes a été étudiée en pilotes en réponse à deux types de conditions : d'une part, la co-digestion en voie sèche de fumier et de déchets ménagers, immergés dans des boues digérées, et d'autre part, la digestion de boues urbaines fraîches en présence d'un sous-produit inhibiteur de la digestion anaérobie, à savoir l'acide propionique. Les communautés microbiennes ont été caractérisées avec des outils de séquençage haut débit de l'ADN, permettant de décrire les membres la composant : identification et abondances relatives. Ces compositions microbiennes ont été reliées aux productions de biogaz, avec toujours un focus sur les archées car ce sont uniquement des archées qui catalysent la méthanogenèse, ultime étape de la méthanisation qui génère le méthane.

Concernant la co-digestion, l'augmentation des proportions de déchets ménagers a entraîné un retard de production de méthane dû à une acidification découlant d'une accumulation d'acides gras volatils. En parallèle, les communautés bactériennes ont vu leur composition changer au profit de bactéries plus adaptées à ces âpres conditions ; les communautés archéennes ont vu à la fois leur composition changer et leur abondance diminuer, en particulier aux fortes proportions de déchets ménagers.

Concernant l'exposition à l'acide propionique, nous avons pu démontrer que l'inhibition de la production de méthane était plus liée à une diminution du pH qu'à la présence de propionate. A pH acide (5,1), les communautés archéennes étaient « anéanties », les bactériennes étant modifiées.

1. Quelles conséquences de la co-digestion anaérobie sur la composition des communautés microbiennes ?

1.1. Introduction

La digestion anaérobie représente un procédé efficace de valorisation des déchets organiques, permettant une réduction de volume des déchets en même temps que la production d'énergie renouvelable sous forme de méthane. Si ce procédé biochimique, réalisé par des micro-organismes en absence d'oxygène, est globalement mature, il peut nécessiter des optimisations, en particulier en voie sèche, où les inhibiteurs sont susceptibles d'être plus concentrés. De plus, certains déchets ont une composition qui n'est pas optimale pour la méthanisation, du fait de leurs propriétés intrinsèques comme un taux élevé de lignocellulose ou un rapport C/N trop élevé. Cela est par exemple le cas du fumier.

C'est dans ce contexte que la co-digestion s'est développée. Consistant à mélanger au moins deux substrats distincts, la co-digestion apparaît donc comme une option prometteuse permettant d'améliorer les performances de la digestion anaérobie et de développer la méthanisation territoriale. Dans le digesteur, les substrats organiques sont décomposés *via* le métabolisme de nombreux micro-organismes qui œuvrent successivement et en synergie. Cela peut se résumer en quatre étapes impliquant des bactéries et des archées pour les trois premières (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse) et des archées méthanogènes pour la dernière étape (méthanogénèse), qui produit le biogaz.

La présente étude s'inscrit dans le cadre du projet Valoé-Quibou (2017-2020) du programme de recherche Mocopée, initié par le SIAAP et la commune de Maisons-Laffitte (Yvelines), implantés sur le même territoire et impliquant plusieurs acteurs scientifiques. L'objectif est d'étudier en lien avec les boues d'épuration, les meilleures conditions de production de biogaz du fumier équin. Les performances ont été appréciées en termes de type de digestion (voie liquide/voie sèche) et en termes de co-digestion ou pas avec des boues urbaines voire d'autres substrats (déchets ménagers). Le projet comprend également un axe sur les outils de suivi des processus de digestion et des éventuels dysfonctionnements par des approches innovantes dont celle présentée dans cette étude, basée sur du métabarcoding 16S.

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à la co-digestion du fumier de cheval et de la fraction organique d'ordures ménagères. De plus, des boues urbaines digérées ont été utilisées pour apporter du liquide, ainsi que des micro-organismes adaptés à la méthanisation. La co-digestion était réalisée en voie sèche et conditions mésophiles (36°C). Différentes proportions de fumier et d'ordures ménagères ont été testées pour leur performance en termes de production de biogaz. De plus, la dynamique des communautés microbiennes catalysant les bioconversions au sein de ce procédé a été analysée.

1.2. Origine des déchets organiques utilisés dans les pilotes et description des méthodes

De la boue mixte digérée de l'usine d'épuration Seine aval (SAV) constituait l'inoculum, c'est-à-dire l'apport en communautés microbiennes, et était ou non en recirculation dans le pilote (FIGURE 13).

Les deux substrats étaient du fumier de cheval reconstitué et la fraction résiduelle organique des Ordures ménagères (OM). Le fumier était composé à 99 % de paille et 1 % de fèces de cheval provenant du club Eq'Invest de Maisons-Laffitte (78). Les ordures ménagères étaient principalement des déchets alimentaires provenant de Chagny (71) et étaient composées de particules de taille inférieure à 10 mm.

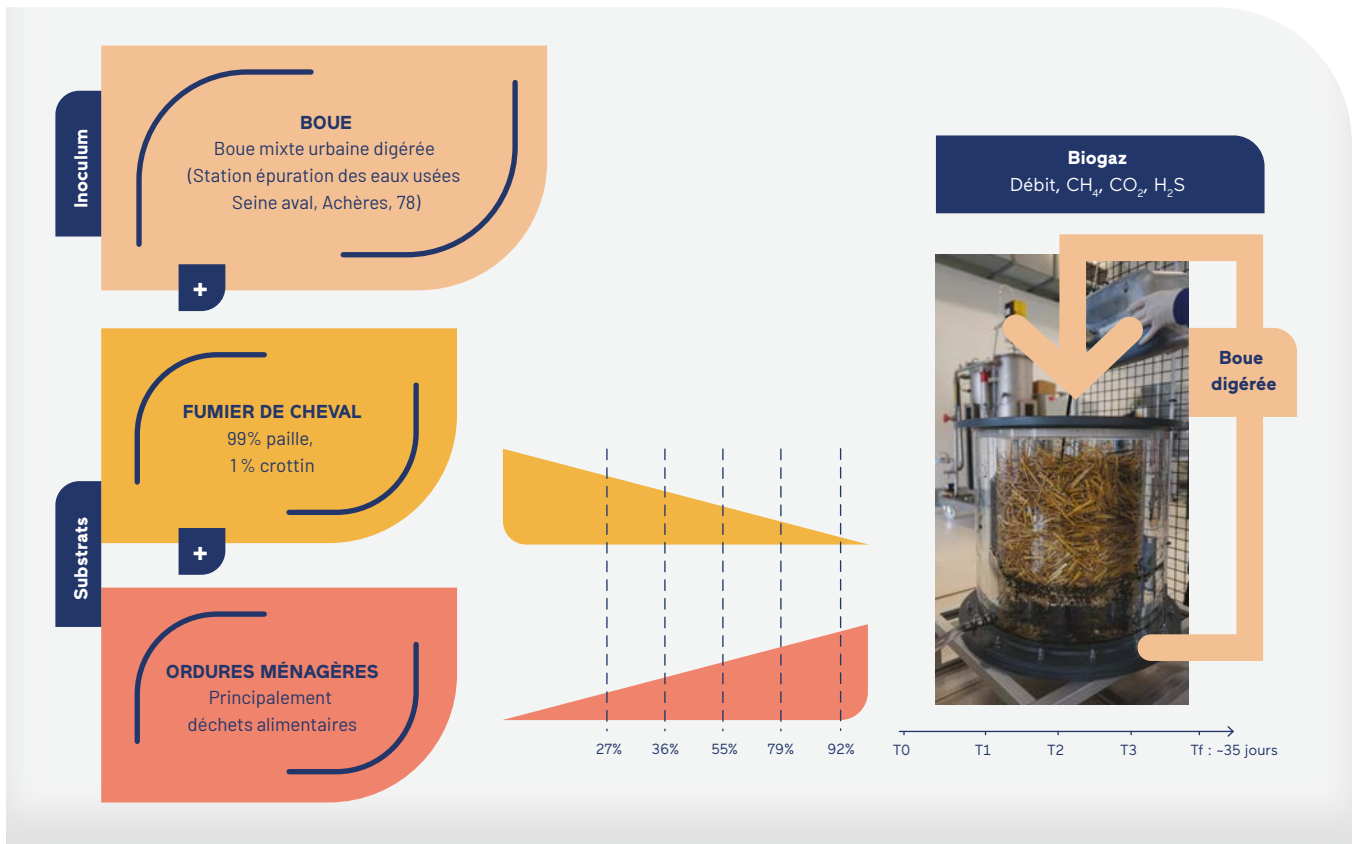
Trois réacteurs cylindriques distincts (notés A, B, C) en Plexiglas et d'un volume de 60 L ont été utilisés en conditions mésophiles (36°C) pendant environ 4-5 semaines (FIGURE 13). Des conditions opératoires différentes en termes de recirculation de boues, ont été menées, l'ensemble étant totalement immergé. Différentes proportions de déchets ménagers par rapport au fumier ont été testées : 0, 27, 36, 55, 79 et 92 % (masse fraîche/masse fraîche).

Bactéries
Archées
Méthanisation
Co-digestion anaérobie
Acide propionique

MOTS CLÉS

FIGURE 13

Dispositif expérimental de co-digestion en voie sèche en pilote



Toutes les semaines, un prélèvement de boues était réalisé par réacteur et condition pour y analyser les microorganismes présents, ce qui représentait un proxy des communautés présentes dans le pilote. Le biogaz était collecté *via* des tubes en tygon et transporté vers un débitmètre (Bioprocess control MacroFlow), puis soit vers un analyseur infra-rouge (CH₄, CO₂, H₂) (Gruter & marchand SWG100 Bio-gas), soit vers un chromatographe en phase gaz (micro GC, Chemlys Fusion).

La concentration en acides gras volatils (AGV) a été mesurée grâce à un chromatographe ionique (Metrohm, 881 Compact IC pro) avec une pré-colonne RP2 (Metrohm), une colonne Metrosep Organic Acids - 250/7.8 (Metrohm) et un détecteur de conductivité.

En complément, des systèmes automatiques de type AMPTS II® (Automated Methane Potential Testing Systems, Bioprocess Control, French supplier : Labo-M Solutions), permettant de mesurer le potentiel biochimique en méthane des substrats (BMP, biochemical methane potential) ont été utilisés pour chaque déchet individuellement selon le protocole décrit par André *et al.* (2016). Cela correspond à une digestion en voie liquide en petits volume (500 mL) pendant 21 jours

avec des conditions standardisées et optimisées, notamment le rapport inoculum/substrat (= 3 MV/MV pour matière volatile). Pour ces pilotes, l'échantillonnage de la communauté microbienne s'effectuait à partir du mélange contenu dans les réacteurs en début d'expérience et du digestat en fin d'expérience.

La composition des communautés microbiennes (archées et bactéries) du digestat a été déterminée par metabarcoding de l'ADN codant pour l'ARN ribosomique 16S comme décrit par Poirier *et al.* (2016). Les membres de la communauté microbienne peuvent ainsi être affiliés à des taxons connus.

1.3. Une inhibition transitoire de la production de biogaz en présence de fortes proportions de déchets ménagers

Lors des expériences de mono-digestion en voie sèche, avec seulement du fumier et de la boue digérée utilisée comme inoculum, la production cumulée de méthane en fin d'opération allait de 124 à 220 normoL/kg MV (FIGURE 14A). En revanche, en ajoutant des déchets ménagers en plus du fumier et de la boue digérée, un retard de la production de

méthane a été observé, principalement pendant les 8-15 premiers jours d'incubation, et s'intensifiait avec l'augmentation des proportions de déchets ménagers (FIGURE 14B).

De plus, une accumulation transitoire d'acides gras volatils (AGV), associée à une diminution de pH, a été observée. La concentration totale en AGV était beaucoup plus élevée quand les deux substrats (fumier et déchets ménagers) étaient présents par rapport au fumier seul. Au début de la digestion, dans tous les réacteurs, l'acide gras volatil dominant était l'acétate. Puis dans les pilotes contenant à la fois fumier et déchets ménagers, c'était l'acide propionique qui devenait dominant.

Le fait que l'inhibition ne soit que transitoire suggère que les communautés microbiennes impliquées dans la digestion anaérobie se sont adaptées aux conditions inhibitrices.

1.4. Les communautés microbiennes en co-digestion anaérobie montrent une adaptation aux co-substrats et à l'inhibition par acidité

Pour toutes les conditions testées de mélange fumier et déchets ménagers, les bactéries représentaient environ 92 % des communautés, les archées 8 % ; des proportions qu'il est courant d'observer dans les systèmes de digestion anaérobie.

Le traitement statistique sous la forme d'une analyse en composante principale (ACP) prenant en compte à la fois les compositions taxonomiques et les paramètres physico-chimiques mesurés permet d'avoir une vue d'ensemble des communautés microbiennes de chaque réacteur (FIGURE 15).

Ainsi, cette ACP a permis de vérifier que les communautés microbiennes de départ, c'est-à-dire avant digestion en pilote ou AMPTS, étaient proches entre elles en termes de composition (voir les points bleus, violets et verts). En revanche, une nette distinction était observable, selon l'axe horizontal, entre les communautés microbiennes des AMPTS au bout de 21 jours et celles en digestion sèche dès les premiers échantillonnages (7 jours après le début de digestion). Cela a mis en évidence, pour l'ensemble des conditions, une évolution temporelle des communautés, dans les premiers jours, due à leur installation en conditions de digestion anaérobie en pilote ou AMPTS. De plus, au sein des digesteurs en voie sèche (en orange et jaune), il y a également une nette distinction entre les communautés microbiennes issues des digesteurs en mono-digestion et ceux en co-digestion (symboles orange).

D'après une autre analyse statistique, une permanova, effectuée à partir du même jeu de données, 12,5 % de la variance observée pouvait être expliquée par le type de digesteur (AMPTS ou pilote voie sèche) et 21,6 % par le substrat.

FIGURE 14

Production de méthane au cours de la digestion anaérobie en pilotes voie sèche de 60 L (A) avec fumier seul ou (B) avec ordures ménagères

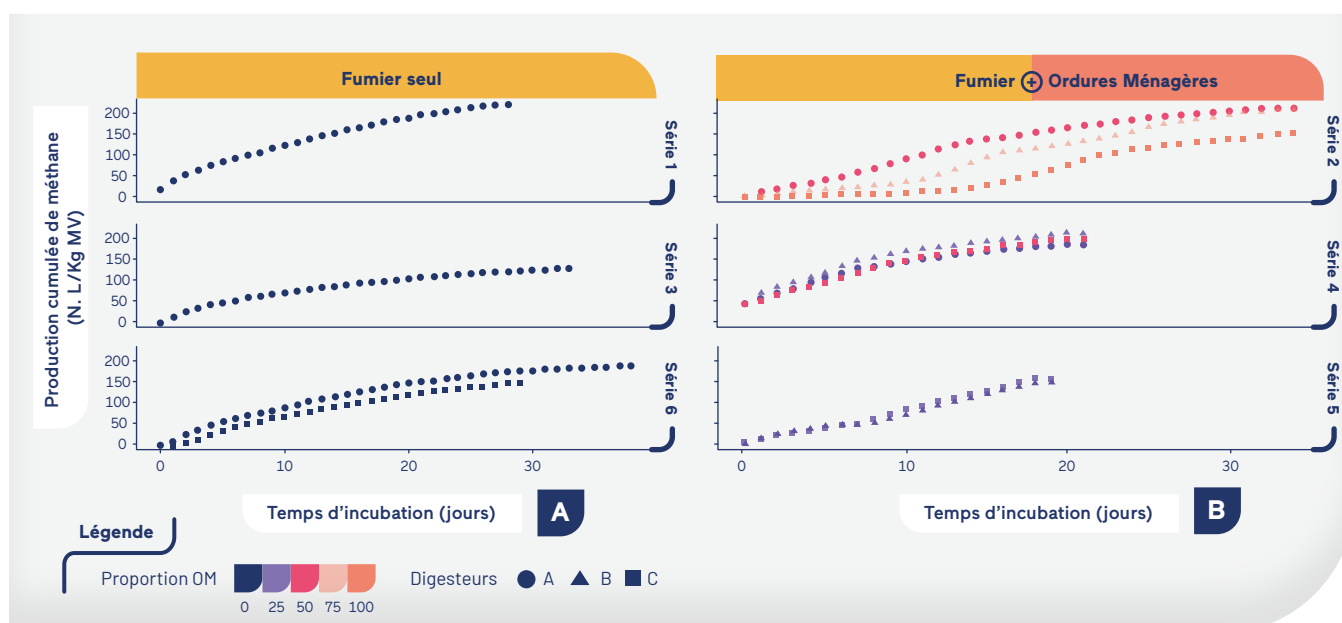
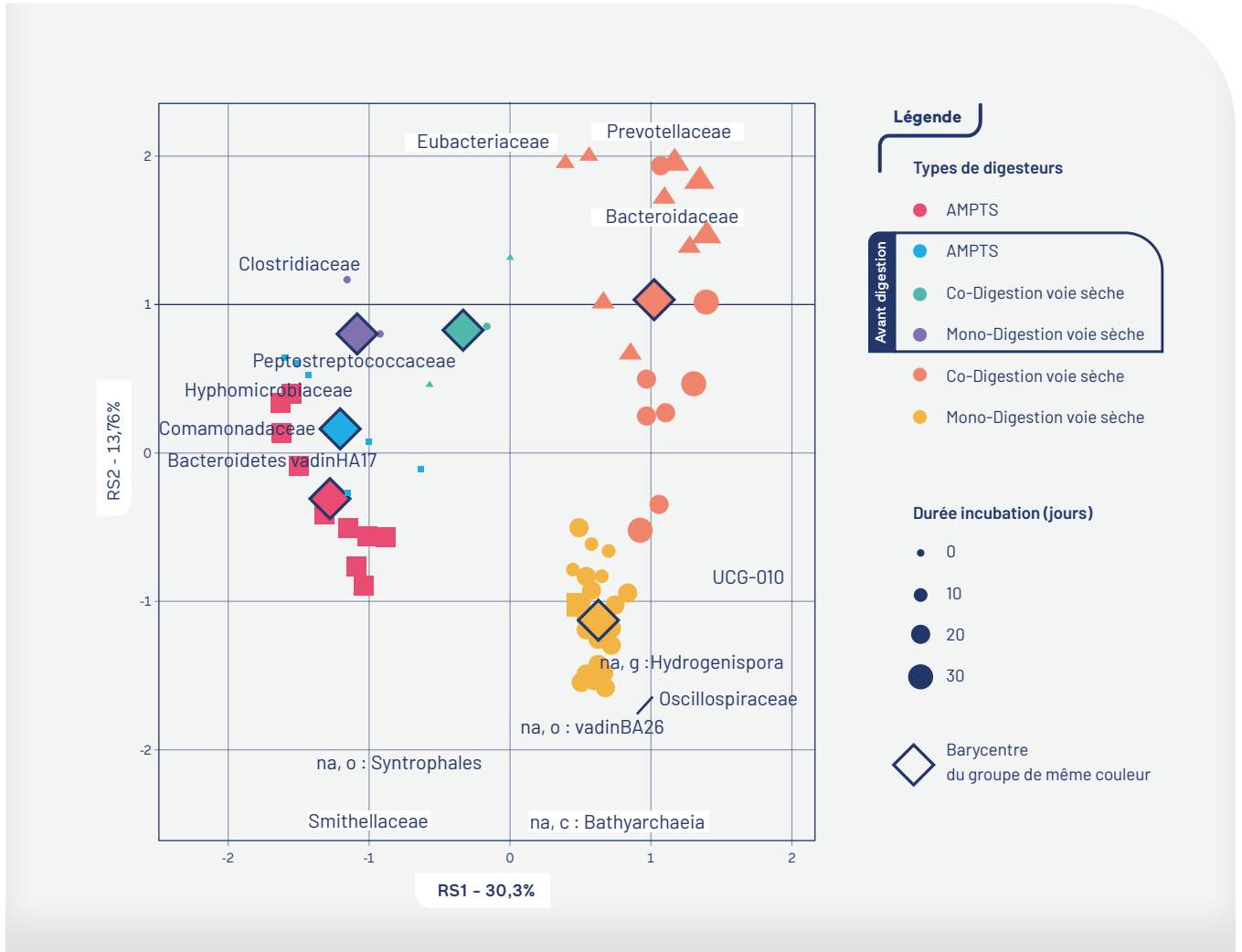


FIGURE 15

Analyse en Composantes Principales (ACP) des différents échantillons, basée sur la composition des communautés microbiennes au niveau de la famille pour les archées et les bactéries



Chaque losange représente le barycentre du groupe de même couleur.

L'analyse de structure des communautés microbiennes (composition taxonomique et abondance relative de taxons) a révélé des adaptations aux conditions rencontrées dans les pilotes, à savoir une acidification en présence de plus de déchets ménagers. Il est apparu que certaines bactéries étaient favorisées par les déchets ménagers. En effet, la classe *Bacteroidia* était la plus abondante uniquement dans les pilotes avec ajout de déchets ménagers, du début à la fin de la digestion anaérobie (représenté en vert dans la FIGURE 16A). Il a été rapporté dans d'autres études portant sur la digestion anaérobie de déchets alimentaires que les bactéries de cette classe sont responsables de la dégradation de sucres et protéines, c'est-à-dire réalisent les étapes d'hydrolyse et d'acidogenèse et que certaines espèces de *Bacteroidia* sont même capables de fermenter des subs-

trats complexes tels que de la cellulose, la cellobiose ou de l'amidon, et de produire ainsi acide propionique, acide lactique, éthanol et CO_2/H_2 .

Des variations significatives d'abondance de familles bactériennes ont pu être observées avec l'ajout de déchets ménagers : quatre ont vu leur abondance réduite (*Lentimicrobiaceae*, *Spirochaetaceae*, *Rikenellaceae*, *Cloacimonadaceae*) pour huit qui l'ont vue augmentée (M2PB4-65 terme group, *Paludibacteraceae*, *Petrotogaceae*, *Erysipelatoclostridiaceae*, une famille de l'ordre des Izemoplasmatales, *Ruminococcaceae*, *Tanerellaceae* et *Bacteroidaceae*).

Au contraire, concernant les archées (FIGURE 16B), la présence de déchets ménagers a défavorisé certains taxons comme un genre de *Bathyarchaeia*, le plus abondant en

présence de fumier seul (représenté en beige dans la FIGURE 16B). Au contraire, à hautes proportions de déchets ménagers par rapport au fumier, le taxon archéen montrant l'abondance relative la plus importante devenait *Methanosarcina*.

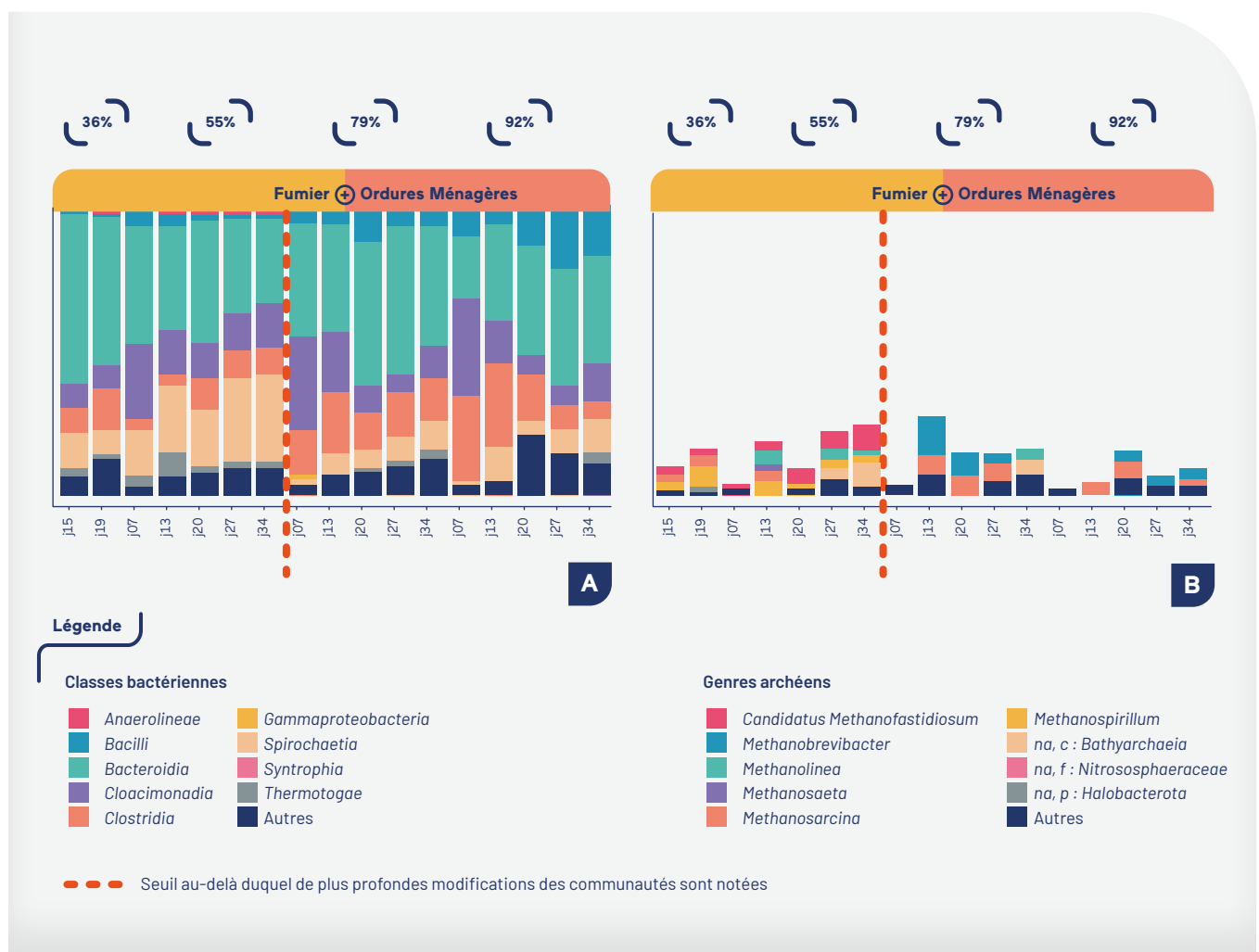
La présence de certaines familles bactériennes a pu être corrélée à la digestion anaérobie en présence de fortes proportions de déchets ménagers (79 %, 92 %) en même temps que des concentrations élevées d'acide propionique, isobutyrique et iso valérique, grâce à une seconde ACP limitée uniquement aux pilotes en voie sèche (données non montrées ici). Il s'agissait des groupes *Fibrobacteraceae*, *Ethanoligenenaceae*, *Pelotomaculum*, *F082*, *Burkholderiales bacterium Beta_02*, et *Synergistaceae*. De plus, les membres de *Lachnospiraceae*

étaient les plus abondants dans les réacteurs avec de fortes proportions de déchets ménagers (79 %, 92 %). De la même manière, parmi les genres archéens les plus abondants, *Methanosarcina* et *Methanobrevibacter* étaient corrélés à de fortes concentrations en acides gras volatils.

Des relations obligatoires de syntrophie existent entre archées méthanogènes hydrogénotrophes et des bactéries productrices d'H₂. Il est vraisemblable que des co-sélections entre ces deux types de micro-organismes aient eu lieu dans les digesteurs analysés dans cette étude. Ainsi, *Syntrophomonadaceae* et *Methanobrevibacter/Methanosarcina* ont pu être co-sélectionnés au cours de l'acidification à hautes proportions de déchets ménagers, au regard des résultats obtenus.

FIGURE 16

Abondance relative des taxons en fonction des proportions de substrats uniquement en pilote en voie sèche et en co-digestion : bactéries (classes) (A), Archées (genres) (B) et au cours du temps



1.5. Conclusion

Bien qu'un ralentissement des productions de méthane ait été noté en présence de déchets ménagers, en fin d'incubation, les productions totales cumulées de méthane étaient similaires pour des proportions allant jusqu'à 79 % de déchets ménagers (en masse humide). Seule une réduction était notée à partir de 92 %. Ce ralentissement est à rapprocher d'une augmentation des concentrations en acides gras volatils et d'une acidification.

De manière cohérente, des changements clairs de composition des communautés microbiennes se sont produits en fonction de la proportion de déchets ménagers. En l'absence de déchets ménagers, les bactéries dominantes appartenaient aux classes *Bacteroidia* et *Spirochaetia*; pour des proportions élevées de déchets ménagers, la proportion de *Spirochaetia* diminuait au profit de *Clostridia* et *Bacilli*. De plus, l'ajout de déchets ménagers entraînait une diminution significative des proportions d'archées.

Le maintien de la production de méthane souligne la résilience et l'adaptation des communautés microbiennes à des concentrations d'acides gras volatils élevées, condition à laquelle nous avons souhaité contraindre les communautés microbiennes de digesteur anaérobie en mono-digestion dans un second temps et qui fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

2. Quels effets de l'acide propionique sur les communautés microbiennes impliquées dans la digestion anaérobie ?

2.1. Introduction

L'acide propionique ($C_3H_6O_2$) est un acide gras volatil qui est naturellement produit lors de la digestion anaérobie et, en bonnes conditions de fonctionnement de la méthanisation, instantanément consommé. Or, comme nous venons de le voir précédemment, des accumulations de cet acide gras volatil peuvent se produire, et entraîner des dysfonctionnements de la digestion anaérobie.

Dans cette seconde partie, nous allons présenter notre éclairage sur les effets de l'acide propionique sur la digestion anaérobie. Si ce travail est encore en cours d'analyse, nous avons néanmoins voulu en donner les principaux

résultats au moment de la rédaction de cet ouvrage. Ici, nous avons cherché à élucider comment l'acide propionique modifiait les productions de biogaz ainsi que les communautés microbiennes, et si ce qui inhibait réellement relevait d'une acidification ou de la molécule de propionate, proprement dite.

2.2. Pilotes de digestion anaérobie de boues sous forte concentration en acide propionique

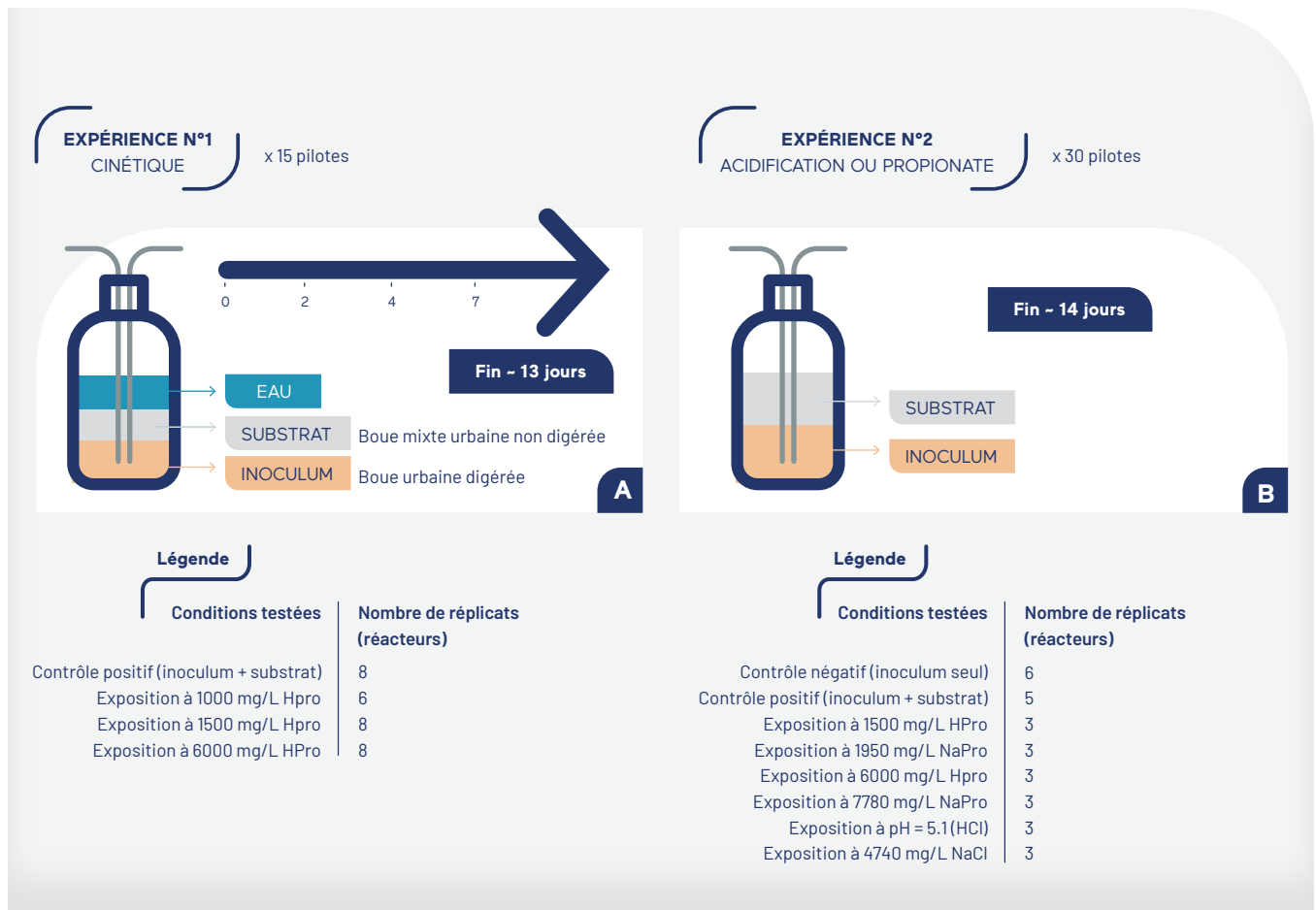
Nous avons procédé à des tests d'exposition à l'acide propionique dans des pilotes de digestion de boues urbaines en voie liquide. Les conditions consistaient en des incubations mésophiles à 37°C en digesteurs de type AMPTS II, selon le protocole des tests BMP et reporté par Deugeurce (2016) et André *et al.* (2016). Deux expérimentations distinctes ont été réalisées. Un contrôle positif sans ajout d'acide propionique et contenant à la fois de la boue digérée, constituant l'inoculum (provenant de SAV), et de la boue non digérée (SAV), constituant le substrat, a été réalisé dans les deux expérimentations.

Lors de la première expérience, des ratios réduits d'inoculum (100/400 mL) et de substrat (100/400 mL) ont été testés par rapport aux conditions habituelles. L'inoculum a été réduit pour favoriser l'émergence des microorganismes les plus adaptés et ainsi favoriser la détection de transitions dans la composition des communautés microbiennes au cours de cette expérience. Il s'agissait en outre d'une cinétique. Des sacrifices de digesteurs ont été réalisés à différents points de temps (2, 4, 7 et 13 jours). L'acide propionique a été ajouté une fois au début de l'expérience aux concentrations suivantes : 1 000, 1 500, 6 000 mg/L.

Lors de la deuxième expérience, c'est une différence entre l'effet de l'acidification et celui de la molécule de propionate qui a été investigué, afin de mieux comprendre les mécanismes d'inhibition. Des concentrations de 1 500 et 6 000 mg/L en acide propionique (HPro) ont été utilisées et leurs équivalents molaires en propionate de sodium (NaPro); de même, le pH mesuré à la concentration de 6 000 mg/L d'Hpro a été reproduit avec ajout d'HCl (pH 5,1). Un dernier type de pilote avec du NaCl à la même molarité que la plus forte concentration de NaPro a été réalisé. Dans les deux expérimentations, les concentrations de méthane produites étaient mesurées au cours du temps. Un récapitulatif des conditions de ces expérimentations est donné en [FIGURE 17](#).

FIGURE 17

Deux expériences complémentaires réalisées en pilote AMPTS pour étudier l'effet de l'acide propionique sur la digestion anaérobie : une cinétique (A), une expérience séparant l'effet d'acidification de celui du propionate (B)



A l'arrêt des incubations, les échantillons de digestats ont été conservés à -20 °C jusqu'à extraction des acides nucléiques microbiens. La composition des communautés microbiennes (archées et bactéries) des digestats a été déterminée suivant le même protocole que dans la partie 1, à savoir par metabarcoding de l'ADNr 16S (Poirier et al., 2016). En tout, ont été analysés 20 échantillons pour la première expérience et 29 pour la deuxième.

2.3. L'inhibition est principalement liée à la diminution du pH plutôt qu'à l'effet direct du propionate

Concernant la cinétique (expérience 1), avec 3 concentrations différentes d'acide propionique (HPro) ajoutées une fois au début de la digestion anaérobie, a été observée une nette diminution de la production cumulée de méthane avec 1 000 et 1 500 mg/L ajoutés, montrant l'inhibition croissante

de l'acide propionique (FIGURE 18A). A la concentration de 6 000 mg/L HPro, aucune production de méthane n'a été observée, indiquant une inhibition totale.

L'expérience 2 (FIGURE 18B) a permis de préciser que cette inhibition n'était que transitoire dans le cas d'un ajout de 1 500 mg/L HPro et correspondait plus à un retard de production de méthane. Ce retard a été rattrapé en 8 jours pour finalement dépasser les productions obtenues dans les contrôles positifs (sans ajout d'HPro), ce qui peut s'expliquer par la conversion du propionate en biogaz. Cette 2^{ème} expérience a confirmé aussi l'absence de production de méthane dans le cas de l'ajout de 6 000 mg/L Hpro. De plus, à pH équivalent de 5,1 en début de digestion, c'est-à-dire en ajoutant soit 6 000 mg/L d'HPro soit de l'HCl, la même absence de production de méthane a pu être observée, montrant l'inhibition de la digestion anaérobie par un tel pH, quelle que soit la molécule à l'origine de cette acidification (FIGURE 18B).

FIGURE 18

Production cumulée de méthane au cours du temps (A) avec ajouts d'acide propionique pour l'expérience 1 et en fonction de différents ajouts (B) pour l'expérience 2. 0 mg/L Hpro correspond au contrôle positif.

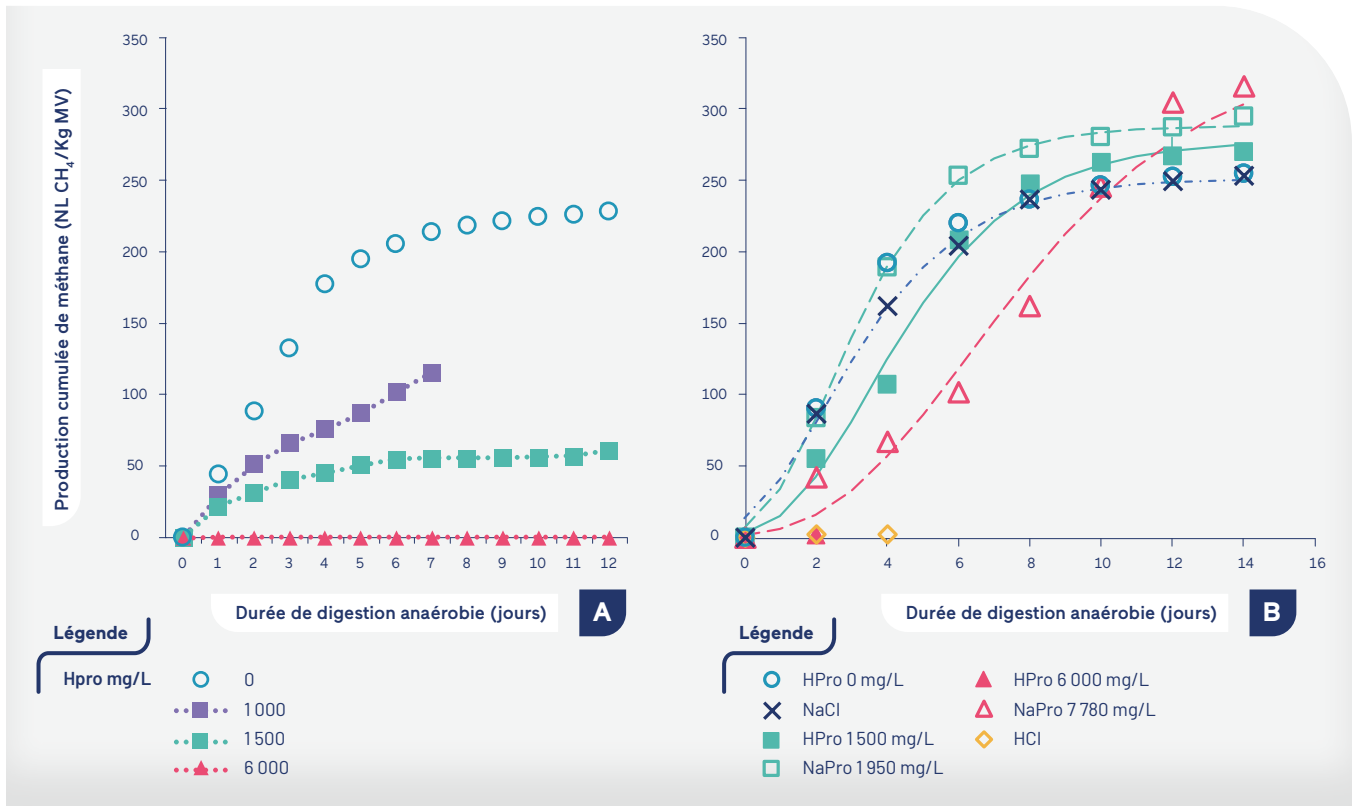
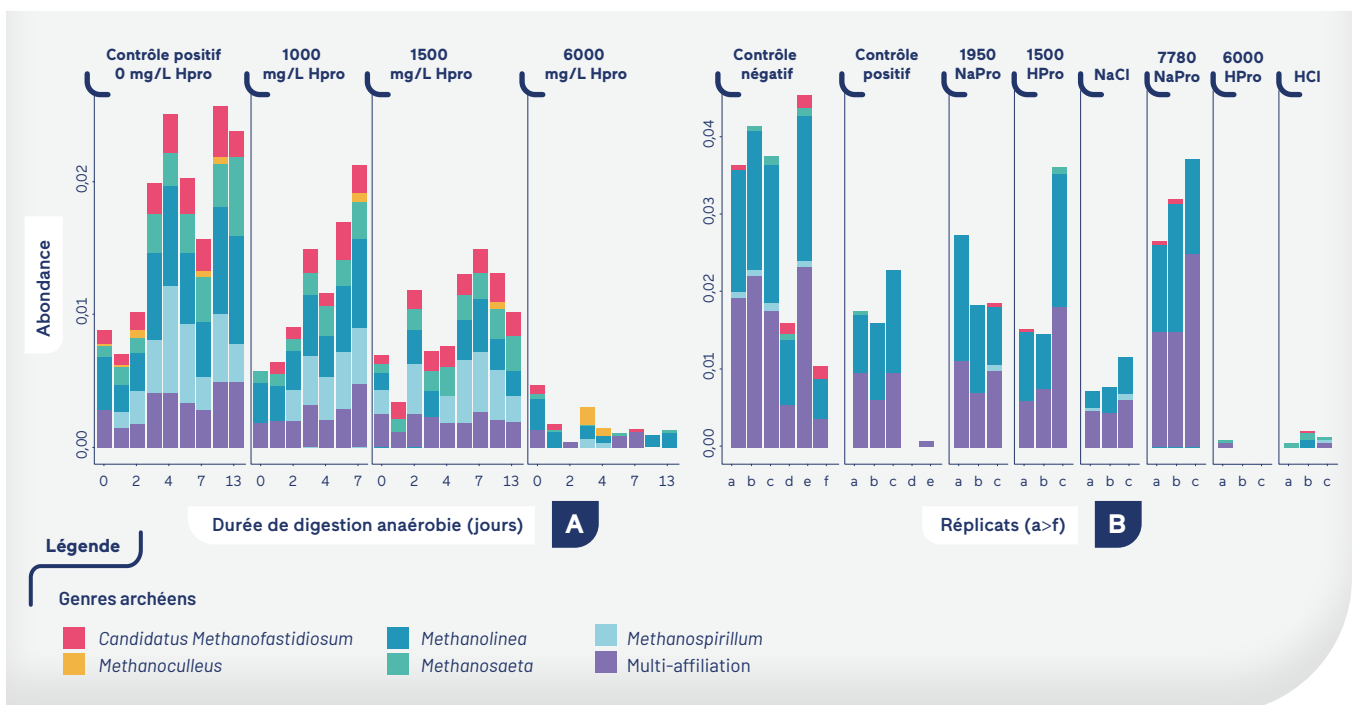


FIGURE 19

Proportions des genres archéens les plus abondants parmi les séquences des communautés microbiennes de digesteurs lors de la cinétique (A), l'expérimentation sur l'effet acidification ou propionate (B) (deux réplicats ont été analysés pour chaque pas de temps pour la cinétique)



L'effet inhibiteur du propionate sur la production gazeuse est plus modéré. Les digesteurs contenant 7 780 mg/L de propionate de sodium (NaPro) montrent un retard dans la production de méthane dans un premier temps, en comparaison avec le contrôle positif. Cependant, la production finale de méthane est supérieure à celle des contrôles positifs (ce qui s'explique par la conversion du propionate en biogaz), avec 237,4 NmL/gMV pour 7 780 mg/L de NaPro contre 167,1 pour le contrôle positif. Les digesteurs dans lesquels ont été ajoutés 1 950 mg/L NaPro suivent la même tendance de production de méthane que les contrôles positifs. Les digesteurs avec un ajout de 1 950 mg/L de NaPro ont une production de méthane légèrement plus élevée et plus rapide que ceux avec un ajout équimolaire de HPro, ce qui montre que même une légère diminution de pH peut provoquer un effet négatif sur la cinétique de méthanisation. L'ajout de chlorure de sodium aux concentrations utilisées n'affecte que très peu la production de méthane.

Voyons maintenant quelles sont les répercussions de telles acidifications ou ajout d'un inhibiteur sur les communautés microbiennes.

2.4. Une communauté archéenne fortement impactée en cas d'acidification

La première expérience a permis de caractériser la communauté microbienne au cours du temps alors même que des perturbations de la production de méthane avaient lieu. Concernant les communautés archéennes (FIGURE 19), leurs abondances étaient croissantes au cours de la digestion anaérobie en conditions normales (voir contrôle positif). Avec l'ajout d'acide propionique, les abondances relatives

archéennes ont diminué (FIGURE 19A) pour devenir très faibles et très peu diversifiées pour la plus forte concentration de 6 000 mg/L d'HPro.

La deuxième expérience (FIGURE 19B) qui montre la communauté archéenne à la fin de la digestion, a mis clairement en évidence le même effet de diminution des abondances relatives avec l'ajout de 6 000 mg/L HPro. De même, pour le même pH de 5,1 avec l'ajout d'HCl, des abondances très faibles étaient observées. Ces résultats ont montré que l'acidification était responsable d'un arrêt de l'activité des archées et en conséquence de la production de méthane.

Concernant les communautés bactériennes (données non montrées ici), si les abondances relatives globales ne diminuaient pas en cas d'acidification, ce sont les compositions qui étaient fortement modifiées : certains genres comme *Lentimicrobium* devenant dominants au détriment de *Macellibacteroides*.

2.5. Conclusion

Cette étude a permis de déterminer que c'est principalement un pH acide (5,1) atteint avec une concentration d'acide propionique de 6 000 mg/L qui inhibait le développement des archées, responsables de la production de méthane et donc bloquait la production de méthane.

Afin de compléter les observations sur la forte diminution d'abondance relative des archées au cours de la digestion anaérobie des boues urbaines, seront entrepris dans les mois à venir, la caractérisation des modifications de composition subies par les communautés archéennes ainsi que bactériennes.

○ Conclusion

Ces deux études permettent de montrer le potentiel des études des communautés microbiennes dans les systèmes de digestion anaérobie, ces dernières étant très sensibles aux conditions environnantes.

Une limitation réside dans le type de pilote utilisé qui ne reflète parfois que très peu la réalité des méthaniseurs industriels. Un changement d'échelle, d'expérimental à industriel s'opérera progressivement dans la prochaine phase en passant dans un premier temps en pilotes plus vraisemblables comme ceux en voie continue, plus proches des conditions opérationnelles.

Des caractérisations des communautés microbiennes y seront réalisées et l'approche metabarcoding comme indicateur de dysfonctionnement biologique sera explorée.



- ANDRÉ L., NDIAYE M., PERNIER M., LESPINARD O., PAUSS A., LAMY E., RIBEIRO T. (2016). Methane production improvement by modulation of solid phase immersion in dry batch anaerobic digestion process: Dynamic of methanogen populations. *Bioresource Technology* 207, 353-360.
- POIRIER S., DESMOND-LE QUÉMÉNER E., MADIGOU C., *et al.* (2016). Anaerobic digestion of biowaste under extreme ammonia concentration: Identification of key microbial phylotypes. *Bioresource Technology* 207, 92-101.
- DEGUEURCE A. (2016). La méthanisation par voie sèche agricole appliquée aux fumiers de bovins : optimisation de la recirculation des lixiviats, thèse de doctorat.

- ➔ LIU X., SOULARD C., PAUSS A., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., LACROIX C., ANDRE L., RIBEIRO T., BIZE A., ROOSE-AMSALEG C. (2022). Deciphering the effect of propionic acid on anaerobic digestion of sludge: gas production and microbial community structure, poster à l'International Symposium of Microbial Ecology, Lausanne.
- ➔ PEREIRA CAMARGO F., ROOSE-AMSALEG C., GUÉRIN-RECHDAOUI S., LACROIX C., GOUBET A., BUREAU C., MADIGOU C., MIDOUX C, PAULINO LEONEL L., LUIZ TONETTI A., BERNADETE AMÂNCIO VARESCHE M., ROCHER V., BIZE A. (en préparation). Acidic inhibition and microbial community adaptation during mesophilic dry anaerobic co-digestion of racehorse manure and organic household waste.

CHAPITRE 4

Le virus SARS-CoV-2 en usine d'épuration : présence, persistance et élimination dans les filières eau et boue

Melissa Lopez Viveros¹, Ariane Bize², Camille Levesque-Ninio³, Carlyne Lacroix¹, Sam Azimi¹, Élodie Pichon⁴, Alice Janvier³, Florence Le Brizoual³, Jérôme Barbier⁵, Céline Roose-Amsaleg⁶, Franz Durandet⁷, Sabrina Guérin-Rechdaoui^{1*}, Vincent Rocher¹

¹ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France - *sabrina.guerin@siaap.fr

² Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, 92761, Antony, France

³ LABOCEA, Fougères. BioAgroPolis, Fougères, France

⁴ GEOBIOMICS, Montpellier, France

⁵ ID Solutions, Development Department, Grabels, France

⁶ CNRS, ECOBIO-UMR 6553, Université Rennes 1, Rennes, France

⁷ IAGE, Montpellier, France

RÉSUMÉ

Afin de pouvoir répondre à des questions opérationnelles soulevées par la pandémie de Covid-19, le devenir de SARS-CoV-2 en usine d'épuration a été étudié pour les files « eau » et « boue », en se focalisant sur quatre usines localisées en région parisienne, opérées par le SIAAP, à la fois à une échelle industrielle et en pilote. Pour la file eau, un bon accord entre les niveaux épidémiques et les quantités d'ARN de SARS-CoV-2 dans les eaux usées brutes a été observé, en cohérence avec de précédentes études. De plus, les principaux variants de SARS-CoV-2 ont été quantifiés avec succès dans les eaux brutes, par PCR digitale, suggérant la possibilité d'une surveillance épidémiologique des variants basée sur l'analyse des eaux usées. Un abattement significatif du virus a été observé lors du traitement des eaux usées (1,6 à 2,3 log), et ce quel que soit le type de procédé (boues actives, bioréacteur à membrane, biofiltration). Pour les boues, qui représentent une matrice complexe, un protocole d'extraction des ARN a été mis au point et la PCR digitale a été employée lorsqu'une sensibilité élevée était nécessaire. Une persistance importante de l'ARN de coronavirus a été observée en laboratoire sur les boues urbaines, en conditions similaires à du stockage (4 °C, température ambiante). La présence de particules virales infectieuses n'a pas été évaluée au cours de la présente étude. Lors d'expériences en microsomes de digestion anaérobie thermophile (50 °C), en laboratoire, un abattement très efficace a été obtenu en 5 jours, pour SARS-CoV-2 et CoVB, confirmant le caractère hygiénisant de ce procédé.



Introduction

Dès les premières phases de la pandémie de Covid-19 en 2020, les liens entre niveau épidémique et quantités de matériel génétique de SARS-CoV-2 présentes dans les eaux usées brutes ont été mis en évidence (Mandal *et al.*, 2020), amenant au développement de la surveillance épidémiologique de SARS-CoV-2 basée sur les eaux usées (wastewater based epidemiology, WBE). En France, le réseau OBEPINE (<https://www.reseau-obepine.fr/>) a été mis en place en avril 2020 puis poursuivi par le réseau Sum'Eau. Notons que de telles approches ont déjà été mises en œuvre par le passé pour le suivi de virus entériques (Prevost *et al.*, 2015, Bisieux *et al.*, 2018), de drogues illicites et de leurs métabolites (González-Mariño *et al.*, 2017) ou encore de polluants prioritaires (Gasperi *et al.*, 2008).

Dans le cas de SARS-CoV-2, au-delà de la surveillance épidémiologique, des enjeux opérationnels existaient autour du traitement des eaux usées, pour les filières « eau » et « boue ». En particulier, il était important d'y caractériser le devenir de SARS-CoV-2, pour s'assurer de l'innocuité du rejet des eaux traitées d'une part, et de l'épandage des boues d'autre part. Dans le cadre de la phase II du programme Mocopée, des actions ont donc été menées pour établir les bases scientifiques nécessaires pour pouvoir apporter des réponses à ces attentes opérationnelles.

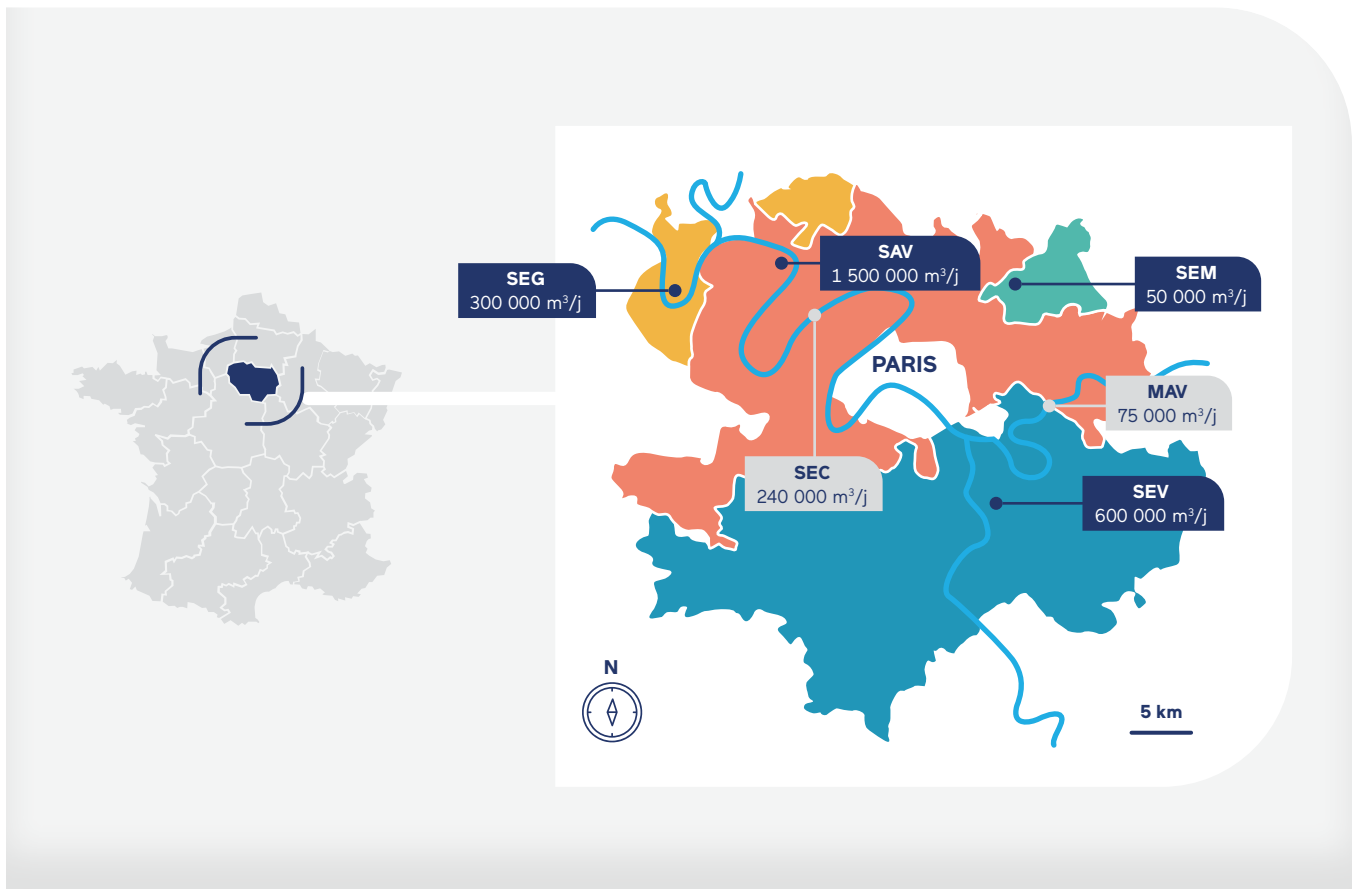
Le présent chapitre synthétise ainsi les études menées pour les files eau et boue. Pour la file eau, les quantités d'ARN de SARS-CoV-2 ont été quantifiées sur plusieurs semaines en entrée d'usine, après décantation et en sortie d'usine. Pour cela, ont été retenues 3 usines opérées par le SIAAP qui mettent en œuvre des traitements différents (boues activées, bioréacteur à membranes, biofiltration). De plus, les principaux variants de SARS-CoV-2 ont également été quantifiés, montrant que le suivi des eaux usées pourrait être appliqué à la surveillance épidémiologique fine des variants. S'agissant de la file boue, la persistance de SARS-CoV-2 pendant le stockage (4°C, température) a été évaluée, ainsi que son abattement lors de la digestion anaérobie thermophile (50°C).

SARS-CoV-2
Usines d'épuration
PCR digitale
PCR quantitative

MOTS CLÉS

FIGURE 20

Localisation des usines d'épuration considérées dans l'étude



1. Présentation des sites étudiés

Quatre usines d'épuration des eaux usées du SIAAP sont concernées par cette étude. Elles se trouvent toutes en agglomération parisienne et se situent soit en amont, soit en aval, de Paris (FIGURE 20). Les débits entrants varient entre 16 000 et 1 300 000 m³/j selon les usines.

Selon les sites, différentes technologies sont utilisées pour le traitement de l'eau et des boues. La biofiltration est utilisée à Seine Grésillons (SEG) pour le traitement biologique des eaux usées, tandis qu'il s'agit de boues activées à l'usine de Seine Valenton (SEV) et de bioréacteurs à membrane sur celle de Seine Morée (SEM). A l'usine Seine aval (SAV), le traitement biologique des eaux s'effectue par biofiltration et par bioréacteur à membranes. Ce dernier ne traite qu'environ 20 % du volume total.

Concernant le traitement des boues, les usines SEV et SAV emploient la digestion anaérobie mésophile. L'usine SEG se distingue par l'emploi de la digestion anaérobie thermophile.

Concernant l'usine SEM, la filière de traitement des boues étant en cours d'étude, elle ne dispose pas encore de traitement de boues dédié.

Toutes ces usines sont alimentées par les eaux brutes provenant de bassins urbanisés et présentant des caractéristiques contrastées, notamment en termes de capacité de traitement et de procédés de traitement (TABLEAU 7).

Le bassin versant de SEG et SAV, usines localisées au Nord-Ouest de Paris, est caractérisé par une très forte densité d'urbanisation, tandis que SEV et SEM, dans les régions Sud-Est et Sud-Ouest de Paris, présentent des niveaux de densité urbaine modérés.

Pour la file eau, trois usines ont été étudiées, SEG, SEM et SEV, pour suivre les concentrations d'ARN de SARS-CoV-2 dans les eaux usées et au cours du traitement des eaux. Pour la file boue, les expérimentations ont été réalisées en laboratoire et deux usines ont été concernées par l'étude : SAV, pour la collecte de boues fraîches, et SEG, pour la collecte de boues digérées thermophiles, servant d'inoculum.

TABLEAU 7

Données sur la zone de captage et la population des 4 usines d'épuration parisiennes incluses dans cette étude

	SEV	SEG	SEM	SAV
Bassin de collecte (km²)	896	225 (110)	68	730
Equivalent-habitant (EH)	2 618 000	1 000 000	52 300	6 100 000
Étapes procédé	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement • Décantation primaire • Boues activées à aération prolongée • Déphosphatation physico-chimique tertiaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement • Décantation lamellaire physico-chimique • Biofiltration en 3 étapes 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement • Décantation primaire • Bioréacteur à membrane (ultrafiltration) 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement • Décantation primaire • biofiltration en 3 étapes • Bioréacteur à membrane (ultrafiltration)

Qualité des eaux brutes (moyenne) 2020

	SEV	SEG	SEM	SAV
Débit [m³/j]	514 844	254 942	16 175	1 297 336
MES (mg/L) [% abattement]	342 [97%]	226 [98%]	308 [99%]	258 [94 %]
DBO5 (mgO₂/L) [% abattement]	276 [98%]	178 [97%]	298 [99%]	170 [93%]
NGL (mgN/L) [% abattement]	63 [70%]	46 [72%]	68 [84%]	32 [64%]

2. Matériels et méthodes

2.1. File eau

2.1.1. Stratégie de prélèvement

Concernant la filière de traitement des eaux, des prélèvements moyens 24 h de 1 L (préleveurs automatiques, asservis au débit) ont été réalisés aux différentes étapes du procédé : entrée usine, sortie décantation, sortie usine. Les échantillons ont été prélevés une fois par semaine à SEG, SEM, et SEV. Une première campagne a eu lieu du 14 avril au 28 avril 2021 et une seconde du 26 mai au 9 juin 2021, correspondant à des niveaux d'incidence élevés du SARS-CoV-2.

2.1.2. Méthode analytique

Les volumes prélevés (1 L) ont été concentrés par ultrafiltration, puis l'ARN total a été extrait à partir de 30 mL de concentrat, en utilisant une méthode brevetée développée par IAGE (EP20306715.2).

Le matériel génétique de SARS-CoV-2, composé d'ARN, a été quantifié au sein des ARN extraits par RT-dPCR (*reverse transcription-digital PCR*). Cela consistait, lors d'une première étape, à synthétiser les brins d'ADN complémentaires des brins d'ARN extraits (étape de *reverse transcription*). Dans un second temps, la présence de brins d'ADN correspondant à SARS-CoV-2 a été quantifiée par PCR digitale (*dPCR*), en utilisant cinq paires d'amorces distinctes, permettant de cibler, respectivement : la région N1 du variant « sauvage » de SARS-CoV-2, le variant Alpha (Del69-70), le variant Delta (L452R), les variants Beta et Gamma ensemble (E484), et enfin un virus de plante servant de contrôle de densité humaine, le virus de la marbrure légère du piment (PMMoV). Ces 5 jeux d'amorces et sonde distincts ont été employés simultanément lors de chaque réaction de PCR digitale, ce qu'on appelle multiplexage. Les réactions de RT-dPCR ont été réalisées avec l'appareil QIAcuity Eight Platform System, 5-plex (QIAGEN, Allemagne), et à l'aide du kit de biologie moléculaire One-Step Viral RT-PCR Kit et des plaques QIAcuity Nanoplate 26K 24-well.

Le volume réactionnel était de 40 μL , comportant 4 μL d'ARN extrait à analyser. L'amplification lors de la dPCR se produit grâce à l'action spécifique d'enzymes de type polymérase, et l'application de cycles de températures précis. La limite de quantification était de 550 Unités Génomes (UG)/L, et un total de 26 000 réactions de RT-dPCR a été effectué. La quantification de l'ADN amplifié est basée sur la détection de sondes fluorescentes en temps réel.

Pour chaque usine, les paramètres physico-chimiques de qualité ont été mesurés quotidiennement pour les eaux usées et les eaux traitées, à partir d'échantillons composites de 24 heures collectés par échantillonnage automatiques. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire central du SIAAP selon les normes suivantes : NF EN 872 pour les matières en suspensions (MES), NF EN ISO 5815-1 pour la demande biochimique en oxygène pendant 5 jours (DB05), et NF EN ISO 12260 pour l'azote total.

2.2. File boue

2.2.1. Stratégie de prélèvement

Concernant la filière boue, deux usines d'épuration ont été considérées. Des boues mixtes fraîches ont été prélevées à l'usine SAV à deux dates différentes, le 27 octobre 2020 (haut niveau de l'épidémie de Covid-19) et le 1^{er} décembre 2020 (bas niveau épidémique). Ces boues ont été utilisées pour quantifier l'ARN de SARS-CoV-2 qui y était naturellement présent, et également pour réaliser des expériences en laboratoire afin d'évaluer la stabilité de l'ARN de SARS-CoV-2 dans de telles boues, dans différentes conditions : lors du stockage à 4 °C ou à température ambiante, et lors de la digestion anaérobie thermophile (50 °C).

Des boues thermophiles digérées ont été prélevées à l'usine SEG le 1^{er} décembre 2020, et ont été utilisées comme inoculum pour l'expérience de digestion thermophile.

2.2.2. Préparation de stocks de coronavirus

Lors des expériences de persistance, les boues fraîches ont été dans plusieurs cas enrichies avec des particules de coronavirus, de SARS-CoV-2, de SARS-CoV-2 inactivées, ou de coronavirus bovin (CoVb, utilisé en tant que substitut).

Les particules de SARS-CoV-2 ont été obtenues en combinant et filtrant (0,45 μm) une vingtaine d'éluats de prélèvements nasopharyngés humains obtenus par écouvillonnage,

et testés positifs pour SARS-CoV-2. Le stock ainsi obtenu a été conservé à -20 °C. Lorsqu'une inactivation était souhaitée, celle-ci était réalisée juste avant emploi des particules virales, en chauffant la suspension virale dans un bain-marie à 70 °C pendant 15 min.

Les particules de CoVb ont été obtenues par culture sur des cellules de la lignée humaine de carcinome colique (HCT-8). Les stocks générés ont été conservés à -80 °C jusqu'à utilisation.

2.2.3. Méthode analytique

Il est difficile d'extraire de l'ARN de bonne qualité à partir de matrices de boues. Aussi, des protocoles spécifiques de préparation d'échantillons et d'extraction d'ARN ont été développés et optimisés par LABOCEA. L'ARN a été extrait à partir d'aliquots de 1 gramme de boues. Au préalable, chaque gramme de boues a été dilué dans 10 mL de tampon PBS et vortexé en présence de 5 billes de verre (\varnothing 8 mm); la suspension obtenue a été centrifugée à 11 300 g pendant 5 min, et c'est le surnageant ainsi obtenu (100 μL) qui a été utilisé pour l'extraction d'ARN.

Le protocole automatisé d'extraction d'ARN a été mis en œuvre avec le système de purification King Fisher Flex 96 (ThermoFisher). Reposant sur l'utilisation de billes magnétiques, ce protocole a été adapté à partir du kit commercial ID Gene Mag Fast Extraction Kit (Innovative diagnostic), en remplaçant le tampon de lyse LYS-FAST (Innovative diagnostic) par 300 μL de tampon de lyse LMAP (Innovative diagnostic), ce dernier donnant de meilleurs résultats sur la matrice boue.

Enfin, notons que 5 μL de cellules HCT-8 ont été ajoutés avant chaque extraction, comme contrôle d'extraction et d'inhibition de l'amplification.

L'ARN de SARS-CoV-2 a été quantifié par RT-dPCR lors de l'expérience de digestion thermophile, et par RT-qPCR (*reverse transcription quantitative PCR*) dans les autres cas. L'ARN de CoVb a été quantifié uniquement par RT-qPCR.

Pour les analyses de RT-qPCR, deux appareils ont été employés indifféremment, un Bio-rad CFX-96 ou un Applied Biosystems 7500. Pour SARS-CoV-2, le mélange réactionnel IDNCOV-2 master mix (Innovative diagnostic) a été employé, avec également de l'albumine de sérum bovin. Un volume de 5 μL d'ARN était utilisé pour chaque analyse, et deux régions

spécifiques du génome de SARS-CoV-2 étaient ciblées, N1 et N2, localisées dans le gène N codant pour la protéine de nucléocapside. Concernant CovB, le mélange VetMAX Ruminant Rotavirus & Coronavirus Kit (ThermoFisher Scientific) master mix a été utilisé selon les instructions du fabricant. La région ciblée était localisée dans le gène N, codant pour la protéine de nucléocapside. La limite de détection était de 2 000 UG/g de boues pour SARS-CoV-2, et de 5 600 pour CoVB. De plus, la limite de quantification était de 4 000 UG/g de boues pour SARS-CoV-2.

La RT-dPCR a été utilisée lors de l'expérience de digestion thermophile, afin d'obtenir une meilleure sensibilité. Le kit réactionnel IDNCOV-2d(s) a été utilisé avec le système de PCR digitale Naica Crystal (Stilla Technologies). Trois régions du génome de SARS-CoV-2 étaient ciblées et détectées dans le même canal de fluorescence pour augmenter la sensibilité de détection : les régions N1 et N2 du gène N et la région IP2 du gène RdRP, ce dernier codant pour l'ARN-polymérase ARN dépendante du virus. Un contrôle interne (détection d'un gène humain) a permis de vérifier la présence de l'échantillon. La limite de blanc était de 2 gouttelettes, et la limite de détection de 3 gouttelettes, pour les cibles de SARS-CoV-2 N1+N2+IP2.

Dans tous les cas, la quantification de l'ADN amplifié était basée sur la détection de fluorescence en temps réel, proportionnelle au nombre d'unités génomiques (UG).

3. Résultats : efficacité des filières de traitement des eaux usées dans l'élimination de SARS-CoV-2

3.1. File eau

3.1.1. Une bonne corrélation entre le niveau de détection de SARS-CoV-2 dans les eaux usées et le taux d'incidence du Covid-19

Au cours de la première campagne d'échantillonnage (du 14 au 28 avril 2021), des concentrations élevées d'ARN de SARS-CoV-2 ont été détectées dans les eaux admises sur les trois usines de traitement des eaux usées parisiennes, avec des valeurs moyennes de 236 UG/mL pour SEV, 273 UG/mL pour SEG et 481 UG/mL pour SEM (**TABLEAU 8**).

Des concentrations plus faibles ont été obtenues au cours de la deuxième campagne d'échantillonnage (du 26 mai au 9 juin 2021) avec des concentrations moyennes de 41 UG/mL pour SEV, 25 UG/mL pour SEG et 50 UG/mL pour SEM. La diminution de la concentration en ARN de SARS-CoV-2 d'avril à juin 2021 est en bon accord avec les rapports de l'Agence nationale de la santé publique, indiquant une diminution du taux d'incidence de l'épidémie (disponible en accès libre : <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/synthese-des-indicateurs-de-suivi-de-lepidemie-covid-19/>).

La concentration normalisée d'ARN de SARS-CoV-2 (par 100 000 hab.) et le taux d'incidence pour les départements 75 (Paris), 92 (Hauts-de-Seine), 93 (Seine-Saint-Denis) et 94 (Val-de-Marne) ont été comparés, comme proposé par Lazuka *et al.*, 2021. Tel que discuté largement dans la littérature, la bonne corrélation entre la concentration d'ARN de SARS-CoV-2 dans les eaux usées et le taux d'incidence ($n=18$, $r^2=0,61$, graphique non présenté, données dans le **TABLEAU 8**), a confirmé que le niveau d'ARN de SARS-CoV-2 dans les eaux usées est un bon indicateur de la propagation de l'épidémie (Ahmed *et al.*, 2020, Medema *et al.*, 2020, Wurtzer *et al.*, 2020, Balboa *et al.*, 2021).

Outre la quantification de SARS-CoV-2, la présence des variants Alpha (Del69-70), Beta-Gamma (E484), Delta (L452R) a été déterminée. La proportion de variants Alpha et Beta-Gamma concorde bien avec les données publiées chaque semaine par l'Agence nationale de santé publique. Toutefois, le variant Delta L452R n'était pas un variant préoccupant pendant la période d'échantillonnage ; par conséquent, aucune donnée connexe n'a été publiée à ce moment-là. Il est à noter que le variant Delta était déjà présent en entrée des usines à partir du 28 avril 2021, dans la région parisienne. Des pourcentages similaires du variant Delta (23 %) n'ont été atteints que du 20 au 27 juin 2021, dans la région parisienne.

Ces résultats indiquent que l'ARN de SARS-CoV-2 quantifié en entrée des usines de traitement des eaux usées est également un outil fiable pour détecter l'apparition de variants préoccupants dans la population locale, plusieurs semaines avant qu'ils n'apparaissent à des niveaux significatifs dans des échantillons cliniques ou des échantillons d'échantillonnage de dépistage (Bar-Or *et al.*, 2021, Buenestado-Serrano *et al.*, 2021, Heijnen *et al.*, 2021, Li *et al.*, 2021, Yaniv *et al.*, 2021, Yaniv *et al.*, 2021, Carcereny *et al.*, 2022, Peterson *et al.*, 2022, Wurtzer *et al.*, 2022).

TABLEAU 8

Concentration de l'ARN de SARS-CoV-2 exprimée en UG (Unités Génomes) dans la filière eau

Usine	Concentration de l'ARN de SARS-CoV-2									
	Dates 2021	Taux d'incidence* par 10 ⁵ hab.	Eaux brutes [UG/mL]	Variants [%]				Concentration normalisée** [10 ¹⁰ UG/ 10 ⁵ PE]	Eau décantée [UG/mL]	Eaux rejetées [UG/mL]
				A	B	C	D			
SEV	14 avril	546	234	61%	5%	0%	34%	494	199	<LQ
	21 avril	475	261	67%	28%	6%	0%	624	290	8
	28 avril	391	212	58%	4%	34%	4%	548	215	95
	26 mai	143	65	17%	17%	0%	67%	248	8	18
	2 juin	104	47	53%	5%	0%	42%	99	14	50
	9 juin	66	11	9%	91%	0%	0%	27	11	<LQ
SEG	14 avril	458	343	63%	17%	3%	17%	1175	183	9
	21 avril	387	227	60%	5%	0%	36%	592	113	17
	28 avril	317	250	41%	0%	38%	20%	693	275	37
	26 mai	121	26	0%	0%	24%	76%	81	7	<LQ
	2 juin	95	16	50%	50%	0%	0%	51	3	<LQ
	9 juin	64	32	63%	0%	12%	25%	101	6	<LQ
SEM	14 avril	624	858	70%	12%	5%	13%	2035	379	<LQ
	21 avril	538	187	63%	6%	0%	31%	524	NA	18
	28 avril	402	397	65%	5%	28%	2%	559	273	8
	26 mai	150	96	20%	20%	11%	50%	508	31	8
	2 juin	114	28	25%	0%	0%	75%	48	27	<LQ
	9 juin	81	24	33%	0%	0%	67%	41	6	<LQ

* SEV (Département Val-de-Marne, Code: 94), SEG (Départements Paris et Hauts-de-Seine, codes :75&92) and SEM (Département Seine-Saint-Denis, Code: 93). Données ouvertes: <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/synthese-des-indicateurs-de-suivi-de-lepidemie-covid-19/>

** Concentration en ARN du SARS-CoV-2 en 1010 UG/100 000 EH/jour. Avec équivalent-habitant (EH) défini comme la charge organique biodégradable ayant une demande biologique en oxygène en cinq jours (DBO5) de 60 grammes d'oxygène par jour.

A = Alpha (Del69-70), B = Beta-Gamma (E484K), C=Delta (L452R), D = Total

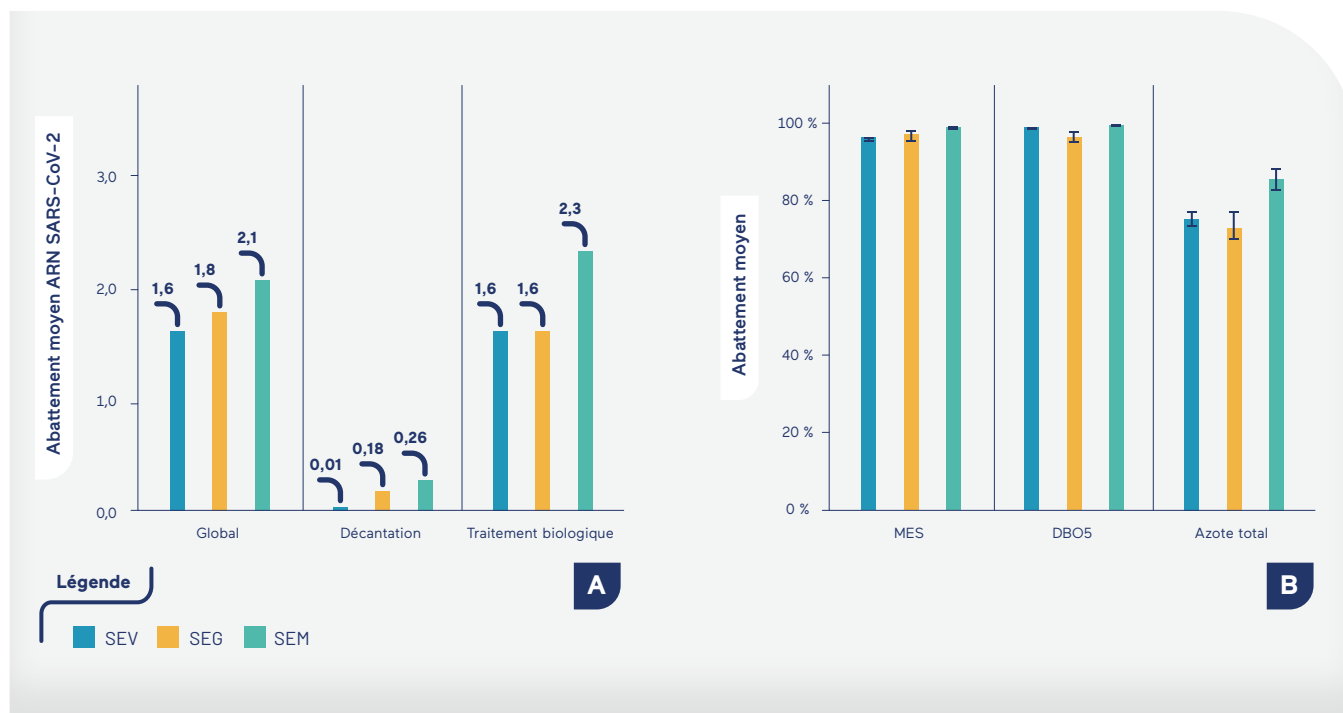
3.1.2. Un abattement significatif des concentrations d'ARN de SARS-CoV-2 lors du traitement des eaux

Comme le montre la **FIGURE 21B**., les trois différents procédés de traitement des eaux permettent d'éliminer 97 à 99 % des matières en suspension, 96 à 100 % de la DBO5 et 73 à 85 % de l'azote total. Dans ces conditions d'exploitation, l'abattement moyen de l'ARN du SARS-CoV-2 (**FIGURE 21A**) était de 1,60 à

2,06 log. En ce qui concerne la décantation, des abattements faibles à modérés des concentrations d'ARN de SARS-CoV-2 (réduction logarithmique de 0,01 à 0,26) ont été obtenus, tandis que pour l'étape du traitement biologique, des abattements plus élevés ont été notés (1,6 à 2,3 log). Enfin, de faibles concentrations (< 50 UG/ml) d'ARN SARS-CoV-2 ont été détectées dans les sorties des usines étudiées, dans tous les cas, sauf le 28 avril pour SEV (**TABLEAU 8**).

FIGURE 21

Abattement moyen de SARS-CoV-2 (n=3)(A) et MES, DBO5 et azote total (n=14)(B) pour la première période de campagne d'échantillonnage entre le 14 et le 28 avril 2021, de la filière eau



Des études récentes sur la réduction de l'ARN du SARS-CoV-2 dans les usines de traitement des eaux usées (Hong *et al.*, 2021, Kumar *et al.*, 2021, Serra-Compte *et al.*, 2021) ont signalé des efficacités d'élimination légèrement inférieures à celles de cette étude (0,5 à 1,98 log). Toutefois, des comparaisons pourront difficilement être établies, car les procédés de traitement, leur efficacité et la qualité des eaux brutes diffèrent considérablement.

3.2. File boue

3.2.1. Des niveaux de concentrations de SARS-CoV-2 dans les boues urbaines cohérents avec le contexte épidémique

La quantité d'ARN de SARS-CoV-2 était de $1\,900 \pm 620$ UG/g dans la boue fraîche prélevée durant un haut niveau épidémique (en octobre 2020), et de 256 ± 0 UG/g dans celle prélevée pendant un bas niveau d'épidémie (en décembre de 2020), ce qui semblait donc cohérent (TABLEAU 9). Les boues digérées par voie thermophile, prélevées à SEG en décembre 2020, étaient négatives pour la présence de SARS-CoV-2. Enfin, tous les échantillons testés étaient négatifs pour le coronavirus bovin CovB (en l'absence d'enrichissement avec ce même virus).

3.2.2. L'ARN de SARS-CoV-2 persiste pendant de longues périodes lors du stockage de boues urbaines

Deux séries d'expériences distinctes ont été menées pour évaluer la persistance de SARS-CoV-2 dans les boues urbaines en conditions de stockage. La quantité de SARS-CoV-2 utilisée pour l'enrichissement étant limitante, il n'y avait pas de réplicats biologiques dans ces expériences.

Lors de la première expérience, 6 aliquots de 100 g de boues urbaines, prélevées le 1^{er} décembre 2020, ont été stockés en bouteilles fermées. La moitié des bouteilles ont été placées à 4°C et l'autre moitié à température ambiante. Pour chacune des températures, une bouteille avait été enrichie avec du coronavirus bovin, la seconde avec du SARS-CoV-2, et la troisième avec du SARS-CoV-2 inactivé. L'ARN des coronavirus a été quantifié à différents points de temps, jusqu'à 12 jours pour la condition de température ambiante, et jusqu'à 55 jours pour la condition 4°C. Enfin, toutes les bouteilles étaient fermées hermétiquement par un bouchon.

Les analyses (FIGURE 22) ont montré la grande stabilité de l'ARN de SARS-CoV-2 dans ces conditions. Comme les valeurs obtenues dans les boues urbaines étaient inférieures

TABLEAU 9

Niveaux d'ARN de SARS-CoV-2 et CovB dans les boues urbaines

Echantillon	Nom	Nouveaux cas confirmés par jour*	Niveaux SARS-CoV-2			Niveaux CovB
			C _T	UG/g	UG/g MS	
Boues fraîches SAV (27 octobre 2020)	Boues_Oct	44 744	35,2 (N1) 34,6 (N2)	1 900 ± 62	46 341 ± 15 122	< LD
Boues fraîches SAV (1^{er} décembre 2020)	Boues_Déc	10 045	37,6 (N1) 36,7 (N2)	256 ± 0	7 750 ± 0	< LD
Boues digérées thermophiles SEG (1^{er} décembre 2020)	Inoc	10 045	< LD			< LD

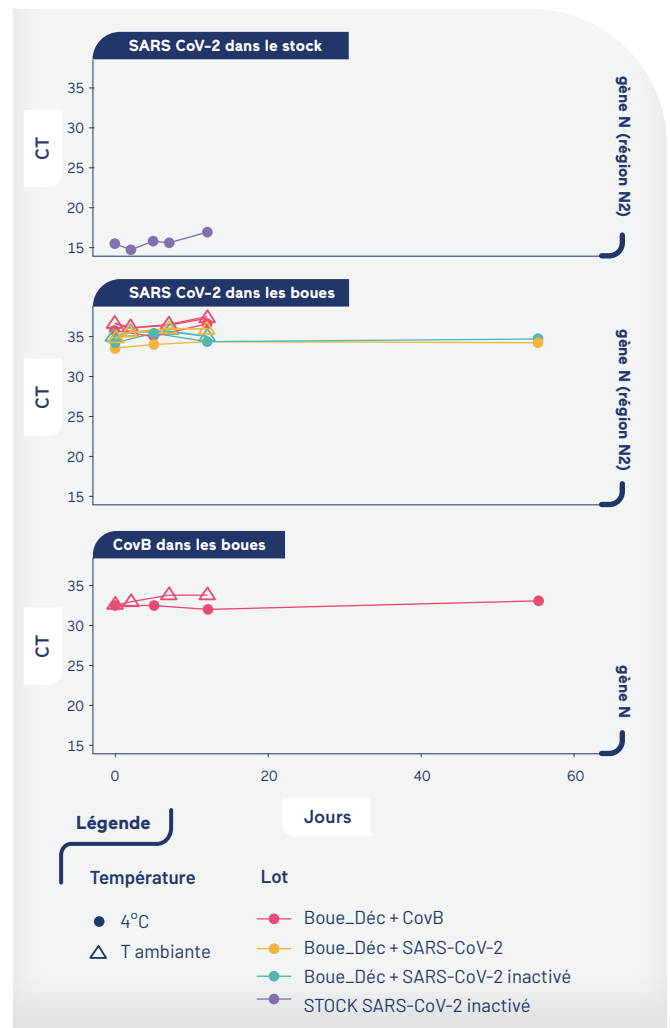
* Nombre moyen ; CT : cycle seuil (Cycle Threshold) ; UG/g : unités Génomes par gramme de boues ; UG/MS : unités Génomes par gramme de matières sèches ; LD : limite de détection

à la limite de quantification, les résultats ont été exprimés en C_T (Cycle Threshold). Il s'agit du nombre de cycles de températures qui ont été nécessaires, lors de l'amplification, pour atteindre un seuil fixé de fluorescence, sachant que l'intensité de la fluorescence est proportionnelle au nombre de copies des régions spécifiques du génome de SARS-CoV-2 ciblées au cours de l'amplification. Ainsi, un CT plus bas correspond à une quantité initiale plus élevée de cible, puisque moins de cycles d'amplification ont été nécessaires pour atteindre la valeur seuil de fluorescence. Sur la **FIGURE 22**, on observe peu de variation des valeurs de CT au cours du temps, ce qui indique la stabilité de l'ARN de SARS-CoV-2 sur la durée de l'expérience, que ce soit à 4 °C ou à température ambiante. Comme il était attendu, les valeurs de CT sont plus faibles pour le stock de SARS-CoV-2 (~15-18) que dans les boues (~33-37).

D'un point de vue opérationnel, lorsque des boues d'usine d'épuration sont stockées, les conditions ne sont pas parfaitement anaérobies. Une expérience similaire d'évaluation de la persistance de l'ARN de SARS-CoV-2 a donc été menée pour observer l'effet « bouteilles ouvertes » (**FIGURE 23**). La durée de surveillance était de 25 jours à 4 °C et de 17 jours à température ambiante. En outre, aucun enrichissement n'a été réalisé au préalable : ce sont les niveaux d'ARN de SARS-CoV-2 naturellement présent dans les boues urbaines, prélevées en octobre 2020, qui ont été suivis. Les résultats ne montrent pas de différences significatives entre bouteilles ouvertes et bouteilles fermées, et, comme dans l'expérience précédente, suggèrent la bonne stabilité de l'ARN de SARS-CoV-2 dans les boues, aux températures évaluées.

FIGURE 22

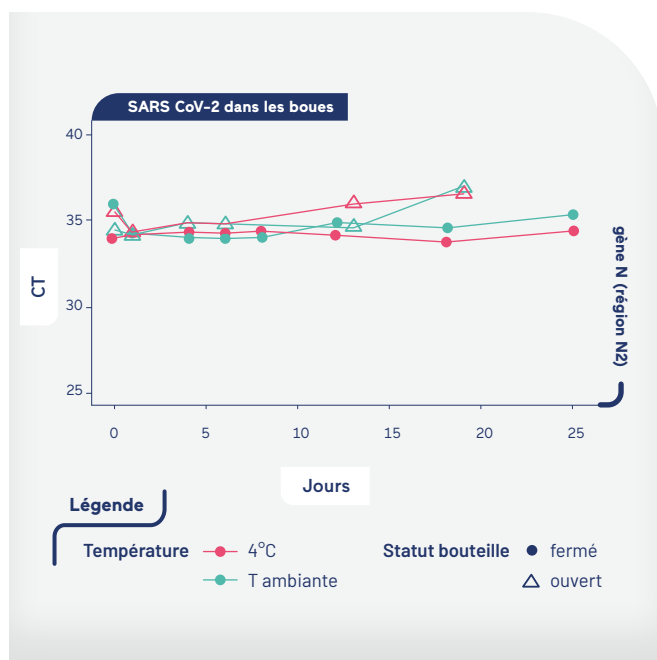
Persistance de SARS-CoV-2 et du témoin CovB dans des boues urbaines fraîches enrichies, à 4 °C (55 jours) et température ambiante (12 jours)



Toutes ces données ont été obtenues par RT-qPCR et sont exprimées en CT pour Cycle Threshold.

FIGURE 23

Persistance de SARS-CoV-2 à 4 °C et température ambiante, dans des bouteilles ouvertes (17 jours) ou fermées (25 jours), dans des boues urbaines fraîches non-enrichies (Boue_Oct)



Toutes les données ont été obtenues par RT-qPCR et sont exprimées en CT pour Cycle Threshold.

Il est important de noter que la présence de matériel génétique du virus n'implique pas la présence de particules virales infectieuses. Il a déjà été montré pour d'autres virus que le matériel génétique viral ne suit pas la même décroissance que le nombre de particules virales infectieuses, et que ce premier peut être détecté bien après la perte de l'infectiosité (Gassilloud et al., 2003, Wang et al., 2005, Bivins et al., 2020, Sala-Comorera et al., 2021).

3.2.3. La digestion thermophile abat efficacement les niveaux de SARS-CoV-2 dans les boues urbaines

Afin d'évaluer l'efficacité de l'abattement de SARS-CoV-2 lors de la digestion thermophile, des expériences ont été menées en microcosmes statiques discontinus (*batch*) de digestion anaérobie thermophile, à 50°C, pendant 5 jours. C'est plus précisément le système AMPTS II (*Automated Methane Potential Testing System*) qui a été employé. Les boues digérées de SEG (méthaniseur thermophile) ont servi d'inoculum pour ces réacteurs.

Huit microcosmes ont été établis et séparés en 2 lots de quatre. Dans le premier lot, aucun enrichissement n'a été mis en œuvre, afin de suivre l'évolution des ARN de SARS-CoV-2

naturellement présents dans les boues urbaines, prélevées en décembre 2020. Dans le second, les boues urbaines ont été enrichies en CovB et en SARS-CoV-2 inactivé, avant incubation. Enfin, à quatre points de temps différents (0, 1, 2, et 5 jours), 1 microcosme de chaque lot a été sacrifié pour quantifier les ARN des coronavirus. Ainsi, cette expérience ne comporte pas de réplicats biologiques, en raison des quantités limitantes de SARS-CoV-2 utilisé pour l'enrichissement. Des duplicats techniques ont cependant été réalisés.

Pour SARS-CoV-2 (FIGURE 24A), l'effet de l'enrichissement était visible malgré les faibles niveaux : 1 620 UG/g de boues ont été détectés en moyenne au jour 0, en cas d'enrichissement, et seulement 532 UG/g dans les boues non enrichies. Dans les 2 cas, c'est au jour 0 que les niveaux détectés étaient les plus élevés. Les jours suivants, les quantités détectées ont diminué pour atteindre la limite de détection, aboutissant soit à une absence de détection soit à des niveaux détectés très faibles. Au jour 5, une détection positive a été obtenue dans l'un des réplicats techniques de la boue non-enrichie, et dans l'un des réplicats techniques de la boue enrichie (288 et 152 UG/g, respectivement).



FIGURE 24

Dynamique des niveaux d'ARN de SARS-CoV-2 (A) et du témoin CovB (B), durant la digestion anaérobie thermophile de boues urbaines (Boue_Déc) enrichies ou non-enrichies



Pour SARS-CoV-2, les données ont été obtenues par RT-dPCR, et pour CovB, par RT-qPCR. Les points de même format correspondent à des duplicats techniques. À chaque point de temps, 2 microcosmes ont été sacrifiés pour les analyses (l'un avec boue enrichie et l'autre non enrichie), d'où un total de 8 réacteurs.

Concernant le coronavirus bovin, une très bonne reproductibilité a été obtenue entre les répliquats techniques. Les niveaux détectés au jour 0 atteignaient 59 000 UG/g de boue, et aucun ARN de CoVB n'a été détecté au jour 5, démontrant un abattement très efficace par la digestion thermophile (FIGURE 24B).

La digestion anaérobie thermophile est d'une manière générale considérée comme un procédé hygiénisant, et les résultats obtenus dans le cadre de la présente étude le confirment spécifiquement dans le cas de SARS-CoV-2 et de CoVB.

Il est à noter que les niveaux de SARS-CoV-2 détectés au cours de l'étude dans les boues enrichies étaient inférieurs à ceux théoriquement attendus. Nous supposons que les particules virales de SARS-CoV-2, issues d'échantillons humains, pourraient avoir été moins bien préservées que celles de CoVB, produites dans des conditions contrôlées.

○ Conclusion

L'ensemble de ces études a montré que les eaux usées pouvaient être utilisées non seulement pour la surveillance épidémiologique de SARS-CoV-2, mais également pour celle de ses variants. Elles ont également mis en évidence le bon abattement des quantités de SARS-CoV-2 lors du traitement des eaux usées, quel que soit le procédé de traitement employé (boues activées, bioréacteur à membrane, biofiltration). Pour la file boue, CoVB a été utilisé avec succès comme virus de substitution. Une grande stabilité de l'ARN de SARS-CoV-2 dans les boues a été observée dans des conditions similaires au stockage (4 °C, température ambiante). Cependant, la présence de particules virales infectieuses n'a pas été évaluée lors de cette étude. Enfin, la digestion thermophile des boues a permis un abattement très efficace de CovB et SARS-CoV-2 en 5 jours, confirmant le caractère hygiénisant de ce procédé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHMED W., ANGEL N., EDSON J., et al. (2020). First confirmed detection of SARS-CoV-2 in untreated wastewater in Australia: A proof of concept for the wastewater surveillance of COVID-19 in the community. *Science of The Total Environment* 728, 138764.
- BALBOA S., MAURICIO-IGLESIAS M., RODRIGUEZ S., MARTÍNEZ-LAMAS L., VASALLO F.J., REGUEIRO B., LEMA J.M. (2021). The fate of SARS-COV-2 in WWTPS points out the sludge line as a suitable spot for detection of COVID-19. *Science of The Total Environment* 772, 145268.
- BAR-OR I., WEIL M., INDENBAUM V., et al. (2021). Detection of SARS-CoV-2 variants by genomic analysis of wastewater samples in Israel. *Science of The Total Environment* 789, 148002.
- BISSEUX M., COLOMBET J., MIRAND A., et al. (2018). Monitoring human enteric viruses in wastewater and relevance to infections encountered in the clinical setting: a one-year experiment in central France, 2014 to 2015. *Eurosurveillance* 23, 17-00237.
- BIVINS A., GREAVES J., FISCHER R., YINDA K.C., AHMED W., KITAJIMA M., MUNSTER V.J., BIBBY K. (2020). Persistence of SARS-CoV-2 in Water and Wastewater. *Environmental Science & Technology Letters* 7, 937-942.
- BUENESTADO-SERRANO S., RECIO R., SOLA CAMPOY P.J., et al. (2021). First confirmation of importation and transmission in Spain of the newly identified SARS-CoV-2 B.1.1.7 variant. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*.
- CARCERENY A., GARCIA-PEDEMONTE D., MARTINEZ-VELAZQUEZ A., et al. (2022). Dynamics of SARS-CoV-2 Alpha (B.1.1.7) variant spread: The wastewater surveillance approach. *Environmental Research* 208, 112720.
- GASPERI J., GARNAUD S., ROCHER V., MOILLERON R. (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment* 407, 263-272.

- GASSILLOUD B., SCHWARTZBROD .L, GANTZER C. (2003). Presence of Viral Genomes in Mineral Water: a Sufficient Condition To Assume Infectious Risk?, *Applied and Environmental Microbiology* 69, 3965-3969.
- GONZALEZ-MARIÑO I., ZUCCATO E., SANTOS M.M., CASTIGLIONI S. (2017). Monitoring MDMA metabolites in urban wastewater as novel biomarkers of consumption. *Water Research* 115, 1-8.
- HEIJNEN L., ELSINGA G., DE GRAAF M., MOLENKAMP R., KOOPMANS M.P.G., MEDEMA G. (2021). Droplet digital RT-PCR to detect SARS-CoV-2 signature mutations of variants of concern in wastewater. *Science of The Total Environment* 799, 149456.
- HONG P.Y., RACHMADI A.T., MANTILLA-CALDERON D., ALKAHTANI M., BASHAWRI Y.M., AL QARNI H., O'REILLY K.M., ZHOU J. (2021). Estimating the minimum number of SARS-CoV-2 infected cases needed to detect viral RNA in wastewater: To what extent of the outbreak can surveillance of wastewater tell us? *Environmental Research* 195, 110748.
- KUMAR M., KURODA K., PATEL A.K., PATEL N., BHATTACHARYA P., JOSHI M., JOSHI C.G. (2021). Decay of SARS-CoV-2 RNA along the wastewater treatment outfitted with Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) system evaluated through two sample concentration techniques. *Science of The Total Environment* 754, 142329.
- LAZUKA A., ARNAL C., SOYEUX E., SAMPSON M., LEPEUPLE A.S., DELEUZE Y., POURADIER DUTEIL S., LACROIX S. (2021). COVID-19 wastewater based epidemiology: long-term monitoring of 10 WWTP in France reveals the importance of the sampling context. *Water Science and Technology* 84, 1997-2013.
- LI B., DI D.Y.W., SAINGAM P., JEON M.K., YAN T. (2021). Fine-Scale Temporal Dynamics of SARS-CoV-2 RNA Abundance in Wastewater during A COVID-19 Lockdown. *Water Research* 197, 117093.
- MANDAL P., GUPTA A.K., DUBEY B.K. (2020). A review on presence, survival, disinfection/removal methods of coronavirus in wastewater and progress of wastewater-based epidemiology. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104317.
- MEDEMA G., BEEN F., HEIJNEN L., PETERSON S. (2020). Implementation of environmental surveillance for SARS-CoV-2 virus to support public health decisions: Opportunities and challenges. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 17, 49-71.
- PETERSON S.W., LIDDER R., DAIGLE J., WONITOWY Q., DUECK C., NAGASAWA A., MULVEY M.R., MANGAT C.S. (2022). RT-qPCR detection of SARS-CoV-2 mutations S 69-70 del, S N501Y and N D3L associated with variants of concern in Canadian wastewater samples. *Science of The Total Environment* 810, 151283.
- PREVOST B., LUCAS F.S., AMBERT-BALAY K., POTHIER P., MOULIN L., WURTZER S. (2015). Deciphering the Diversities of Astroviruses and Noroviruses in Wastewater Treatment Plant Effluents by a High-Throughput Sequencing Method. *Applied and Environmental Microbiology* 81, 7215-7222.
- SALA-COMORERA L., REYNOLDS L.J., MARTIN N.A., O'SULLIVAN J.J., MEIJER W.G., FLETCHER N.F. (2021). Decay of infectious SARS-CoV-2 and surrogates in aquatic environments. *Water Research* 201, 117090.
- SERRA-COMPTE A., GONZALEZ S., ARNALDOS M., et al. (2021). Elimination of SARS-CoV-2 along wastewater and sludge treatment processes. *Water Research* 202, 117435.
- WANG X.W., LI J.S., JIN M., et al. (2005). Study on the resistance of severe acute respiratory syndrome-associated coronavirus. *Journal of Virological Methods* 126, 171-177.

- WURTZER S., MARECHAL V., MOUCHEL J., MADAY Y., TEYSSOU R., RICHARD E., ALMAYRAC J., MOULIN L. (2020). Evaluation of lockdown effect on SARS-CoV-2 dynamics through viral genome quantification in waste water, Greater Paris, France, 5 March to 23 April 2020. *Eurosurveillance* 25, 2000776.
- WURTZER S., WALDMAN P., LEVERT M., et al. (2022). SARS-CoV-2 genome quantification in wastewaters at regional and city scale allows precise monitoring of the whole outbreaks dynamics and variants spreading in the population. *Science of The Total Environment* 810, 152213.
- YANIV K., OZER E., SHAGAN M., LAKKAKULA S., PLOTKIN N., BHANDARKAR N.S., KUSHMARO A. (2021). Direct RT-qPCR assay for SARS-CoV-2 variants of concern (Alpha, B.1.1.7 and Beta, B.1.351) detection and quantification in wastewater. *Environmental Research* 201, 111653.
- YANIV K., SHAGAN M., LEWIS Y.E., et al. (2021). City-level SARS-CoV-2 sewage surveillance. *Chemosphere* 283, 131194.

- ➔ LOPEZ VIVEROS M., AZIMI S., PICHON E., ROOSE-AMSALEG C., BIZE A., DURANDET F., ROCHER V., (2022). Wild type and variants of SARS-COV-2 in Parisian sewage: presence in raw water and through processes in wastewater treatment plants, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 67442-67449.
- ➔ GUERIN-RECHDAOUI S., BIZE A., LEVESQUE-NINIO C., JANVIER A., LACROIX C., LE BRIZOUAL F., BARBIER J., ROOSE-AMSALEG C., AZIMI S., ROCHER V. (2022). Fate of SARS-CoV-2 coronavirus in wastewater treatment sludge during storage and thermophilic anaerobic digestion, *Environmental Research* 214, 114057.

CHAPITRE 5

Retour d'expérience sur la mesure en ligne de la perturbation endocrinienne des eaux usées traitées et milieux récepteurs

David Du Pasquier^{1*}, Sabrina Guérin-Rechdaoui², Anthony Marconi², Barbara Robin¹, Gregory Lemkine¹, Vincent Rocher²

¹Laboratoire Watchfrog, Evry, France - dpasquier@watchfrog.fr

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Certains micropolluants ont des effets sur notre équilibre hormonal, ce sont les perturbateurs endocriniens. Leur élimination nécessite d'adapter le traitement de l'eau mais également de disposer des moyens technologiques permettant de mesurer leur présence. Le laboratoire Watchfrog et le SIAAP travaillent depuis plusieurs années au sein du programme Mocopée sur l'utilisation de bioindicateurs pour suivre les performances des usines d'épuration. Nous utilisons des larves de poissons et d'amphibiens qui deviennent fluorescentes en présence de perturbateurs endocriniens. Nous avons développé une machine qui s'associe aux larves de poissons ou d'amphibiens pour permettre une détection en ligne des molécules actives sur les axes endocriniens : la FrogBox[®]. Cet instrument gère de manière autonome l'exposition des larves à l'effluent à analyser et la quantification de leur fluorescence à intervalle régulier. Dans cette étude nous avons utilisé cet outil pour mesurer les variations de l'activité endocrinienne de l'eau usée traitée après l'étape de nitrification et de l'eau de Seine. Des mesures de paramètres physico-chimiques ont été effectuées en parallèle et des corrélations ont été recherchées entre les variations de la fluorescence et celles des paramètres physicochimiques. Les résultats montrent que le niveau d'activité endocrinienne varie de manière dynamique dans l'eau nitrifiée, dépassant dans de rares cas le seuil indiquant que des effets délétères sont attendus pour les organismes exposés. Les recherches des corrélations avec les paramètres physico-chimiques ont montré qu'aucun de ces paramètres n'est prédictif de l'effet endocrinien de l'effluent.



○ Introduction

Le contrôle de la qualité de l'eau rejetée dans le milieu récepteur est un enjeu majeur pour le bon état écologique des milieux naturels. La plus grande préoccupation actuelle concerne les micropolluants, cette classe de polluants regroupe des molécules de toutes natures et présentant des effets biologiques très variés. Certains micropolluants ont des effets sur l'équilibre hormonal des Hommes et de la faune, ce sont les perturbateurs endocriniens. L'arrêt de leur rejet et de leur accumulation dans l'environnement sont nécessaires pour garantir un possible bon état écologique des masses d'eau. L'élimination des effets de perturbation endocrinienne présents dans les rejets de usines d'épuration nécessite d'adapter le traitement de l'eau usée qui historiquement n'a pas été optimisé pour éliminer ce type de molécules. Disposer d'outils pertinents pour mesurer la contamination en perturbateurs endocriniens et caractériser le niveau de contamination des eaux brutes et traitées est un prérequis à cet objectif.

Les bioindicateurs sont actuellement la technologie la plus adaptée car ils permettent de caractériser le potentiel global de perturbation endocrinienne d'un échantillon en intégrant les effets de toutes les substances présentes. Un des avantages supplémentaires des bioindicateurs est qu'ils ne sont

pas ciblés sur une ou des molécules en particulier mais sur un effet biologique permettant ainsi de mettre en évidence la présence de molécules dont les effets endocriniens ne sont pas forcément référencés.

Le laboratoire Watchfrog et le SIAAP travaillent depuis plusieurs années au sein du programme Mocopée sur l'utilisation de bioindicateurs pour suivre les performances des usines d'épuration. Le travail que nous menons s'inscrit dans un des grands objectifs du programme : innover dans la métrologie pour accroître le niveau de maîtrise et d'optimisation des systèmes de traitement.

Usine d'épuration
Mesure en ligne
Perturbateurs endocriniens
Bioindicateurs

MOTS CLÉS

Pendant la première phase du programme de recherche nous avons utilisé ces bioessais en laboratoire sur des échantillons ponctuels. Nous utilisons alors cette technologie pour caractériser l'abattement des effets endocriniens obtenu après différentes étapes de traitement par trois usines de la région parisienne. Les résultats ont montré que toutes les usines d'épuration reçoivent une eau brute présentant des effets endocriniens importants et néanmoins variables d'une usine à l'autre et dans le temps pour une même usine. Dans la majorité des cas, les effets endocriniens sont abattus complètement après l'étape de traitement biologique mais, dans certains cas, l'abattement n'atteint que 40 %. Les abattements les moins performants ne correspondent pas systématiquement aux cas où l'eau brute possède les potentiels endocriniens les plus forts. L'abattement est vraisemblablement dépendant de la nature des molécules présentes dans l'eau brute et des performances de fonctionnement de l'usine au moment du prélèvement (Du Pasquier, 2018).

Pour cette deuxième phase du programme de recherche, nous avons réalisé des mesures en ligne de la perturbation endocrinienne en utilisant ces bioindicateurs dans un outil innovant développé par le Laboratoire Watchfrog : la FrogBox®. Le choix de cette approche repose sur le constat qu'il est urgent de fournir des systèmes d'alertes et de mesure quantitative en continu qui permettent de surveiller les milieux aquatiques et de piloter la performance du traitement de l'eau. Pour que la mise en place de bioindicateurs soit possible sur le terrain, il est nécessaire de développer un outil adapté et sécurisé qui ouvre la possibilité de contrôler une usine sur la base d'effets d'un effluent sur la faune du milieu récepteur. Le travail que nous effectuons vise à répondre à plusieurs questions opérationnelles avec

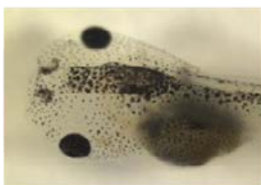
pour objectif d'améliorer la robustesse des mesures par la FrogBox® et leur interprétation pour caractériser ses limites d'utilisation.

Pour détecter la perturbation endocrinienne, nous avons choisi des organismes vertébrés aquatiques représentatifs d'animaux de l'écosystème. La lignée utilisée permet de quantifier la perturbation de l'axe thyroïdien. C'est la perturbation de cet axe endocrinien qui est rencontrée avec la plus grande fréquence en Seine (Du Pasquier, 2018). Plus précisément, l'évaluation de la perturbation thyroïdienne est ici basée sur l'utilisation de têtards de l'amphibien Xénope. A ces organismes sont associés des marqueurs génétiques qui leur permettent d'être fluorescents lorsqu'ils sont en contact avec des molécules modifiant le fonctionnement des axes hormonaux (Du Pasquier, 2015 et 2021). La **FIGURE 25** illustre l'augmentation de fluorescence qui est obtenue lorsqu'un têtard bioindicateur est en contact avec une eau polluée par des perturbateurs thyroïdiens.

Nous avons sélectionné des tests *in vivo* car comparativement avec les tests en culture de cellules (*in vitro*), l'utilisation d'organismes entiers permet de considérer un plus grand nombre de mécanismes d'action. Les hormones sont synthétisées par une glande, transportées dans le sang et importées dans les cellules cibles. Lorsqu'elles rentrent dans la cellule cible, elles interagissent avec un récepteur qui leur permet de modifier l'expression d'un ensemble de gènes cibles. Toutes ces étapes peuvent être les cibles de molécules appartenant à la catégorie des perturbateurs endocriniens et peuvent être détectées par les tests *in vivo* mais les tests *in vitro* en culture de cellules permettent de détecter uniquement les molécules dont le mécanisme d'action est l'interaction avec le récepteur hormonal car c'est le seul mécanisme présent dans une cellule isolée de l'organisme.

FIGURE 25

Photographies des têtards utilisés comme bioindicateurs



Têtard observé en lumière blanche



Eau saine



Eau polluée

Têtards observés à des longueurs d'onde spécifiques révélant la fluorescence

1. Matériels et méthodes

1.1. La FrogBox®, outil de mesure en ligne

Les résultats délivrés par le Laboratoire Watchfrog sont utilisés pour quantifier la charge d'un effluent, garantir la qualité d'une ressource en eau, qualifier l'efficacité d'un traitement de l'eau, identifier une source de contamination ou sélectionner les matières premières ou produits chimiques destinés à un usage courant. Pour leur utilisation sur des échantillons environnementaux ces tests ont fait l'objet d'une validation par l'AFNOR (Normes T90-716-1 et T90-716-2). Leur utilisation sur les substances pures est validée par l'OCDE sous la forme de lignes directrices et ils sont utilisés dans un cadre réglementaire pour tester les pesticides et les biocides avant leur mise sur le marché.

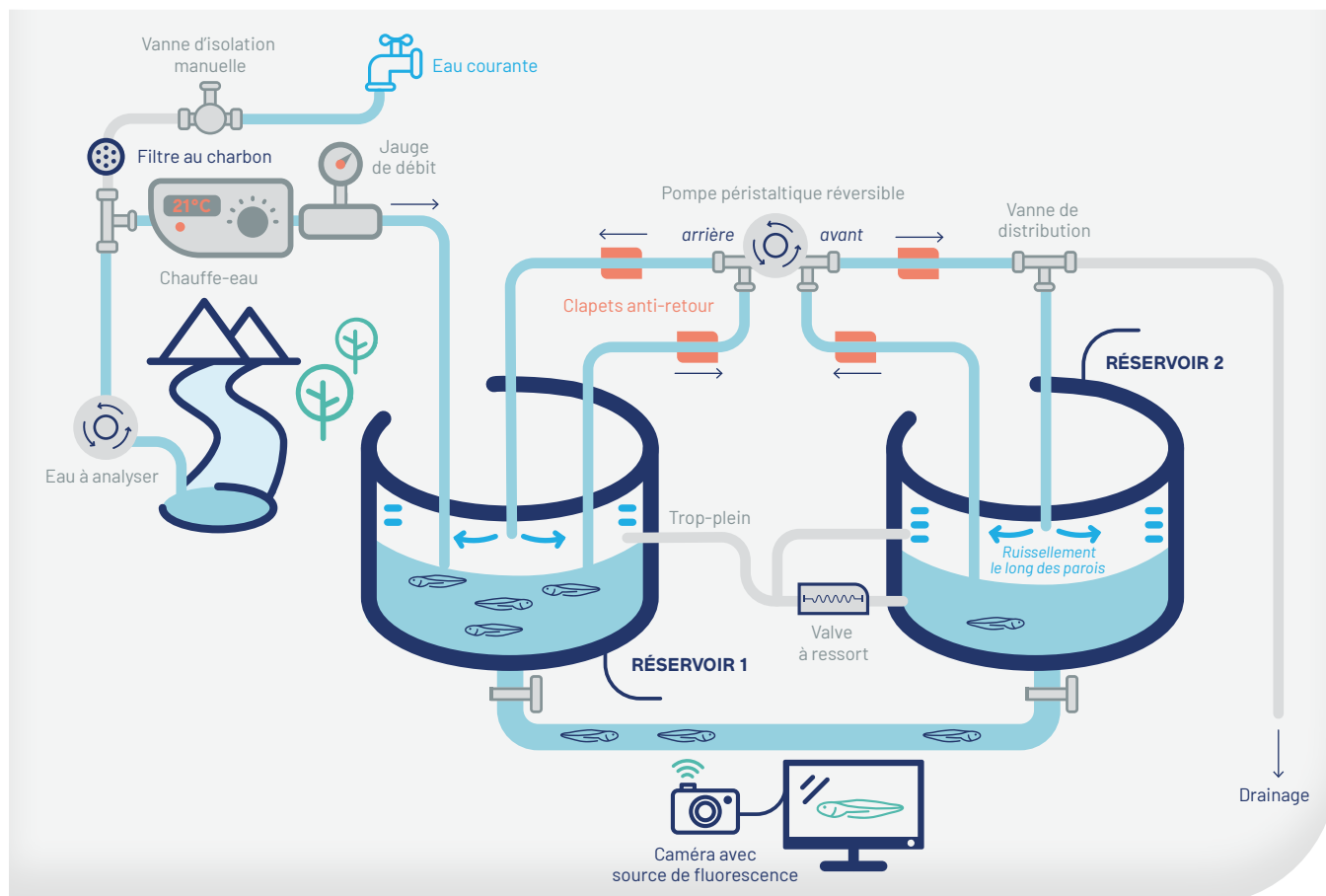
En complément des analyses en laboratoire, le Laboratoire Watchfrog a développé la FrogBox® pour être un dispositif autonome permettant d'évaluer en continu la qualité d'une eau. Le principe de fonctionnement du dispositif de mesure en ligne est de quantifier de manière automatisée l'évolution de la fluorescence d'un groupe de 50 larves exposées à un

flux continu d'effluent. La **FIGURE 26** illustre ce principe de fonctionnement. Cet instrument est composé de deux réservoirs qui contiennent les larves dans un environnement hermétique. Un ensemble de filtres garantit qu'aucune larve ne puisse quitter l'enceinte de l'appareil. L'échantillon est préalablement chauffé pour être mis à une température adaptée à la biologie des larves. Une pompe péristaltique permet de faire transiter les larves d'un réservoir à l'autre, elles passent alors dans une cellule de mesure où leur fluorescence est quantifiée grâce à un système d'imagerie.

L'ensemble du processus est automatisé par un logiciel qui déclenche les mesures de fluorescence en contrôlant les flux d'eau via une pompe et un ensemble d'électrovannes. Le logiciel effectue l'acquisition et l'analyse des images lors du passage des larves. Il indique en direct à l'opérateur l'évolution de la fluorescence moyenne du groupe de larves. Le système comprend une tablette tactile qui permet de contrôler l'équipement et de visualiser les résultats.

FIGURE 26

Principe de fonctionnement de la FrogBox®



1.1.1. Les cartouches amovibles

Un système de cartouche amovible a été développé pour faciliter l'entretien ainsi que le transport des organismes et les manipulations par l'opérateur. Cette cartouche comprend deux réservoirs (FIGURE 26) dans lesquels se trouvent les organismes aquatiques. Lors de l'exposition des larves à l'échantillon, les larves ne sortent jamais de l'enceinte de la cartouche. Un ensemble de filtres garantit qu'elles ne peuvent circuler dans d'autres parties de l'appareil. Les cartouches sont chargées en larves sur le lieu de production des embryons et sont expédiées (hermétiquement fermées et dans un emballage spécifique robuste et étanche) sur les sites industriels sur lesquels sont placées les FrogBox®.

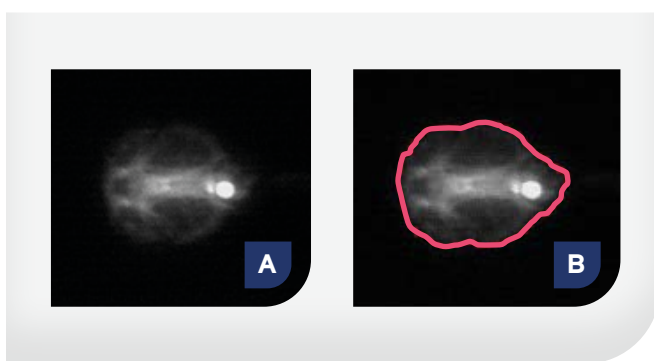
Une fois en place, un système de verrouillage permet de s'assurer qu'elles ne peuvent être retirées que par le personnel autorisé. Ainsi, à aucun moment, le personnel du site n'est amené à manipuler directement les larves.

1.1.2. Analyse d'image

L'objectif du traitement d'image est d'obtenir une quantification du niveau de fluorescence à partir des images des larves qui sont acquises en noir et blanc. Le traitement d'image permet d'identifier la zone de l'image correspondant à la larve (FIGURE 27).

FIGURE 27

Image acquise (A), zone détectée par traitement d'image (B)



La moyenne des niveaux de gris des pixels de la zone est calculée, elle constitue l'indicateur de niveau de fluorescence de la larve. Pour chaque point de mesure, la moyenne du niveau de fluorescence de toutes les larves est calculée. Cette valeur est comparée avec des courbes d'étalonnage réalisées avec des témoins positifs et négatifs. Cette dernière comparaison permet d'identifier le niveau de « toxicité » ou de risque de perturbation du système endocrinien des organismes aquatiques. Le résultat final de l'étape

de mesure est, d'une part, l'affichage de courbe d'évolution de la fluorescence moyenne du groupe de larves et, d'autre part, la traduction par un code couleur du niveau de perturbation endocrinienne à travers un affichage du résultat dans l'écran tactile de la tablette. Le code couleur offre une manière rapide à l'opérateur de prendre connaissance du niveau actuel de perturbation endocrinienne : vert, pas d'activité détectée; orange, dépassement du seuil d'activité endocrinienne; rouge, dépassement du seuil d'effet délétère.

1.1.3. La mesure de fluorescence pour une évaluation quantitative et qualitative de l'effet

Pour préciser le niveau de contamination de l'échantillon, la fluorescence des larves induite par l'échantillon d'eau à tester est comparée à celle de valeurs de références. Avant la mise en circulation de la FrogBox®, les larves sont dans l'eau d'Evian, un premier point de mesure est réalisé dans cette eau minérale que l'on sait exempte de perturbateurs endocriniens. Les valeurs de fluorescence obtenues pour les têtards correspondent alors à une activité biologique naturelle normale des organismes vivants et ne sont pas le témoin d'une quelconque perturbation. Les points de mesure pendant l'exposition à l'échantillon seront comparés à cette valeur de référence servant de témoin négatif. Des valeurs de fluorescence historiques obtenues dans la FrogBox® pour des témoins positifs définissent le seuil de perturbation endocrinienne. Lorsque l'intensité de fluorescence induite par un échantillon est supérieure à ce seuil, il est probable qu'une exposition à cet échantillon entraîne des effets physiologiques nocifs observables. La concentration de triiodothyronine (hormone thyroïdienne T3) utilisée pour ce témoin positif du test thyroïdien est de 3,25 µg/L. Elle correspond à une dose physiologique trouvée dans le plasma des têtards lors de leur métamorphose, à l'état naturel (Leloup, 1977). Elle est décrite dans la littérature comme étant capable de provoquer des effets physiologiques nocifs observables : une accélération de la vitesse de métamorphose du xénope qui entraîne la mort des têtards s'ils y sont exposés à des stades non métamorphiques (Yun-Bo Shi, 1998).

1.1.4. Utilité de l'établissement d'un référentiel de données

Les données acquises vont permettre de connaître les variations du potentiel endocrinien en fonction des différentes matrices et de créer un référentiel de données. Ce référentiel de données permettra ensuite de développer une méthodologie d'interprétation des résultats générés par la FrogBox®.

L'interprétation des variations de fluorescence est en effet rendue complexe par son aspect dynamique. Dans les tests en laboratoire, la composition de l'échantillon est constante et la lecture de fluorescence se fait après un temps d'exposition choisi pour avoir des variations de fluorescence maximales. Lorsque la FrogBox® est utilisée, les larves peuvent être exposées à des polluants pendant des fenêtres de temps plus ou moins longues et avec des concentrations variables. Lorsqu'un pic de fluorescence survient il est donc difficile de déterminer s'il est la conséquence d'une exposition courte à un polluant très actif ou d'une exposition longue à des polluants moins actifs qui se sont bioaccumulés progressivement pour atteindre des concentrations actives dans l'organisme. L'établissement d'un référentiel de données permet de centrer l'interprétation sur la survenue d'événements rares ou exceptionnels qui peuvent traduire un dysfonctionnement du traitement ou un apport inhabituel en polluants à l'usine d'épuration. Il s'agit alors d'établir ce référentiel en faisant un nombre important de campagnes de mesures répétées dans des conditions expérimentales figées. Le traitement statistique des données obtenues permet ensuite, lorsque qu'un pic de fluorescence survient, de définir si ses propriétés (pente, amplitude maximale, décroissance) correspondent à des événements rencontrés fréquemment ou rarement. A terme, dans l'objectif d'une utilisation pour un

pilotage du traitement, les premières mesures de fluorescence formant un pic pourraient déclencher une alerte si la pente, ou les valeurs atteintes, sont supérieures à un seuil établi grâce au référentiel de données.

1.2. Site industriel suivi

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), drainées par un bassin versant d'environ 2000 km² sont acheminées vers des usines d'épuration qui rejettent les eaux traitées en Seine et en Marne. Deux types de réseaux caractérisent le système d'assainissement de l'agglomération parisienne. La zone éloignée de Paris est composée de réseaux séparatifs, alors que la zone comprenant Paris (75) et les départements du Val-de-Marne (94), de Seine-Saint-Denis (93) et des Hauts-de-Seine (92) est dotée d'un réseau unitaire, principalement alimenté par des effluents de type domestique. Les volumes d'effluents transitant quotidiennement dans le réseau d'assainissement sont de l'ordre de 2,5 Mm³, par temps sec, et peuvent atteindre 5 Mm³ lors des journées pluvieuses.

Le SIAAP dispose de 6 usines et de 15 déversoirs d'orage (DO) répartis en amont et en aval de l'agglomération parisienne (FIGURE 28). Le réseau complet, incluant les réseaux communaux et départementaux, compte un nombre plus important de DO.

FIGURE 28

Localisation des usines d'épuration et des déversoirs d'orage du SIAAP

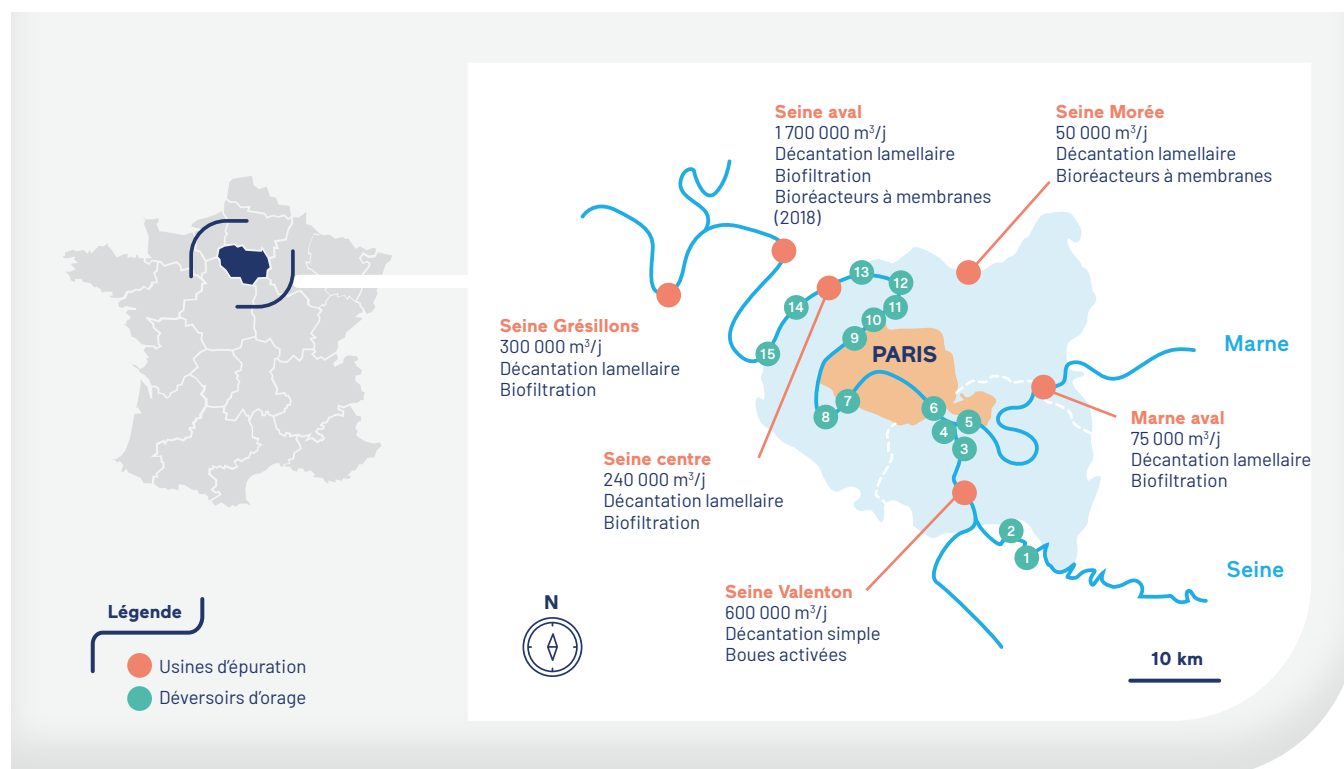


FIGURE 29

Installation de la FrogBox® dans le hall d'essais du SIAAP



La cuve de décantation se situe à droite. La FrogBox® est en haut à gauche, sur les étagères du dessous se trouvent l'ordinateur et les boîtiers de contrôle des sondes de mesure en ligne.

Les capacités de traitement des usines du SIAAP, réparties en amont et en aval de Paris, sont comprises entre 50 000 et 1 700 000 m³/j. Toutes les usines disposent de filières permettant l'abattement des pollutions carbonée, azotée et phosphorée. L'usine étudiée dans le cadre de ce projet est l'usine Seine centre (SEC) ayant une capacité de traitement de 240 000 m³/j. Sa filière de traitement est composée d'une décantation physico-chimique accélérée suivie d'une étape de biofiltration permettant l'élimination des pollutions carbonée et azotée.

1.3. Descriptif des campagnes de mesures et de l'installation

Le suivi biologique de l'eau de Seine et de l'eau nitrifiée est réalisé par la mise en place d'une FrogBox[®] dans le hall d'essais du SIAAP à Colombes. Le site Seine centre est équipé de pompes qui peuvent amener jusqu'au hall d'essais de l'eau prélevée à différents points du traitement ou de l'eau de Seine. Pour ce projet, deux matrices ont été analysées : l'eau nitrifiée et l'eau de Seine. Pour chaque matrice, la FrogBox[®] est en fonctionnement pendant plusieurs semaines consécutives. L'eau à analyser alimente une cuve dans laquelle une décantation naturelle a lieu, en haut de la colonne d'eau est placé un filtre cylindrique de 150 microns dans lequel se trouve un tuyau pompant l'eau à analyser jusqu'à la FrogBox[®]. Cette préfiltration est nécessaire pour éviter l'obstruction des tuyaux, valves et cellule de mesure de la FrogBox[®]. Des sondes de mesure en ligne de paramètres physico-chimiques sont placées dans la cuve de préfiltration pour acquérir en parallèle des données sur l'eau qui est analysée par la FrogBox[®].

1.4. Tests de quantification de l'effet endocrinien

Chaque semaine de campagne, une cartouche contenant 50 têtards est envoyée par le Laboratoire Watchfrog pour être placée dans la FrogBox[®] le mardi matin. L'exposition à l'effluent et les mesures de fluorescence sont alors gérées automatiquement par le logiciel jusqu'au mardi suivant. Une mesure de fluorescence est effectuée approximativement toutes les trois heures. Avant chaque point de mesure l'effluent contenu dans les deux réservoirs de la FrogBox[®] est remplacé par de l'eau du robinet filtrée sur filtre à charbon pour éliminer le chlore et les molécules organiques. Ce changement de matrice est nécessaire car l'eau usée contient des molécules fluorescentes qui interfèrent avec la

quantification de la fluorescence des larves. A l'issue de la semaine d'utilisation la cartouche est renvoyée au Laboratoire Watchfrog pour être vidée et nettoyée.

1.5. Interprétation des résultats

Dans la lignée de têtards utilisée, le niveau de fluorescence est proportionnel à l'activité de l'axe thyroïdien, la fluorescence augmente en présence de molécules activant cet axe endocrinien. Les résultats sont générés sous forme d'un graphique représentant l'évolution de la fluorescence moyenne des têtards au cours du temps. La mesure correspond à la moyenne de la fluorescence des têtards ayant circulé dans la cellule de mesure au cours de l'étape de lecture. La fluorescence des larves est normalisée sur la première lecture effectuée dans l'eau d'Evian qui prend alors la valeur 1.

Le graphique est divisé en plusieurs zones permettant d'aider à l'interprétation des résultats. La première zone comprend les valeurs jusqu'à 1,12 (matérialisée par un trait orange) et correspond à la détermination d'une absence d'effets endocriniens mesurés. La valeur seuil de 1,12 a été fixée lors de la validation du test par les experts de l'OCDE (OCDE ligne directrice 248). On qualifiera ce seuil de « seuil d'activité thyroïdienne ».

La seconde zone est située au-dessus d'un seuil fixé à la valeur 1,5 (matérialisée par un trait rouge); cette valeur de fluorescence correspond à celle obtenue suite à une exposition à 3,25 µg/l d'hormone thyroïdienne. Cette concentration d'hormones est connue pour avoir des conséquences physiologiques délétères sur la métamorphose des têtards d'amphibiens (Yun-Bo Shi, 1998). On qualifiera ce seuil de « seuil d'effet délétère ». Un échantillon induisant une fluorescence supérieure à ce seuil possède une forte activité endocrinienne et induira les mêmes conséquences délétères, il possède alors des propriétés répondant à la définition d'un perturbateur endocrinien.

Les échantillons induisant des valeurs de fluorescence situées entre le seuil d'activité thyroïdienne et le seuil d'effet délétère possèdent une activité endocrinienne significative sans conséquence physiologique attendue pour les organismes exposés. Les diminutions de fluorescence observées en dessous de la valeur 1 ne sont pas interprétées comme un effet endocrinien, en effet à ce stade de développement le niveau de fluorescence basal observé correspond à une expression basale du gène utilisé non dépendante des hormones thyroïdiennes.

2. Résultats obtenus

2.1. Suivi de l'eau nitrifiée

Au total 12 semaines complètes de campagnes de suivi de l'eau nitrifiée ont pu être validées en 2020 et 2021 (FIGURE 30). De manière générale, on observe un profil d'évolution dynamique, avec une diminution plus ou moins rapide de la fluorescence sur les premières 24 à 48 h de campagne avant une stabilisation durant plusieurs jours qui peut être ponctuée d'évènements de fluctuations plus ou moins importants. La diminution de fluorescence initiale est probablement liée à l'acclimatation des têtards à leur nouveau milieu. Nous savons en effet d'après des expériences effec-

tuées au laboratoire qu'une diminution de fluorescence sous le niveau de base ne peut être dépendante d'une activité anti-endocrinienne car les molécules anti-endocriniennes ne peuvent diminuer le niveau basal de fluorescence dans ces conditions expérimentales.

Pour la grande majorité des points de mesure, le niveau de fluorescence des têtards reste constamment en dessous du seuil de détection d'une activité thyroïdienne (valeur 1,12) et le seuil d'effet délétère (valeur 1,5) n'est franchi que lors d'une semaine de mesures : la semaine 24 en 2021. Au cours de cette semaine, un pic de fluorescence très marqué a été mesuré la nuit du jeudi au vendredi, atteignant la valeur de 2,4.

FIGURE 30

Variations de fluorescence obtenues lors des campagnes d'analyse de l'eau nitrifiée en 2020 (A) et 2021 (B)

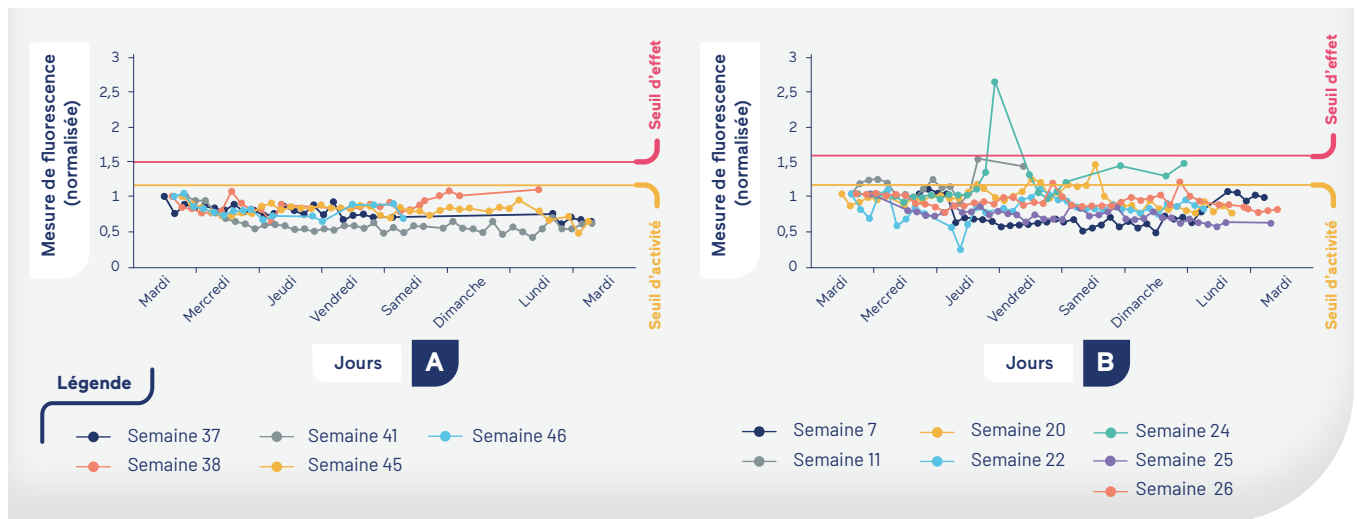
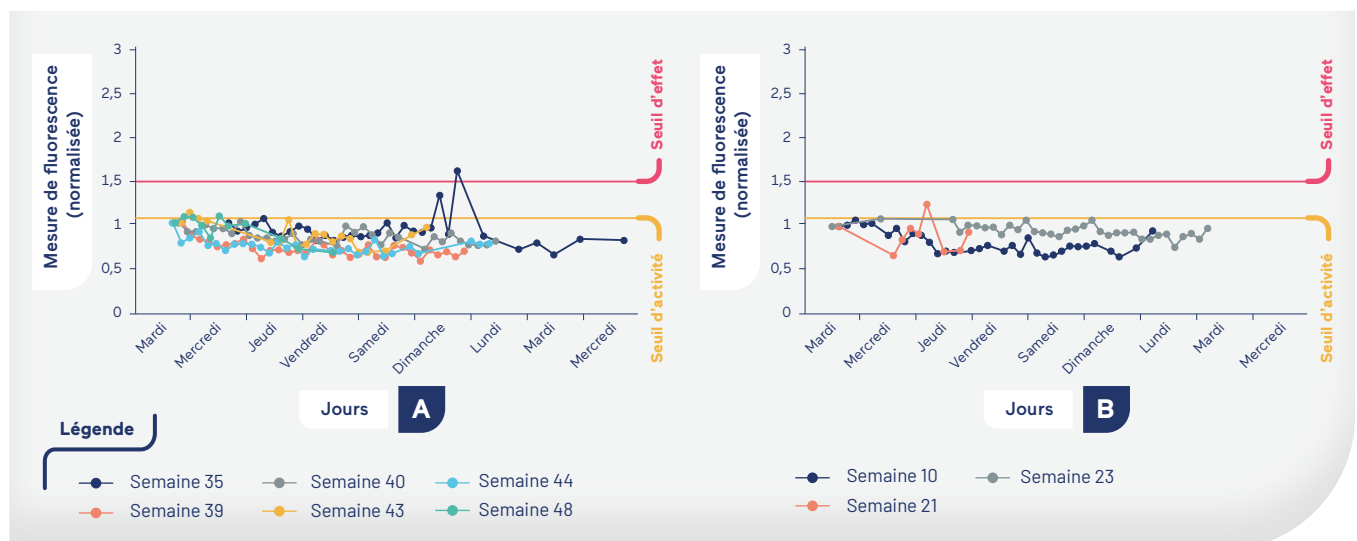


FIGURE 31

Variations de fluorescence obtenues lors des campagnes d'analyse de l'eau de la Seine en 2020 (A) et 2021 (B)



2.2. Suivi du niveau d'activité thyroïdienne dans l'eau de la Seine

Au total neuf semaines complètes de campagnes de suivi de l'eau de Seine ont pu être validées en 2020 et 2021 (FIGURE 31). De manière générale, on observe comme pour l'eau nitrifiée une diminution plus ou moins rapide de la fluorescence sur les premières 24 à 48 h de campagne avant une stabilisation durant plusieurs jours qui peut être ponctuée de fluctuations plus ou moins importantes. Le seuil d'effet thyroïdien n'est atteint que pour trois points de mesure en semaine 35 en 2020 et 21 en 2021 et un seul d'entre eux dépasse le seuil d'effets délétères, atteignant la valeur 1,58 la semaine 35 de 2020.

2.3. Mise en relation des paramètres physico-chimiques et des variations de fluorescence

En parallèle des mesures effectuées avec les FrogBox®, un certain nombre de paramètres physico-chimiques ont été mesurés pour les échantillons. Des relations de corrélation entre ces paramètres et les pics de fluorescence obtenus ont été recherchés. Il ressort de cette étude que pour certaines semaines les variations de fluorescence suivent un profil très similaire à celui des variations de certains paramètres. C'est notamment le cas lors de la semaine 24 pendant laquelle un important pic de la concentration de NH_4^+

FIGURE 32

Suivi des paramètres NH_4^+ , COD et de la fluorescence en semaines 7, 11, 22 et 24 (année 2021)



a été quantifié et qui est suivi d'un pic de fluorescence avec un décalage de quelques heures (FIGURE 32). La similarité des pics laisse penser qu'un même événement est à l'origine des augmentations des deux paramètres. Le lien est en effet indirect, on peut voir qu'un pic de la concentration de NH_4^+ comparable à eu lieu la semaine 22 mais qui n'a pas entraîné de pic de fluorescence. On peut donc exclure que ce soit le NH_4^+ lui-même qui interagisse avec le système thyroïdien des larves et faire l'hypothèse que l'événement qui a entraîné une montée de la concentration de NH_4^+ en semaine 24 a aussi entraîné une augmentation des polluants ayant une activité thyroïdienne. Le résultat de la semaine 22 montre que ce n'est pas systématique et que la concentration en NH_4^+ ne pourrait pas servir de marqueur pour prédire la présence de molécules actives sur l'axe thyroïdien. Le même raisonnement peut être tenu concernant les variations de COD en semaine 7 et 11 (FIGURE 32). Le profil de variation de la COD

lors de la semaine 7 est très similaire à celui de la fluorescence. Lors de la semaine 11, les deux profils sont tout d'abord proches mais ils divergent le dernier jour lorsqu'une augmentation de fluorescence a lieu alors que la mesure du COD reste constante.

On constate donc que seulement certains pics d'activité endocrinienne peuvent être liés à des variations de paramètres physicochimiques et potentiellement mis en relation avec le fonctionnement de l'usine ou aux variations de la composition de l'eau brute. A l'inverse, d'autres événements de contamination par des perturbateurs thyroïdiens ne sont pas capturés par les paramètres physico-chimiques et il n'est donc pas possible d'utiliser certains paramètres physico-chimiques comme marqueurs prédictifs de la perturbation thyroïdienne.

○ Conclusion

L'utilisation de la FrogBox® dans la phase II du projet Mocopée a permis d'accumuler de nombreuses semaines de données sur les variations de l'activité thyroïdienne détectable dans l'eau nitrifiée et l'eau de Seine. Ces données vont servir de base à l'établissement d'un référentiel d'interprétation. Les résultats ont montré deux types de profils pour les variations de fluorescence observées : la diminution peut être régulière avec un niveau de fluorescence qui se stabilise après plusieurs points de mesure ou plus irrégulière, avec des remontées de fluorescence qui peuvent aller jusqu'à dépasser le seuil d'effet physiologique. Ces remontées importantes du niveau de fluorescence signalent la détection de molécules présentant une activité endocrinienne. À ce stade de nos capacités d'interprétation des variations de fluorescence observées sur la FrogBox®, les causes de l'obtention pour les premiers points de mesure de valeurs inférieures au niveau basal ne nous sont pas connues. Ces variations ne sont pas observées lors des essais en laboratoire avec ce modèle. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées comme une adaptation de la physiologie des larves lors du passage de l'eau d'Évian à ces nouvelles matrices ou une influence du stress conséquent au transport des larves. La création d'un référentiel d'interprétation regroupant de nombreuses semaines de mesures pourra permettre de discriminer les petites variations pouvant être interprétées comme du bruit de fond de celles liées à un effet endocrinien. Le référentiel permettra également d'adapter les valeurs des seuils qui sont forcément impactées par la baisse de fluorescence non liée à l'effet endocrinien.

Le travail de recherche de corrélations qui a été effectué entre les données physico-chimiques et les variations de fluorescence a montré que les effets biologiques sur le système endocrinien ne peuvent être prédits par les variations des paramètres physico-chimiques. L'utilisation de bioessais reste donc la seule possibilité pour détecter et quantifier la présence de perturbateurs endocriniens.

- AFNOR Norme XP T90-716-1-Qualité de l'eau - Mesure par fluorescence *in vivo* des effets perturbateurs endocriniens des eaux naturelles et eaux résiduaires - Partie 1 : mesure des effets sur l'axe thyroïdien d'embryons d'amphibiens (*Xenopus laevis*).
- AFNOR Norme XP T90-716-2-Qualité de l'eau - Mesure par fluorescence *in vivo* des effets perturbateurs endocriniens des eaux naturelles et eaux résiduaires - Partie 2 : mesure des effets sur l'axe œstrogéniques d'embryons de poissons (*Oryzias Latipes*).
- LELOUP J., BUSCAGALIA M. (1977). La triiodothyronine: Hormone de la métamorphose des amphibiens C. R. *Academy of Science* 284, 2261-2263.
- OCDE (2019). Essai no. 248 : Essai Thyroïdien sur Éleuthéro-Embryons de Xénope (XETA), Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 2, *Éditions OCDE*.
- YUN-BO S. (1998). Wiley-Liss. Amphibian Metamorphosis: From Morphology to Molecular Biology.

- ➔ DU PASQUIER D., LEMKINE G., MEYNEROL K., SAUVIGNET P., BORSATO J., GONCALVES A., ROCHER V. (2015). Interest of bio-indicator for the performance monitoring of organic micro-pollutants removal from municipal wastewater with dedicated tertiary treatment processes. *Techniques Sciences Méthodes* 10, p 33-42.
- ➔ DU PASQUIER D., GUERIN-RECHDAOUI S., AZIMI S., FERAUDET A., LEMKINE G., ROCHER V. (2018). Evolution de la perturbation endocrinienne des eaux usées lors de leur traitement en STEP - Utilisation des modèles Watchfrog. dans « Innover dans les pratiques de monitoring et d'exploitation des usines d'épuration ». ASTEE, p 117-128.
- ➔ DU PASQUIER D., MARCONI A., GUÉRIN-RECHDAOUI S. (2021). Description of biological models used in water quality monitoring. dans « Effectiveness of disinfecting wastewater treatment plant discharges: case of chemical disinfection using performic acid ». *IWA publishing*, p 93-99.

CHAPITRE 6

Analyse des émissions de N_2O par les biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre du SIAAP

Sylvain Pageot¹, Sabrina Guérin Rechdaoui², Véronique Jamilloux¹, Matthieu Dorel¹, Sam Azimi², Vincent Rocher², Ahlem Filali^{1*}

¹ Université Paris-Saclay, INRAE, UR PROSE, Antony, France - *ahlem.filali@inrae.fr

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Les émissions de protoxyde d'azote (N_2O) représentent une part importante du bilan carbone des usines d'épuration. Comprendre les voies de production de ce composé en lien avec les pratiques d'exploitation des usines devient donc déterminant pour en limiter les émissions et réduire ainsi l'impact environnemental de l'assainissement. Pour répondre à cet objectif, des campagnes de mesure ont été réalisées sur les usines de Seine centre dans les Hauts-de-Seine (800 000 équivalents-habitants, EH) et Seine aval dans les Yvelines (6 millions EH). Elles ont été menées à différentes périodes de l'année et à plusieurs étapes du traitement de l'azote par biofiltration. Les données collectées lors de l'étape de nitrification soulignent la très grande variabilité des émissions aussi bien à l'échelle de la journée qu'à l'échelle saisonnière. L'analyse factorielle réalisée a permis de corrélérer l'émission du N_2O aux paramètres d'exploitation des biofiltres nitrifiants de chaque site mais n'a pas permis d'identifier un déterminant commun aux émissions des deux installations. Plus globalement, ces données alimentent un modèle de simulation existant afin d'objectiver les choix d'exploitation en tenant compte de l'impact environnemental des usines.

Introduction

Depuis la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC) et le protocole de Kyoto de 1997, de nombreuses actions ont été entreprises dans différents pays pour réduire les émissions anthropiques de gaz à effet de serre (GES) et limiter le réchauffement climatique. En France, la loi relative à la « transition énergétique pour la croissance verte » vise une réduction nationale de la consommation d'énergie de 50 % en 2050 par rapport à 2012, et une réduction de 75 % des émissions de GES par rapport au niveau de 1990.

Les services d'eau et d'assainissement contribuent environ à 2 % des émissions de GES nationales, ce qui, sans être prépondérant, n'est pas négligeable (ASTEE 2022). Aussi, ces services sont appelés à publier un bilan de leurs émissions GES et à établir un plan d'action pour les réduire (loi Grenelle II).

Parmi les GES émis en usine d'épuration, le protoxyde d'azote (N_2O) contribue à environ 6 – 8 % du réchauffement planétaire en plus d'être le premier agent destructeur de la couche d'ozone (Montzka *et al.* 2011). En tant qu'intermédiaire du cycle de l'azote, il est produit en usine d'épuration lors des traitements biologiques par nitrification et dénitrification. L'identification des voies métaboliques productrices du N_2O n'est pas triviale car, d'une part elles sont multiples et interdépendantes, d'autre part certains paramètres d'exploitation des ouvrages, tels que la concentration d'oxygène dissous, ont un effet différent sur ces voies.

Au cours des dernières années, des efforts ont été consentis pour mesurer et étudier les émissions de N_2O en usines d'épuration afin de réduire leur empreinte carbone. En effet, compte tenu de son pouvoir de réchauffement élevé (environ 300 fois celui du dioxyde de carbone), des émissions faibles proportionnellement à l'azote traité, contribuent significativement au bilan GES des usines et, dans certains cas, le dominant (Daelman *et al.* 2013).

Les données issues de différents pays soulignent le caractère dynamique des émissions et leur dépendance aux conditions d'exploitation et de dimensionnement des procédés de traitement. Sur la base de ces données, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a réévalué le facteur d'émission (FE) par défaut du N_2O , à 1,6 % de l'azote à traiter, soit plus de 40 fois supérieur à l'évaluation

réalisée en 2006 qui le fixait à 0,035 %. Plus récemment, l'Association Scientifique et Technique pour l'Eau et l'Environnement (ASTEE) a précisé cette valeur par défaut selon le type de procédé de traitement employé.

L'utilisation de facteurs par défaut constitue l'approche de calcul la plus couramment utilisée. Toutefois, ces facteurs ne sont pas toujours représentatifs des émissions de l'usine pour laquelle ils sont appliqués. Une mesure *in situ* est souvent nécessaire pour caractériser la valeur du facteur d'émission spécifique à l'installation et établir des stratégies de contrôle et de réduction des émissions (Parravicini *et al.* 2022).

Pour répondre à ces objectifs, d'importantes actions de recherche ont été engagées depuis 2013 sur les installations industrielles du SIAAP. Ainsi, des campagnes de mesure ont été réalisées sur les procédés de biofiltration, technologie de traitement compacte et intensive de l'azote. Les campagnes ont été menées à différentes périodes de l'année et à plusieurs étapes du traitement en s'appuyant sur des technologies de mesures expertes adaptées à l'échelle industrielle. Outre la compréhension des mécanismes, la robustesse de ces données acquises sur le terrain et complétées par les paramètres d'exploitation, a permis d'alimenter et d'améliorer un modèle de simulation numérique existant (voir **CHAPITRE 3** de l'**AXE 2** dans ce même ouvrage).

Ce chapitre présente les résultats et conclusions majeurs des mesures réalisées sur les biofiltres nitrifiants, principale source d'émission du N_2O , des usines Seine centre (800 000 équivalents-habitants EH) et Seine aval (6 millions EH).

Gaz à effet de serre
Bilan carbone
Nitrification
Métrologie

MOTS CLÉS

1. Matériels et méthodes

1.1. Description des usines

L'usine Seine aval est la plus grande usine d'épuration francilienne. Elle est dimensionnée pour recevoir un débit de 1 700 000 m³/j correspondant à environ 6 millions EH. Avant sa modernisation, l'usine comprenait une étape de prétraitement suivie d'une décantation primaire. L'élimination du carbone était assurée par des lignes de boues activées de forte/moyenne charge associées à des décanteurs secondaires et suivis d'unités de floculation/décantation pour éliminer les matières en suspension et le phosphore. L'étape de traitement biologique de l'azote était constitué de 84 biofiltres (Biostyr[®]) nitrifiants et de 30 biofiltres post-dénitrifiants (18 Biostyr[®] et 12 Biofor[®]). La régulation de l'aération des biofiltres nitrifiants est basée sur un contrôle par anticipation, de la charge ammoniacale entrante, et d'une boucle de rétroaction, basée sur la concentration ammoniacale sortante.

L'usine Seine centre traite chaque jour un volume d'environ 240 000 m³ correspondant à 800 000 EH. Sa particularité est qu'elle est en grande partie enterrée. Après l'étape de prétraitement, une décantation lamellaire physico-chimique est réalisée pour éliminer les matières en suspension et le phosphore. La filière de biofiltration est constituée de 3 étages dont le fonctionnement varie selon les conditions climatiques (Rocher *et al.* 2006). Le premier étage (24 Biofor[®]) élimine le carbone et une partie de l'azote ammoniacal. La nitrification est réalisée par 29 biofiltres nitrifiants (Biostyr[®]) sur le deuxième étage. Enfin, le troisième et dernier étage (12 Biofor[®]) permet l'élimination des nitrates en utilisant le méthanol comme source de carbone. Contrairement à l'usine Seine aval, l'aération des biofiltres nitrifiants à Seine centre, n'est pas régulée par une loi de commande mais ajustée manuellement par l'exploitation.

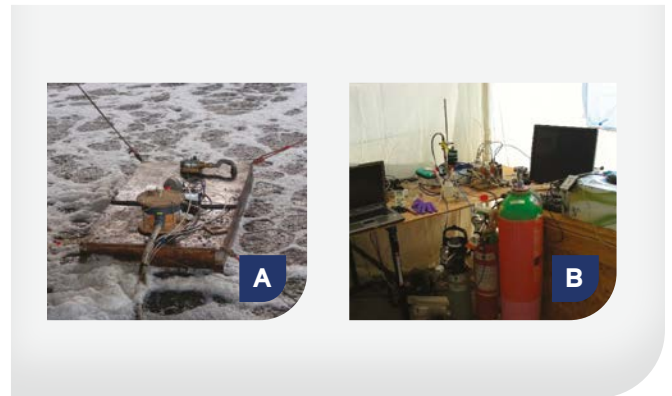
1.2. Protocoles d'échantillonnage et de mesure

En fonction des objectifs visés et de la configuration des ouvrages, différents protocoles de mesure des émissions gazeuses ont été employés.

A Seine aval, des campagnes de mesure de courte durée ont été réalisées à deux périodes de l'année pour évaluer la variabilité saisonnière des émissions. Toutes deux ont eu lieu avant la fonte de l'usine. La première (en période estivale,

FIGURE 33

Collecteur flottant de prélèvement des gaz au-dessus d'un biofiltre nitrifiant de l'usine Seine aval (A) et laboratoire de terrain permettant l'analyse du protoxyde d'azote (B)



1 semaine de suivi) a été réalisée au mois de septembre 2014 et la seconde (en période hivernale) s'est déroulée en fin janvier/début février 2015 (2 semaines de suivi). Les émissions gazeuses ont été quantifiées grâce à un système combinant collecte et mesure en ligne. Le prélèvement du gaz issu d'un biofiltre est réalisé grâce à un collecteur flottant placé en son centre (FIGURE 33). Une fois le débit gazeux mesuré, sa composition en N₂O est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge après conditionnement (déshumidification et dilution du gaz). Le flux émis est ainsi déterminé en rapportant la composition du gaz à son débit. Divers capteurs (oxygène dissous, ammonium, nitrate et N₂O dissous) installés en entrée et en sortie du biofiltre, complétés avec des prélèvements ponctuels (pour déterminer la concentration des nitrites), visaient à permettre d'étudier le lien entre les émissions de N₂O et les conditions d'opération du biofiltre.

Les biofiltres de Seine centre étant enterrés, la mesure des émissions a été réalisée à partir de la cheminée d'extraction d'air vicié d'un biofiltre nitrifiant spécifique. Préalablement à cela, des mesures ont été réalisées afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de dilution de l'air issu du biofiltre avec de l'air ambiant. Cette configuration permet une mesure directe et donc moins fastidieuse des flux de N₂O. Ainsi, il a alors été possible de réaliser un suivi des flux sur environ 4 mois : de janvier à avril 2019. Le passage d'un agent toutes les deux semaines fut néanmoins nécessaire pour extraire les

données collectées et évaluer le fonctionnement de l'analyseur de gaz et des sondes de mesure en ligne des ions nitrates et oxygène dissous installées en sortie du biofiltre.

1.3. Analyse de la dynamique des émissions

Le lien entre le flux de N₂O émis et les conditions opératoires des biofiltres nitrifiants a fait l'objet d'une analyse statistique sous R. L'analyse factorielle réalisée, par une analyse en composantes principales (ACP), a porté sur le flux dynamique. Les variables disponibles pour l'analyse factorielle diffèrent entre les deux campagnes et sont résumées sur le **TABLEAU 10**. Elles ont été centrées (retrait de la moyenne de la variable pour chaque observation) et réduites (division par l'écart-type) afin d'assurer une comparaison entre variables mesurées dans des unités différentes. Le pas de temps considéré pour l'analyse est respectivement pour Seine aval et Seine centre de 1 donnée/minute et 1 donnée/15 min. Toutes les variables étudiées sont quantitatives. Les données ponctuelles de nitrites en sortie des biofiltres, dont le nombre ne permettait pas de calculer une moyenne

représentative de certaines périodes de suivi, n'ont pas été considérées. Chaque campagne de mesure a été étudiée indépendamment.

2. Résultats et discussion

2.1. Fonctionnement des biofiltres nitrifiants de Seine aval et Seine centre

Comparativement à Seine aval, l'eau traitée par les biofiltres nitrifiants de Seine centre est plus diluée, et ce, sur l'ensemble des paramètres considérés sauf pour la demande biologique en oxygène et le phosphore qui sont équivalents (**TABLEAU 11**). On notera en particulier une différence d'environ 10 mgN/L sur la concentration ammoniacale entrante. La charge ammoniacale appliquée est environ 2 fois plus faible à Seine centre qu'à Seine aval et l'intensité de l'aération y est plus élevée, ce qui permet une nitrification plus poussée. L'abattement de l'ammonium est en moyenne de 96 % à Seine centre contre un peu plus de 80 % à Seine aval.

TABLEAU 10

Liste des variables considérées pour l'analyse en composantes principales des données de Seine aval (SAV) et Seine centre (SEC)

Variable	Signification	SAV - Eté	SAV - Hiver	SEC
Flux N ₂ O	Flux d'émission du N ₂ O (kgN/h)	○	○	○
NH ₄ e	Concentration ammoniacale entrante (mgN/L)	○	○	
NO ₃ e	Concentration des nitrates entrante (mgN/L)	○	○	
NH ₄ s	Concentration ammoniacale en sortie du filtre étudié (mgN/L)	○	○	
NO ₃ s	Concentration des nitrates en sortie du filtre étudié (mgN/L)	○	○	○
O ₂ s	Concentration d'oxygène dissous en sortie du filtre étudié (mg/L)	○	○	○
Qair	Débit d'air appliqué au filtre étudié (Nm ³ /h)	○	○	○
Qalim	Débit d'alimentation du filtre étudié (m ³ /h)	○	○	○
PDC	Pertes de charges du filtre étudié (mCE)		○	○
DF	Durée de filtration (heures)	○	○	○
T	Température de l'eau (°C)	○	○	○

TABEAU 11

Paramètres de fonctionnement et performances des biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre lors du suivi des émissions du protoxyde d'azote.

Moyenne journalière ± écart-type (nombre de données)

Paramètre	SAV - Eté	SAV - Hiver	SEC
Caractéristiques de l'eau alimentant les biofiltres nitrifiants			
NT (mg/L)	42,1 ± 2,8 (7)	41,6 ± 6,4 (13)	33,1 ± 4,4 (29)
NH ₄ ⁺ (mgN/L)	36,2 ± 3,7 (7)	35,0 ± 4,5 (13)	24,5 ± 3,6 (49)
MES (mg/L)	42,8 ± 19,5 (5)	35,0 ± 8,0 (9)	18,1 ± 9,2 (31)
DCO (mg/L)	99,0 ± 42,6 (6)	107,2 ± 13,6 (9)	64,8 ± 24 (50)
DBO (mg/L)	14,5 ± 7,7 (6)	18,9 ± 4,7 (9)	21,5 ± 7,7 (12)
PT (mgP/L)	-	1,6 ± 0,3 (9)	1,03 ± 0,3 (29)
PO ₄ ³⁻ (mgP/L)	-	0,51 ± 0,18 (9)	0,47 ± 0,19 (50)
Paramètres de fonctionnement et performances des biofiltres étudiés			
Charge hydraulique (m ³ /m ² /j)	4,8 ± 0,5 (7)	4,9 ± 0,1 (13)	3,4 ± 0,3 (50)
Charge volumique appliquée, CV (kgN-NH ₄ /m ³ /j)	1,4 ± 0,2 (7)	1,2 ± 0,1 (13)	0,67 ± 0,1 (49)
Temps de filtration (h)	23 ± 1,5	21 ± 0,6	20 ± 2,9
Température (°C)	22,5 ± 0,6	14,6 ± 0,9	17,2 ± 1,7
Aération (Nm ³ /kgN-NH ₄ éliminé)	82 ± 9,4 (7)	88 ± 8,9 (13)	126 ± 30 (53)
Abattement NH ₄ ⁺ (%)	85 ± 4 (7)	83 ± 3 (13)	96 ± 0,02 (49)

* Il est fait l'hypothèse que la concentration moyenne journalière en sortie du biofiltre étudié est équivalente à celle d'un biofiltre actif de l'étage 2.

2.2. Analyse de la dynamique des émissions

2.2.1. A Seine aval

Les émissions présentent une très grande variabilité qui apparaît aussi bien à l'échelle de la journée qu'à l'échelle saisonnière (FIGURE 34). Le rapport entre la valeur minimale et maximale du facteur d'émission au cours d'un même cycle de filtration (c.-à-d. entre deux cycles de lavage) est en moyenne d'environ 2. Le flux de N₂O produit, correspondant à la somme des flux gazeux et dissous, représentent en moyenne 1,7 à 3,6 % de la charge en azote entrante. Majoritaires, les flux émis sous forme gazeuse contribuent à hauteur de 80 et 64 % du flux de N₂O produit en période estivale

et hivernale, respectivement. Ces émissions, exprimées en équivalent-CO₂, sont environ 5 fois plus importantes que les émissions indirectes de CO₂ liées à la consommation de méthanol et d'électricité de l'étage de traitement de l'azote par biofiltration (Filali et al. 2017).

Les résultats de l'ACP sont fournis sur la FIGURE 35. Pour les deux périodes, les 3 premiers axes expliquent plus de 70 % de la variance, ce qui est considéré suffisant pour l'analyse des corrélations entre les différentes variables et les émissions dynamiques du N₂O (FIGURE 35A). Toutefois, seule la projection des corrélations sur les composantes 1 et 2 est représentée sur la FIGURE 35B car la projection selon les composantes 1 et 3 n'apporte pas de nouvelle information.

FIGURE 34

Dynamique du facteur d'émission, exprimé en pourcentage de la charge ammoniacale traitée, lors des deux campagnes de mesure à Seine aval (moyennes 10 min)

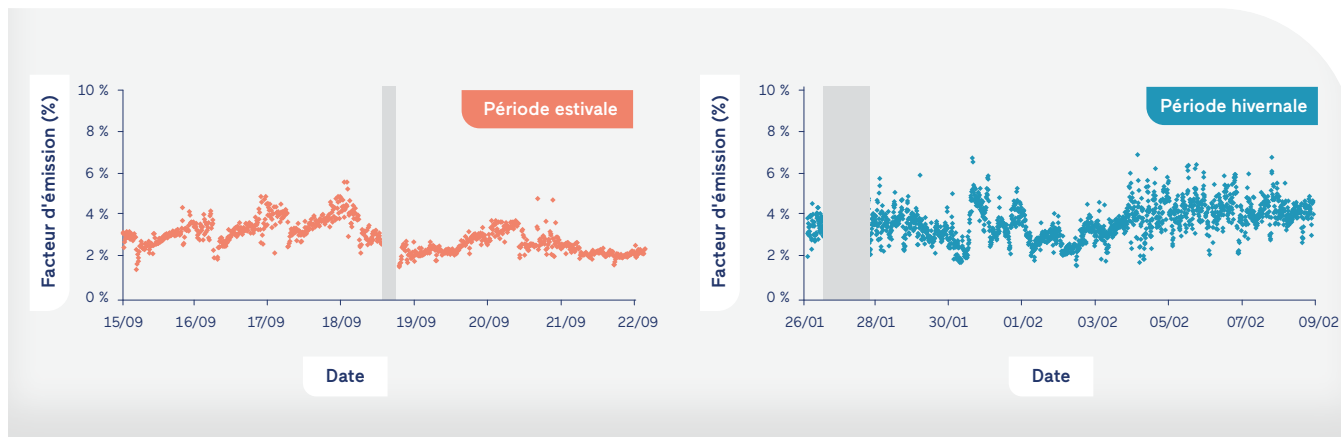
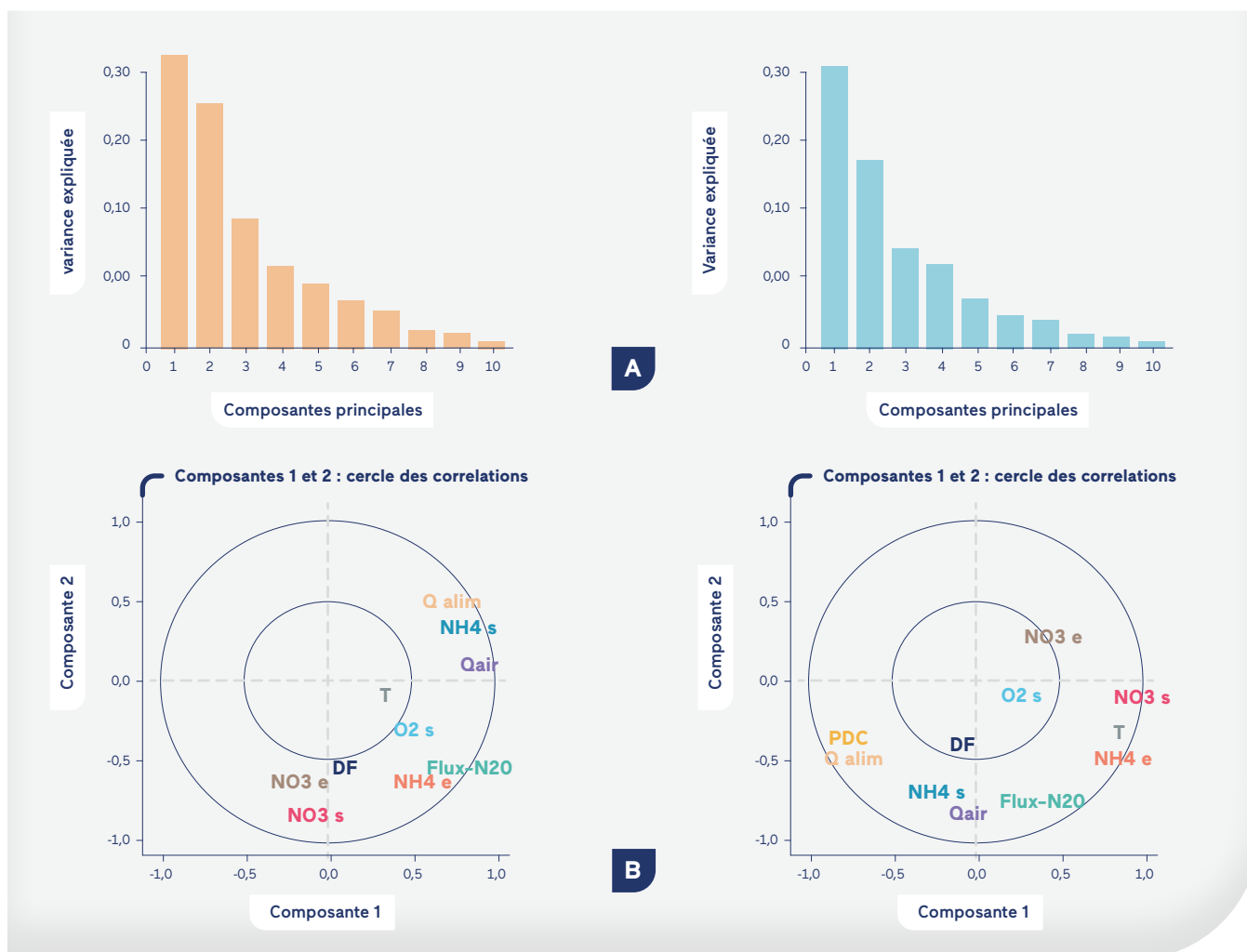


FIGURE 35

Résultats de l'ACP appliquée aux données dynamiques (moyenne 1 minute). Proportion de variance expliquée par chaque axe factoriel (A) et cercles de corrélation projetés sur les différents plans factoriels (B)



Lors de la campagne estivale, la variation des émissions contribue principalement aux deux premières composantes principales. Les variations des débits d'air et d'alimentation ainsi que la concentration ammoniacale sortante sont décrites selon la première composante principale, tandis que les concentrations en nitrate entrantes et sortantes sont décrites selon la deuxième composante. Les émissions gazeuses sont très fortement (positivement) corrélées à la concentration ammoniacale entrante et, dans une moindre mesure, au débit d'air appliqué. Elles semblent, en revanche,

peu ou pas corrélées au débit d'eau. La concentration en oxygène dissous sortante et la température ont peu varié lors de la campagne de mesure et contribuent donc très peu aux axes.

Pour la campagne hivernale, la première composante principale est liée aux variations du débit d'alimentation, des pertes de charges, de la température et de la concentration ammoniacale entrante et de nitrate sortante. La deuxième composante explique les variations du débit d'air et de la concentration ammoniacale sortante. L'émission de N_2O

FIGURE 36

Distribution des caractéristiques moyennes journalières de l'eau en entrée (A) et en sortie (B) des biofiltres nitrifiants de Seine centre et de leurs paramètres de fonctionnement (C)



L'étoile rouge indique les paramètres en sortie du biofiltre étudié.

qui est bien décrite selon cet axe est corrélée positivement à la concentration ammoniacale sortante et au débit d'air. On note également une corrélation positive, mais plus faible, avec la concentration ammoniacale entrante et la température. Le débit d'alimentation et la perte de charges sont en revanche peu corrélés aux émissions.

En résumé, on observe des corrélations différenciées entre les émissions de N₂O et les conditions d'exploitation des biofiltres lors des deux campagnes. Toutefois, l'augmentation de la concentration ammoniacale entrante semble favoriser les émissions de N₂O au cours des deux périodes. Des résultats similaires ont été obtenus en analysant la dynamique du facteur d'émission, ce qui suggère que la dilution de l'influent, par la recirculation hydraulique, pourrait constituer une piste de réduction des émissions (Gonzalez Vasquez 2021).

2.2.2. A Seine centre

Le suivi des émissions de N₂O à Seine centre a été réalisé de janvier à avril 2019, période sur laquelle la température de l'eau a augmenté d'environ 5°C passant de 15 à 20°C. Au cours du mois de janvier et février, deux baisses ponctuelles et significatives de la température (en dessous de 12°C) ont été enregistrées (FIGURE 36A). Celles-ci sont corrélées à des temps de pluie de forte intensité.

Du fait d'un problème technique concernant le système de relevage des eaux usées, l'usine a fonctionné à débit réduit de début janvier jusqu'au 22 février, date à laquelle la montée en charge hydraulique a été réalisée (FIGURE 36C).

Les temps de pluie étaient plus récurrents et d'intensité plus forte lors des mois de janvier et février, ce qui a eu pour effet de diluer l'eau entrante. En particulier, on note une forte augmentation des concentrations en MES (+20 mg/L), DCO totale (+50 mg/L) et NH₄⁺ (+8 mgN/L) entre le début et la fin de l'étude. Le mois de mars compte également quelques temps de pluie mais d'intensité plus faible qu'en janvier/février.

La charge ammoniacale appliquée aux biofiltres nitrifiants a augmenté jusqu'à fin mars puis a amorcé une légère baisse au cours du mois d'avril (FIGURE 36C). Son évolution est corrélée à celle de la perte de charge. L'augmentation du débit d'air appliqué, en particulier au cours des mois de mars et avril, a permis de maintenir un abattement journalier de l'ammonium supérieur à 90 % sur l'ensemble de la période (FIGURE 36C).

L'évolution temporelle du FE journalier et de la charge ammoniacale appliquée est présentée sur la FIGURE 37. Le FE est calculé en rapportant les émissions de N₂O au flux de NTK entrant l'étage de nitrification et au flux de nitrate produit par le biofiltre étudié.

Des aléas expérimentaux ont empêché la caractérisation des flux émis à certaines périodes. Néanmoins, une mesure régulière et relativement bien répartie sur la période d'étude a été possible. Le rapport entre le FE journalier maximal et minimal est supérieur à 4, ce qui souligne sa forte variabilité temporelle. De plus, son évolution semble dans l'ensemble suivre celle de la charge appliquée.

FIGURE 37

Évolution temporelle des facteurs d'émission journaliers du N₂O et de la charge ammoniacale appliquée à Seine centre

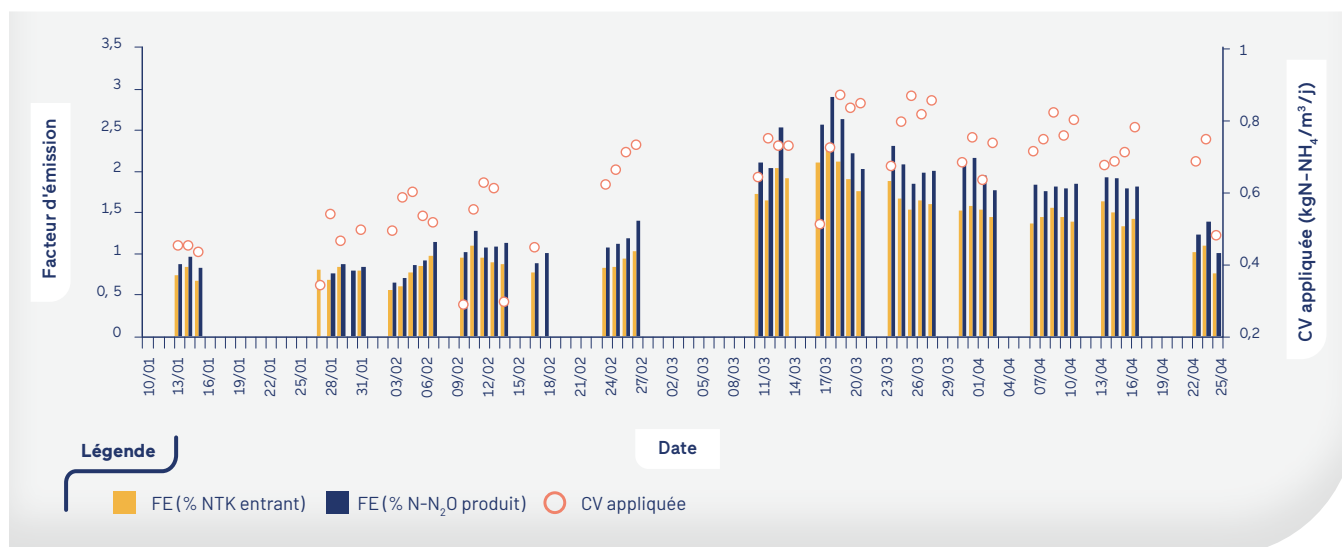
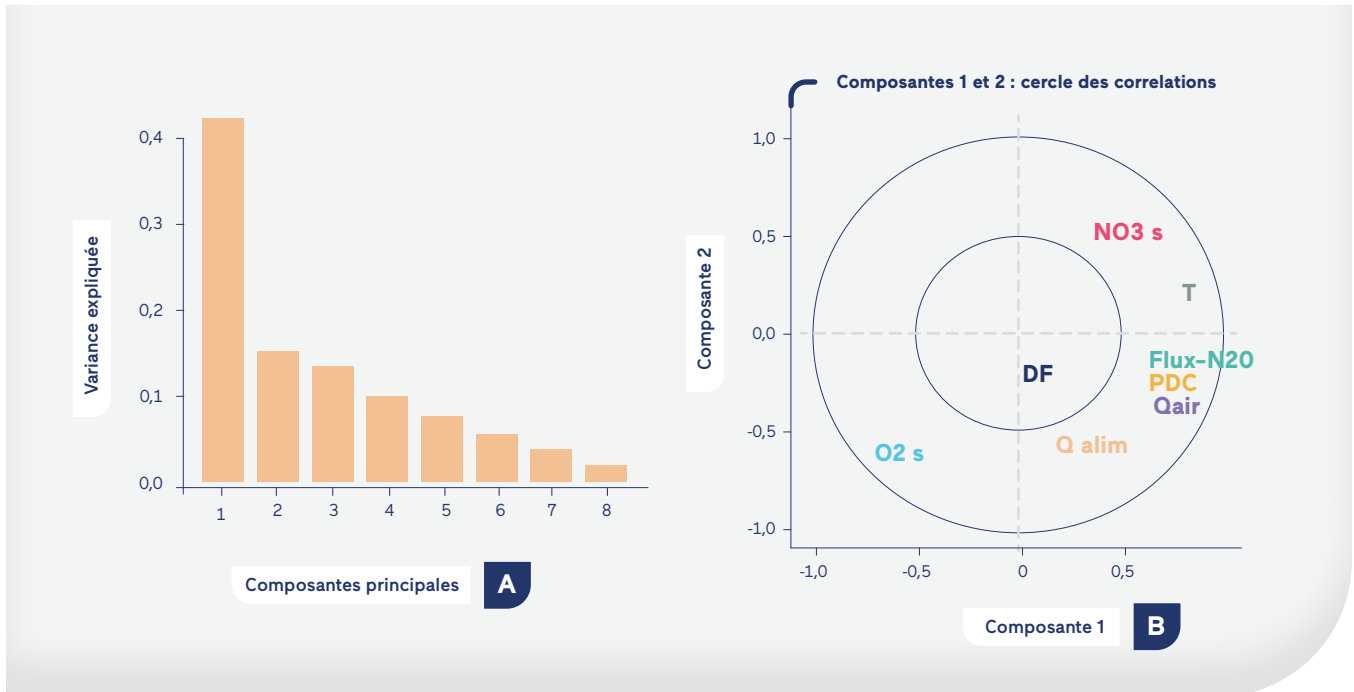


FIGURE 38

Résultats de l'ACP appliquée aux données dynamiques (moyenne 15 min). Proportion de variance expliquée par chaque axe factoriel (A) et cercle de corrélation projeté sur les différents plans factoriels (B)



Pour approfondir cette observation, l'analyse des émissions dynamiques du N₂O est proposée sur la FIGURE 38.

Les trois premières composantes totalisent 71% de la variance. Les variations des émissions, du débit d'air et de la température sont décrites selon la première composante, tandis que les variations du débit d'alimentation et de la concentration en oxygène dissous en sortie du biofiltre sont décrites selon la deuxième composante. Enfin, la durée de filtration est décrite selon la troisième composante.

Le flux émis est fortement (et positivement) corrélé à la perte de charge ainsi qu'au débit d'air. Il est également, mais dans une moindre mesure, corrélé positivement à la température et négativement à l'oxygène dissous en sortie du biofiltre. La projection selon la composante 1 sur le plan factoriel 1-3 (non illustrée ici) indique que ce flux est peu corrélé à la durée de filtration.

2.2.3. Déterminants des émissions

Les principales observations issues des résultats de l'analyse factorielle réalisée sur les données de Seine centre et Seine aval sont : 1) les émissions de N₂O sont multifactorielles et très dispersées selon les plans factoriels, et ce,

dans les deux usines, 2) aucun déterminant commun aux émissions de N₂O des deux usines n'a pu être identifié avec l'analyse réalisée en composantes principales.

Cette observation peut s'expliquer par une dépendance des émissions aux conditions opératoires propres de chaque usine. Rappelons que les biofiltres nitrifiants de Seine centre et Seine aval sont dimensionnés pour traiter des charges azotées sensiblement différentes. L'aération appliquée n'est pas de même intensité et n'est pas basée sur la même loi de commande. Enfin, on a également pu observer que les caractéristiques des eaux traitées étaient également sensiblement différentes.

Toutefois, les différences en matière de protocole de mesure, de nombre de variables et de quantité de données entre les campagnes (TABLEAU 10) peuvent aussi expliquer, en partie, les divergences observées. La prise en compte du flux de N₂O dissous, qui varie selon la température de l'eau et l'intensité de l'aération, permettrait certainement de mieux appréhender la dynamique de la production biologique du N₂O. En effet, les émissions gazeuses, bien que majoritaires, ne constituent qu'une partie du signal.

○ Conclusion

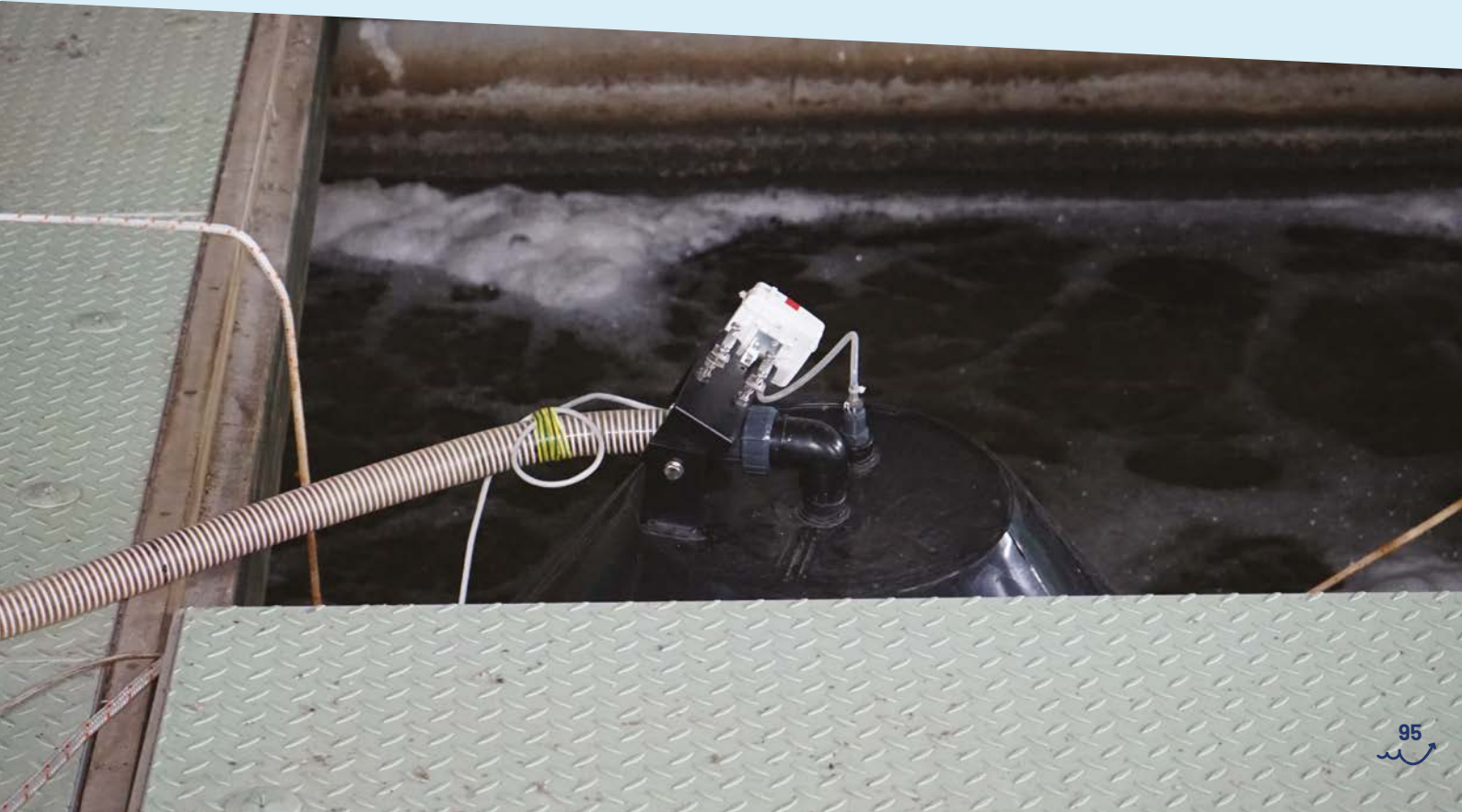
Les émissions de protoxyde d'azote des biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre présentent une très grande variabilité qui apparaît aussi bien à l'échelle de la journée qu'à l'échelle saisonnière. Elles représentent en moyenne 1,4 % (période estivale) et 2,3 % (période hivernale) de la charge en azote entrante à Seine aval et sont en moyenne de 1,3 % à Seine centre (sur une période d'environ 4 mois).

En outre, ces données ont permis d'analyser la dynamique des émissions en relation avec les conditions d'exploitation des biofiltres de chaque usine et d'alimenter un modèle de simulation numérique dans l'objectif de développer un outil opérationnel afin d'objectiver les choix d'exploitation selon différents critères.

Les travaux de caractérisation des émissions se poursuivent dans le cadre du programme de recherche Mocopée à travers le développement d'un dispositif automatisé de collecte et de mesure en ligne qui sera très prochainement déployé sur différents ouvrages de traitement des usines exploitées par le SIAAP.

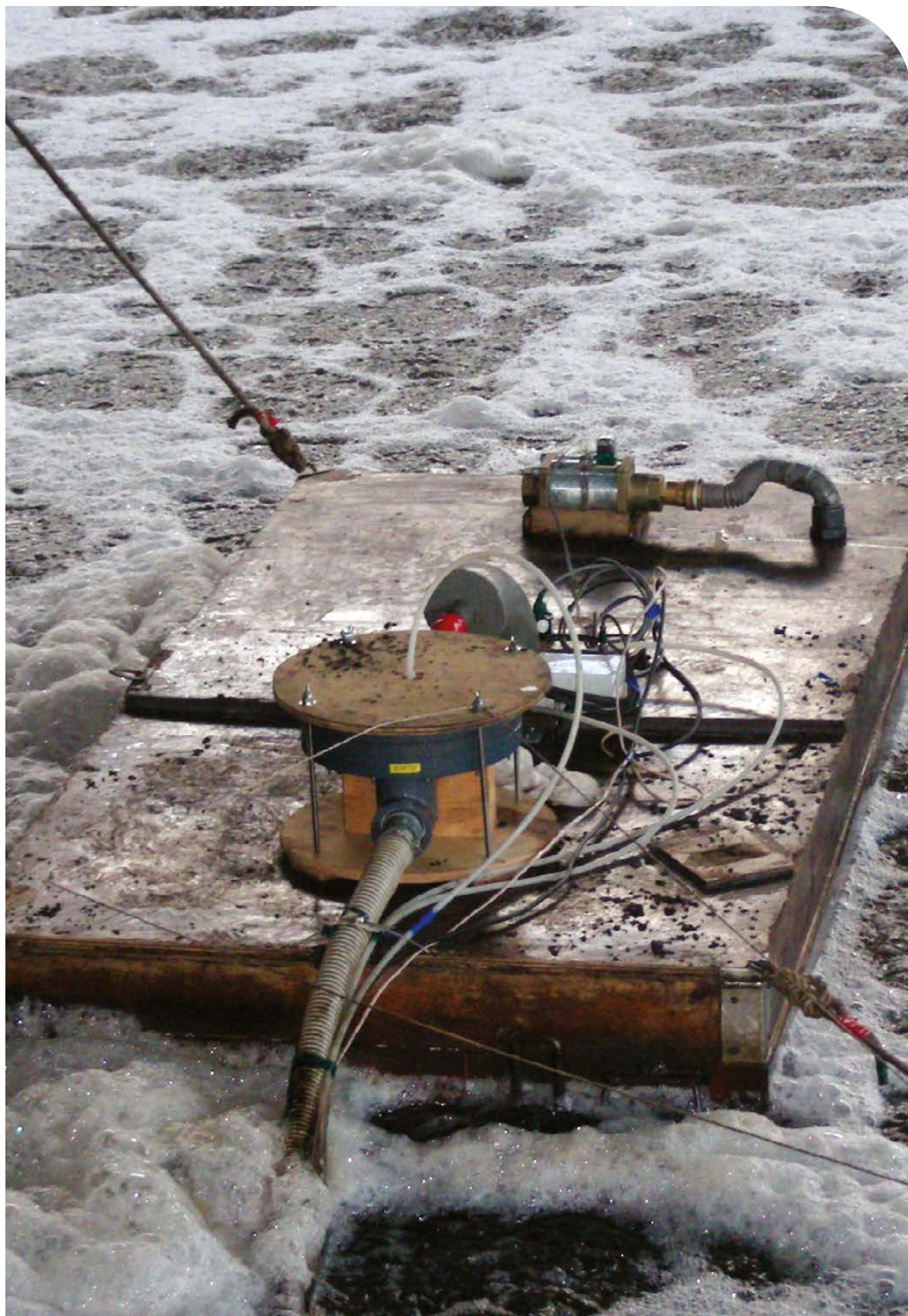
REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement des mesures réalisées à l'usine Seine centre dans le cadre du projet N_2O Track (ANR-15-CE04-0014). Ils remercient également les agents des usines d'épuration de Seine aval et Seine centre ainsi que la Direction Innovation du SIAAP pour leur assistance et appui technique à la réalisation des campagnes de mesure.



- Astee 2022 – Leviers d’action pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) des services d’eau et d’assainissement. Complément du guide méthodologique d’évaluation des émissions de GES pour les services d’eau et d’assainissement. Document produit par Groupe de travail Astee : « Bilan GES des services d’eau et d’assainissement ». <https://www.astee.org/publications/leviers-daction-pour-reduire-les-emissions-de-gaz-a-effet-de-serre-ges-des-services-deau-et-dassainissement/>
- Astee 2022 – Fiche méthodologique n°1 pour l’évaluation des émissions de N₂O lors du traitement biologique de l’azote en station de traitement des eaux usées. Document produit par le sous-groupe de travail Astee « Méthode de quantification des émissions de protoxyde d’azote ». <https://www.astee.org/publications/nouvelles-methodes-de-calcul-des-emissions-de-n2o/>
- DAELMAN M.R.J., VAN VOORTHUIZEN E.M., VAN DONGEN L., VOLCKE E.I.P., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2013). Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment – results from a long-term study. *Water Science and Technology* 67 (10), 2350-2355.
- MONTZKA S. A., DLUGOKENCKY E. J., Butler J. H. (2011). Non-CO2 greenhouse gases and climate change. *Nature* 476 (7358), 43-50.
- ROCHER V., PAFFONI C., GONCALVES A., LEGAIGNEUR V., DUTOT A., GOUSAILLES M. (2006). Le traitement des eaux usées par biofiltration : cas de la station Seine centre (SIAAP). *Techniques Sciences Méthodes* 10, 105-125.

- ➔ BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., GILLOT S. (2016). N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research* 102, 41-51.
- ➔ GONZALEZ VAZQUEZ B. (2021). Etude de la biofiltration en assainissement: Recherche des conditions optimales pour limiter le colmatage irréversible et les émissions de protoxyde d'azote. Manuscrit provisoire de thèse de doctorant à l'INSA Toulouse. <https://www.theses.fr/s258136>
- ➔ FILALI A., BOLLON J., FAYOLLE Y., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., GILLOT S. (2017). Nitrous oxide emissions from full-scale nitrifying and denitrifying BAF reactors. In: Proceedings of 10th IWA conference on Biofilm Reactors, Dublin, Ireland, 9-12 May 2017.
- ➔ PARRAVICINI V., FILALI A., DELRE A., GUTIERREZ O., DUAN H. (2021-11-15). Full-scale Quantification of N₂O and CH₄ Emissions from Urban Water Systems. In: Quantification and Modelling of Fugitive Greenhouse Gas Emissions from Urban Water Systems – IWA Scientific and Technical Report, Chapter 5. IWA.



CHAPITRE 7

Propriétés rhéologiques des boues urbaines

Marcos Oliveira^{1*}, Ana Chitanu², Albert Magnin², Laurent Jossic², Pascal Ginisty³, Vincent Rocher¹

¹ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France - *marcos.oliveira@siaap.fr

² Laboratoire Rhéologie et Procédés, Grenoble, France

³ Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives, Foulayronnes, France

RÉSUMÉ

Les filières de traitement des boues en usine d'épuration sont dimensionnées et exploitées à l'aide des paramètres physico-chimiques dont la mesure est simple. Ces paramètres permettent l'estimation des comportements comme l'écoulement, la séparation solide-liquide et le potentiel de valorisation des boues. Cependant cette approche est limitée et des mesures supplémentaires sont nécessaires afin d'affiner le dimensionnement et les choix d'exploitation. En ce qui concerne les propriétés d'écoulement, les mesures rhéologiques permettent d'appréhender les changements de viscosité en fonction des forces appliquées sur les boues d'épuration pour mieux estimer les pertes de charges dans les systèmes de transfert et les conditions de mélange. Ainsi, ce chapitre met en évidence les comportements rhéologiques des différents types de boues d'épuration. Les boues étudiées ont un comportement de type fluide à seuil d'écoulement rhéofluidifiant et certaines fois thixotrope, suivant, globalement, le modèle de Herschel-Bulkley. Malgré des teneurs en matières sèches similaires, elles présentent des caractéristiques différentes en fonction de leur origine (primaire, biologique et digérée). La sédimentation et la floculation sont plus marquées sur les boues primaires. L'épaississement par centrifugation induit une augmentation de la viscosité, sans changement de l'allure des courbes d'écoulement. A l'inverse, la digestion réduit les viscosités des boues primaires épaissies et impacte fortement son comportement. Ainsi, ces résultats suggèrent que les phénomènes observés sur les boues primaires peuvent être problématiques lors des régimes transitoires en exploitation et des indicateurs rhéologiques sont proposés pour les boues étudiées permettant d'affiner le dimensionnement des ouvrages.

Introduction

Chaque année, le SIAAP extrait des boues de ses filières de traitement d'eau environ 230 000 tonnes de matières sèches (TMS) (bilan annuel d'exploitation 2021). Ces boues sont pompées *via* des canalisations et des échangeurs de chaleur, elles sont stockées dans des bâches agitées avant de suivre des traitements de séparation solide-liquide, type flottation, centrifugation, séchage. Ces boues sont traitées par des procédés de stabilisation et hygiénisation (chaulage, digestion...) avant évacuation pour la valorisation agricole ou énergétique.

Ces procédés vont fortement impacter les propriétés rhéologiques des boues, entraînant des problématiques d'écoulement au long de la filière. Ainsi, le transport des boues est un enjeu technique fort pour les exploitants d'usine d'épuration. Il faut donc avoir un contrôle sur ces propriétés. Cependant, les grandeurs rhéologiques des boues varient selon leur origine, leur composition, leur structure ou leur histoire mécanique subie en amont. Les protocoles à appliquer ne sont donc pas forcément les mêmes pour les différents types de boues. Globalement, les boues d'usine d'épuration présentent un comportement de type dit de « fluide à seuil ». En effet, la boue s'écoule quand un certain niveau de contrainte est dépassé (le seuil d'écoulement) puis elle s'écoule au-delà de ce seuil avec une loi de viscosité dépendant du taux de cisaillement imposé. Le plus souvent, la viscosité chute avec le taux de cisaillement (rhéofluidification). La contrainte seuil est une mesure au repos des forces de cohésion ou d'agrégation qui lient les floccs entre eux et créent un réseau connecté de floccs. L'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement est une mesure de la résistance ou taux de cassure de la structure de la boue sous les forces de cisaillement imposées. Lié à la présence de seuil, les boues peuvent également être thixotropes. Schématiquement, la structure de la boue qui a été cisailée puis laissée au repos va se restructurer. La viscosité va augmenter et la boue va retrouver un seuil d'écoulement. D'autre part, si on soumet la boue à une contrainte suffisamment élevée, supérieure à la contrainte seuil, pour casser la structure formée au repos, la matière peut s'écouler et se déstructurer. Sa viscosité baisse avec la progression de la déstructuration. La thixotropie est un phénomène temporel qui dépend de l'histoire rhéologique de la boue et des contraintes qui lui sont appliquées. Ces caractéristiques doivent être prises en compte pour une caractérisation rhéologique précise.

Ces grandeurs rhéologiques sont par la suite intégrées dans les calculs de dimensionnement des filières. Il est donc essentiel de les mesurer précisément. Plus précisément, il est aujourd'hui nécessaire de connaître le comportement sous écoulement des boues en canalisation afin de déterminer les puissances de pompage adéquates. Globalement, la méthodologie utilisée pour l'estimation des pertes de charge en canalisation dues à la viscosité de la boue nécessite :

- de caractériser la loi de comportement de la boue,
- de calculer le régime d'écoulement,
- de calculer le facteur de friction pour ensuite calculer les pertes de charge.

Ainsi, ce chapitre vise à présenter la caractérisation rhéologique initiale des boues d'épuration développée par les actions du programme de recherche Mocopée lors de la phase II. Les différences des propriétés rhéologiques selon l'origine des boues (primaires, biologiques, non-épaissies, épaissies et digérées) ont été mises en évidence et des indicateurs rhéologiques ont été estimés. Enfin, les perspectives d'amélioration des pratiques sur la méthodologie de détermination des grandeurs rhéologiques des boues sont exposées.

1. Méthodologie

1.1. Échantillonnage

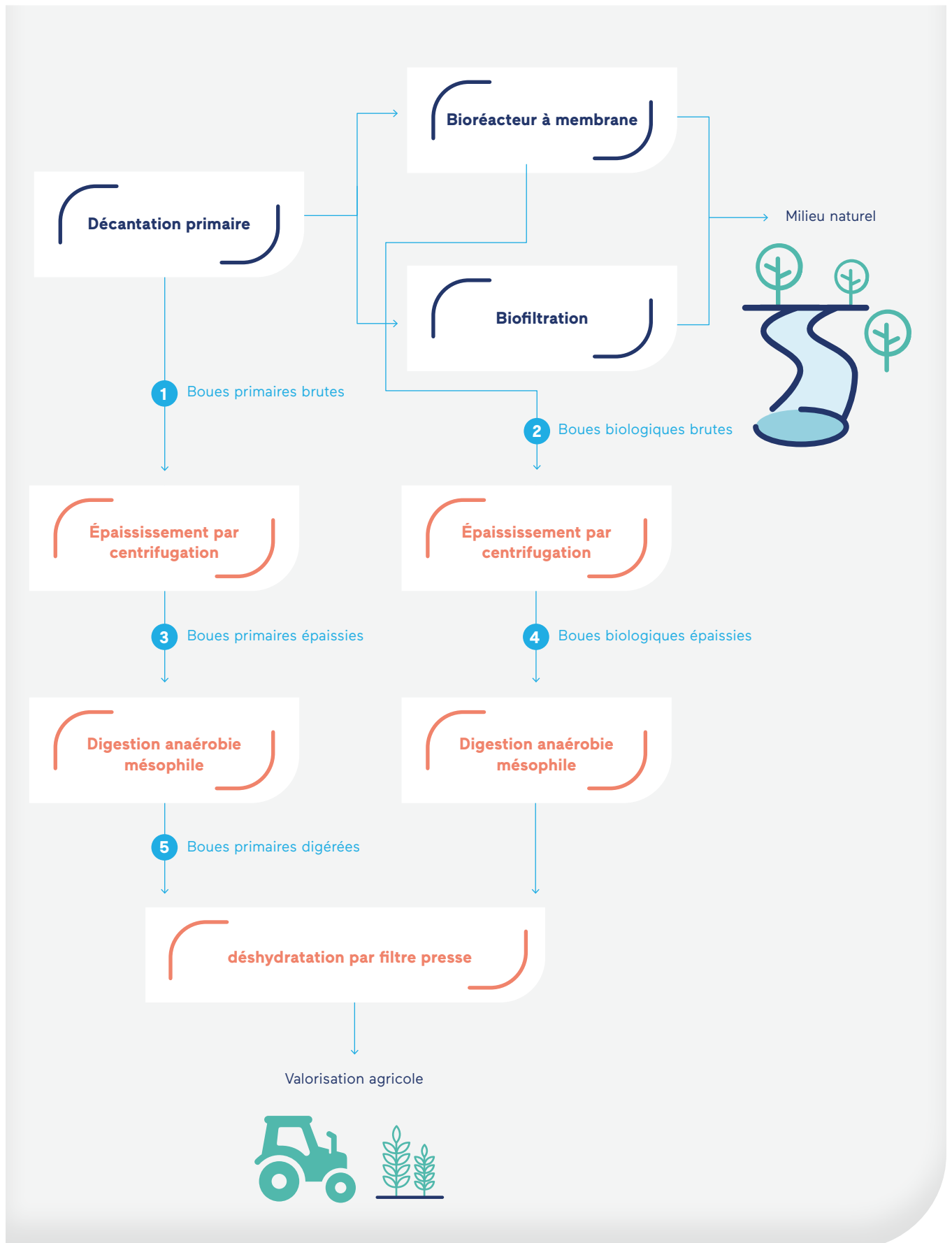
Différents échantillons ont été prélevés à l'usine de Seine aval (SAV). Cette usine a une capacité de traitement de 1 500 000 m³/j sur un site de 600 ha à Achères, Yvelines.

Écoulement
 Système flocculé
 Digestion
 Épaississement
 Centrifugation

MOTS CLÉS

FIGURE 39

Schéma des points de prélèvement des 5 échantillons de boues sur l'usine de Seine aval

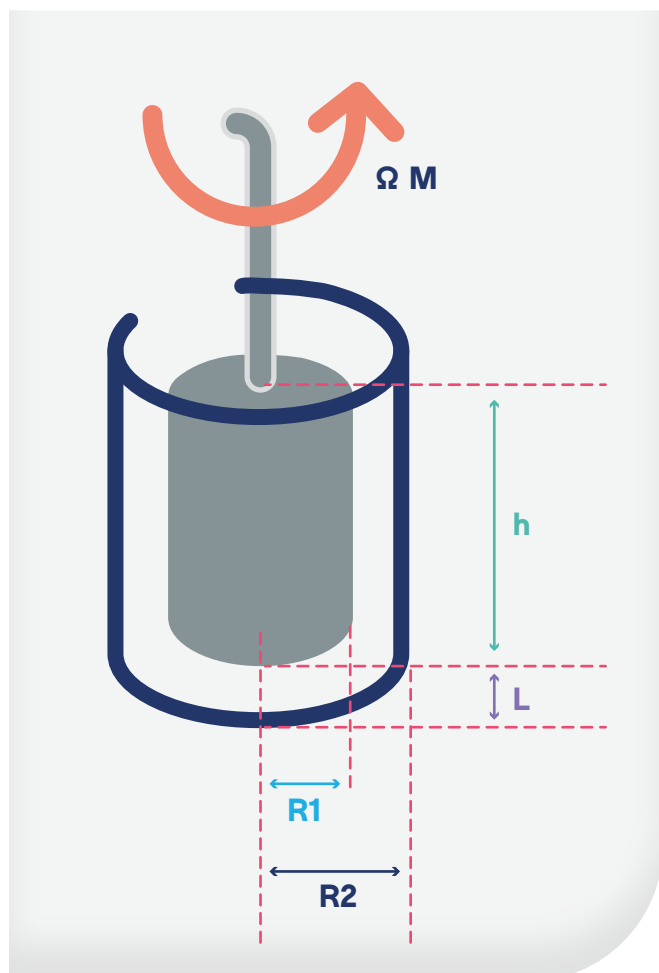


L'usine est équipée d'un prétraitement (dégrillage, dessablage et déshuilage), décantation primaire, suivi d'un traitement biologique sur biofiltres (80 % des volumes entrants) et bioréacteur à membranes (20 %). Les boues produites lors de la décantation et du traitement biologique sont épaissies par centrifugation avec ajout de flocculants, digérées et déshydratées par filtre presse. Ces procédés permettent une augmentation de la siccité des boues de 2 à 50 %. Un schéma simplifié de l'usine de SAV avec les points de prélèvement est présenté en **FIGURE 39**.

Pour l'étude, 5 types de boues de l'usine de Seine aval (SAV) du SIAAP ont été prélevés et analysés : (1) boues primaires brutes issues de la décantation statique, (2) boues biologiques brutes, (3) boues primaires épaissies par centrifugation en entrée de digestion anaérobie mésophile, (4) boues biologiques épaissies par centrifugation, (5) boues primaires digérées en sortie de la digestion. Au total, 93 prélèvements ont été réalisés entre avril 2018 et mars 2019.

FIGURE 40

Schéma d'une géométrie de Couette



1.2. Méthodes analytiques

Suite à chaque prélèvement, la teneur en matière sèche (MS) des boues a été déterminée par la norme NF-EN-12880.

1.3. Méthode de caractérisation des propriétés rhéologiques

L'objectif premier est donc d'identifier la loi de comportement de la boue reliant la contrainte de cisaillement aux taux de cisaillement. Celle-ci sera utilisée pour le dimensionnement des installations ou dans les codes de calculs. Pour identifier les paramètres de cette loi, il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques rhéométriques dans lesquelles la boue est mise dans un état de contrainte de cisaillement et de taux cisaillement connus et contrôlés.

Pour les boues suffisamment fluides, Mori *et al.* (2008) ont montré, en comparant différentes cellules de mesure rhéométrique sur les mêmes échantillons de boues, que les cylindres coaxiaux (ou géométrie de Couette) sont les plus adaptés.

Comme illustré sur la **FIGURE 40**, il s'agit de deux cylindres coaxiaux caractérisés par le rayon intérieur $R1$, le rayon extérieur $R2$, et la hauteur h du cylindre intérieur mis en contact avec le fluide (Macosko, 1996).

La contrainte de cisaillement τ en Pa s'exprime à partir du couple M .

$$\tau = \frac{M}{2\pi h R1^2} \quad \text{Équation 1}$$

Dans l'hypothèse où le rapport de l'entrefer ($R2-R1$) sur le rayon intérieur R est faible, le profil de vitesse est linéaire et donc le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant. Le taux de cisaillement en s^{-1} s'exprime comme suit à partir de la vitesse de rotation angulaire Ω

$$\dot{\gamma}(R1) \approx \dot{\gamma}(R2) \quad \text{Équation 2}$$

$$\dot{\gamma}(R1) = \frac{\Omega \cdot R1}{R2-R1} \quad \text{Équation 3}$$

La viscosité exprimée en Pa.s, caractérise la résistance de l'échantillon à l'écoulement. Elle est obtenue en divisant la contrainte de cisaillement (**équation 1**) par le taux de cisaillement (**équation 3**).

Les cylindres coaxiaux sont les plus fréquemment utilisés pour la mesure de la rhéologie des boues car ils présentent de nombreux avantages (Eshtiaghi *et al.*, 2013 ; Seyssiecq *et al.*, 2003). Les effets de bords et les risques d'éjection sont limités même aux grandes valeurs de taux de cisaillement. Typiquement, la gamme de taux de cisaillement s'étend de 0 à plusieurs centaines de s^{-1} .

Néanmoins, la caractérisation des boues considérées ici est délicate. Des précautions doivent être prises pour obtenir des mesures correctes. En effet, il s'agit de mesurer les propriétés rhéologiques de volume d'une boue homogène et la mesure doit être indépendante de la géométrie de mesure. Pour cela :

- Un compromis doit être trouvé car l'entrefer doit toujours être plus grand que la plus large particule contenue dans l'échantillon mais il doit également être minimal pour maximiser la précision des mesures et retarder l'apparition de tourbillons de Taylor (Seyssiecq *et al.*, 2003). Ces tourbillons sont des instabilités hydrodynamiques qui apparaissent lorsque les forces centrifuges deviennent trop fortes. A entrefer fixé, ce phénomène limite les vitesses angulaires que l'on peut imposer et les faibles niveaux de viscosité mesurable. Dans la pratique, il est nécessaire de rester en dessous du nombre de Taylor critique. Typiquement sur les **FIGURES 41** et **42**, on verrait au-delà de $100 s^{-1}$ croître la viscosité apparente avec le taux de cisaillement apparent (données non présentées).
- Pour les fluides à seuil, une deuxième précaution bien connue doit être prise. Des surfaces de cylindres suffisamment rugueuses doivent être utilisées pour éviter le glissement de la boue aux parois des cylindres. En effet, afin de vraiment mesurer les propriétés en volume de la boue, le fluide au paroi doit avoir la même vitesse que la paroi. Typiquement la taille moyenne des rugosités doit avoir la taille des floccs, quelques centaines de micromètres.
- La sédimentation de la boue doit être limitée entre les cylindres pour mesurer les propriétés rhéologiques d'une boue homogène. Ce phénomène de sédimentation est particulièrement accentué pour les boues avec les plus faibles teneurs en matière sèche. Son contrôle et l'évaluation de son impact sur les mesures sont délicates car indirectes. Dans la pratique, on essaie de faire les mesures sur une échelle de temps suffisamment courte par rapport à l'échelle de temps de la sédimentation et de

faire la mesure à des taux de cisaillement qui permettent la mise en suspension de la matière sous l'effet des forces hydrodynamiques.

Les propriétés rhéologiques des 5 boues prélevées ont été caractérisées par le rhéomètre Thermo HAAKE MARS 40 avec une géométrie cylindrique rugueuse (CC38) disponible au Laboratoire du SIAAP et au Laboratoire Rhéologie et Procédés. Le bloc de contrôle de température thermo HAAKE SC 150 a été utilisé pour garantir que la boue soit toujours à $20^{\circ}C \pm 0,3^{\circ}C$.

Chaque caractérisation était composée de 3 étapes :

- Homogénéisation du prélèvement et remplissage de l'entrefer avec un échantillon représentatif ;
- Mise en température de l'échantillon pendant 2 min avec un cisaillement à $0,01 s^{-1}$;
- Réalisation de la courbe à cisaillement croissant avec 32 points repartis de façon logarithmique entre $0,01 s^{-1}$ et $1000 s^{-1}$ en cisaillement. Cette courbe est effectuée par paliers. Pour chaque point, la mesure est réalisée après stabilisation de la valeur de contrainte mesurée avant de passer au point suivant avec une durée maximum de 300 s par point ;
- Réalisation de la courbe d'écoulement à cisaillement décroissant avec les conditions citées précédemment ;
- Tracé de la courbe d'écoulement en palier croissant et décroissant pour chaque type de boue et calage des paramètres rhéologiques.

Nous verrons plus loin que les mesures rhéologiques peuvent être représentées par la loi puissance ou le modèle d'Herschel-Bulkley ci-dessous (Macosko, 1996):

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Équation 4}$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{si } \tau > \tau_0 \quad \text{Équation 5}$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{si } \tau < \tau_0$$

ou τ est la contrainte de cisaillement en Pa, τ_0 est la contrainte seuil en Pa, K est la consistance en $Pa \cdot s^n$, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement en s^{-1} et n est l'indice d'écoulement.

La viscosité η s'obtient par :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Équation 6}$$

Lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ tend vers 0 la contrainte tend vers un niveau constant, le seuil d'écoulement, et la viscosité tend vers l'infini avec une pente -1. Quand le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ tend vers les grandes valeurs, la contrainte de cisaillement tend vers une loi puissance (équation 4) et la viscosité décroît en $\dot{\gamma}^{n-1}$ (n est pris inférieur à 1).

2. Résultats

2.1. Caractérisation physico-chimique des boues

Les analyses de la teneur en matière sèche (TABLEAU 12) ont confirmé l'effet de l'épaississement des boues épaissies primaires ou biologique (3) et (4) par rapport aux boues brutes primaires (1) et biologiques (2) dans un facteur 2 à 4,5 fois. Les boues en sortie de digestion (5) ont une teneur en MS qui représente 50 % de celle des boues épaissies en entrée (3) grâce à la conversion de matière organique en biogaz. De plus, les boues primaires (1) présentent une variabilité plus importante que les boues biologiques (2), car ces boues sont plus impactées par les changements de volume d'entrants en temps sec et pluvieux. Ces caractéristiques vont avoir un impact sur les propriétés d'écoulement de ces boues qui sont déterminées par la suite.

TABLEAU 12

Teneur en matières sèches des échantillons de boues prélevés sur l'usine de Seine aval

Echantillon	MS ± Ecart-type (%)	Nombre de prélèvement
(1) Boues primaires brutes	1,59 ± 1,04	12
(2) Boues biologiques brutes	1,23 ± 0,15	12
(3) Boues primaires épaissies	3,20 ± 1,37	33
(4) Boues biologiques épaissies	5,47 ± 0,68	29
(5) Boues primaires digérées	1,63 ± 0,26	7

2.2. Les propriétés rhéologiques des boues d'épuration et les effets des procédés

Les courbes d'écoulement seront présentées contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et dans son équivalent viscosité en fonction du taux de cisaillement.

2.2.1. Comparaison des boues brutes et épaissies d'origines primaire et biologique

Les courbes d'écoulement des deux boues brutes et épaissies, d'origine primaire et biologique, sont présentées sur la FIGURE 41. Globalement, les courbes en contrainte montrent un niveau de contrainte constant lorsque le taux de cisaillement tend vers zéro qui est une mesure du seuil d'écoulement. Lorsque le taux de cisaillement augmente et donc la contribution visqueuse, la contrainte augmente avec le taux de cisaillement.

Plus finement, concernant le comportement des boues brutes, la boue primaire a un comportement particulier aux faibles cisaillements ($< 40 \text{ s}^{-1}$) avec la contrainte qui forme une « bosse ». On peut y voir une compétition entre la restructuration (donc une augmentation de la contrainte) du réseau de floccs sous notamment les forces browniennes quand les forces de cisaillement sont faibles. Lorsque le taux de cisaillement augmente, les forces de cisaillement sont plus fortes que les forces browniennes, le réseau se casse et on enregistre alors une baisse de la contrainte. Pour les taux de cisaillement plus élevés, les forces de cisaillement deviennent prépondérantes, la viscosité augmente avec le taux de cisaillement. La boue biologique a un comportement plus classique de type Herschel-Bulkley (équation 5) mais avec un seuil d'écoulement le moins élevé. De plus, les contraintes de cisaillement des boues primaires sont supérieures aux boues biologiques sur l'ensemble de la plage de cisaillement. Aux faibles cisaillements, plus d'une décade d'écart est observée entre ces deux boues en viscosité, cet écart se réduit aux plus forts cisaillements. Cet écart peut paraître surprenant en considérant les niveaux de MS proches de ces 2 types de boues, $1,59 \pm 1,04 \%$ et $1,21 \pm 0,09 \%$ pour les boues primaire et biologique, respectivement. Cela suggère que la teneur en MS n'est pas le seul paramètre impactant la viscosité d'une boue mais également sa composition notamment en polymère, comme cela a été montré dans la littérature (Hong et al., 2018; Thiene, 2018). Les courbes construites en cisaillement croissant et décroissant (FIGURE 41A ET 41B),

FIGURE 41

Courbes d'écoulement obtenues pour les boues primaires et biologiques brutes et épaissies



les boues biologiques brutes présentent les mêmes niveaux de contraintes alors que les boues primaires brutes présentent une réduction des contraintes mettant ainsi en évidence le caractère thixotrope de ces boues.

Concernant les boues épaissies, les boues primaires présentent également une courbe d'écoulement relativement fluctuante en cisaillement croissant, qui peut être liée aux phénomènes de structuration/déstructuration des floccs et peut être sédimentation. La courbe retour présente un comportement plus uniforme suite à l'application des taux de cisaillement élevés qui a homogénéisé la taille et la distribution des floccs. Les niveaux de contrainte sont moins élevés en cisaillement décroissant confirmant un caractère thixotrope.

Les boues biologiques épaissies présentent globalement également un comportement de fluide à seuil. Elles présentent une bosse sur la courbe en cisaillement croissant liée probablement aux mêmes mécanismes décrits précédemment., qui ne se reproduit pas lors des paliers décroissants.

Globalement les deux types de boues épaissies présentent des viscosités peu éloignées à faibles taux de cisaillement (< 1 s⁻¹), avec une diminution plus importante pour les boues primaires épaissies aux forts taux de cisaillement. Cela met en évidence pour ces boues une sensibilité accrue des forces d'adhésion dans les floccs au cisaillement. Ces mesures confirment que la centrifugation a plus un effet sur les niveaux de contraintes en les renforçant que sur le comportement qui reste celui d'un fluide à seuil.

2.2.2. Focus sur l'impact de la digestion anaérobie mésophile de SAV

La FIGURE 42 permet de comparer les courbes obtenues pour les boues en entrée (primaire épaissie) et sortie de digestion pour évaluer l'impact de la digestion anaérobie mésophile sur les propriétés rhéologiques de ces boues.

Deux phénomènes notables peuvent être observés avec la digestion. Tout d'abord, la digestion entraîne une forte réduction

tion de la viscosité de la boue. Par exemple, la viscosité à 100 s^{-1} mesurée sur la courbe à cisaillement croissant (FIGURE 42C) diminue de près d'une décade et de près de deux décades à un taux de cisaillement de $0,01 \text{ s}^{-1}$. Les seuils d'écoulement sont réduits d'environ également 2 décades. Ensuite, la boue digérée ne présente pas de comportement fluctuant lié à la compétition floculation/défloculation (structuration/déstructuration). Cela pourrait témoigner de l'hydrolyse des macromolécules de polymères impliquées dans la structuration des floccs. Par ailleurs, la réduction de viscosité de la boue n'est pas uniforme sur l'ensemble de la gamme de cisaillement, avec une diminution plus forte aux faibles cisaillements, notamment sur la courbe à cisaillement croissant.

2.3. Synthèse des indicateurs rhéologiques

A partir de ces courbes, les paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley de chaque boue ont été estimés et sont présentés dans le TABLEAU 13. Selon Collivignarelli et al. (2021), la détermination précise des propriétés rhéologiques des boues est fondamentale pour estimer précisément les pertes de charges et avoir un bon dimensionnement des systèmes de pompage dans les conduites.

Les boues primaires ont présenté un comportement plus variable, un seuil d'écoulement et des viscosités plus élevées que les boues biologiques. La loi de puissance (équation 4) peut être utilisée pour décrire le comportement des boues

FIGURE 42

Courbes d'écoulement obtenues pour les boues en entrée de digestion (primaires épaissies) et en sortie de digestion mésophile



primaires brutes (1) et épaissies (3), alors que le modèle de Herchel-Bulkley (équation 5) introduit la notion de seuil d'écoulement aux boues biologiques brutes (2) et épaissies (4) et aux boues digérées (5).

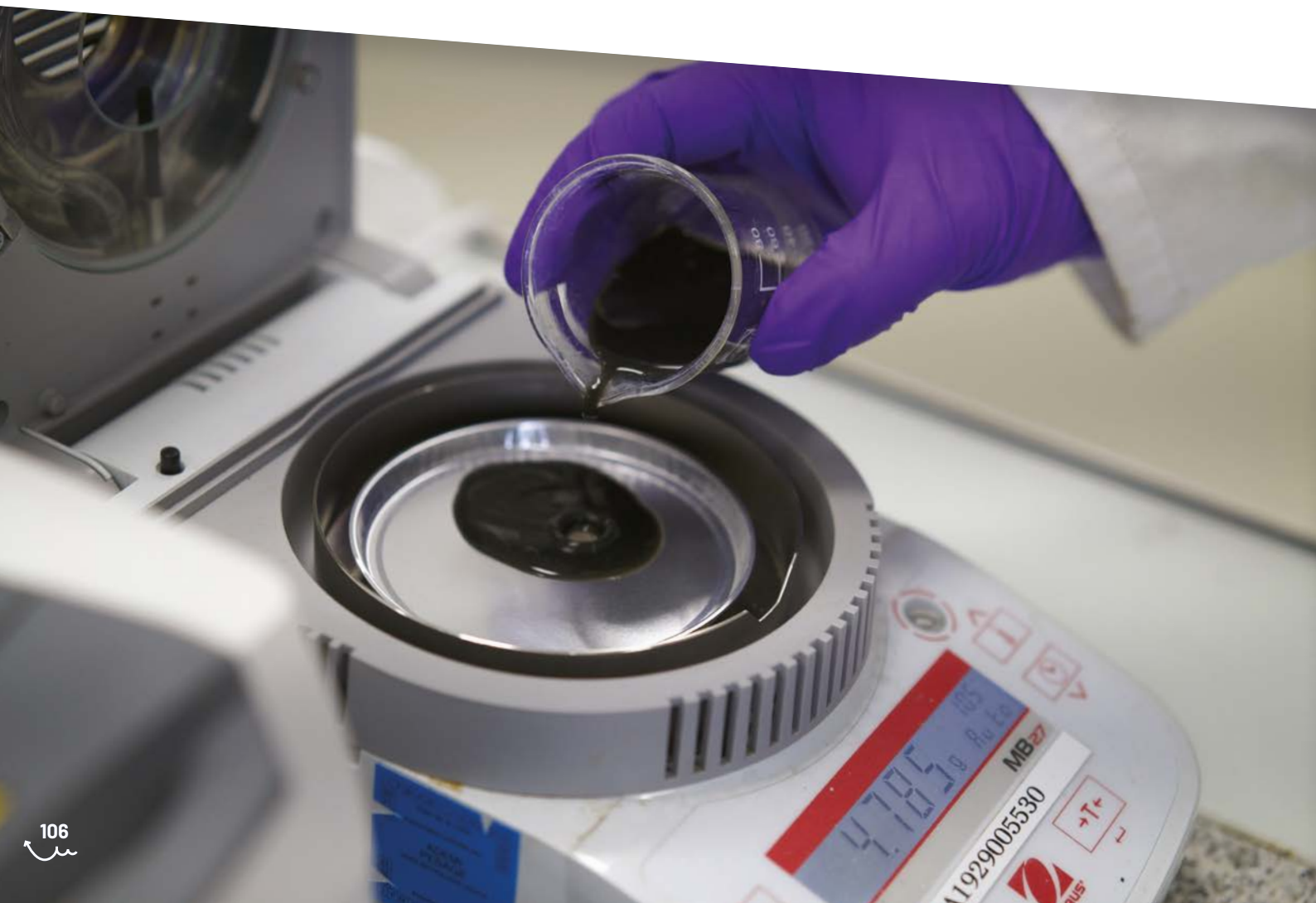
Avec les procédés d'épaississement, les deux types des boues présentent des seuils d'écoulement, dans le cas des

boues biologiques avec une augmentation de 35x. Cela induirait des augmentations de perte de charge dans les systèmes de transport. Suite à la digestion anaérobie, les boues digérées présentent des indicateurs proches des boues primaires brutes, mais contrairement à celles-ci, la courbe d'écoulement des boues digérées suit le modèle de Herschel-Bulkley.

TABLEAU 13

Synthèse des indicateurs rhéologiques des boues étudiées

Nature des boues	Viscosité à 100 s ⁻¹ (Pa.s)	Seuil d'écoulement (Pa)	Consistance (Pa.sn)	Indice d'écoulement
(1) Primaire	0,015	0,0	0,88	0
(2) Biologique	0,01	0,13	0,066	0,540
(3) Primaire épaissie	0,047	0,0	7,30	0
(4) Biologique épaissie	0,313	4,58	6,50	0,259
(5) Primaire digérée	0,006	0,08	0,008	0,953



○ Conclusion

Cette étude a permis la réalisation d'une cartographie des propriétés rhéologiques des boues liquides de l'usine d'épuration. Celle-ci a été réalisée par la mise en place d'un suivi de près de 1 an à l'aide d'un rhéomètre en réalisant des courbes d'écoulement par palier à cisaillement croissant et décroissant. Ce suivi a été appliqué à différents types de boues, permettant d'étudier la variabilité des propriétés des boues primaires et biologiques, ainsi que l'effet de l'épaississement et de la digestion anaérobie.

En ce qui concerne le suivi des différents types de boues, les caractéristiques d'écoulement des boues primaires brutes et épaissies présentent une évolution spécifique dans les mesures à taux de cisaillement croissants, probablement liée à des phénomènes de sédimentation et de compétition déstructuration/ structuration des floccs sur les faibles taux de cisaillement qui peuvent provoquer une hétérogénéité d'écoulement et ultérieurement le colmatage dans les conduites.

De plus, la thixotropie de ce type de boues a été mise en évidence, avec les différences des courbes à cisaillement croissant et décroissant. Cette thixotropie pourrait entraîner des difficultés d'écoulement lors des périodes transitoires en exploitation, comme les arrêts et redémarrages.

La digestion permet l'hydrolyse des macromolécules qui peuvent être à l'origine des phénomènes de sédimentation et de floculation. La courbe d'écoulement pour les échantillons en sortie de digestion le confirme avec un comportement type Herschel-Bulkley et des gammes de contraintes de 1 à 2 décades inférieures à celles de la boue primaire épaissie en entrée de digestion. Ces fluides sont plus simples à mettre en circulation dans la filière de traitement jusqu'aux procédés habituels de déshydratation.

Les boues biologiques brutes ont présenté un seuil d'écoulement et des viscosités bien inférieures aux boues primaires brutes et des courbes d'écoulement caractéristiques du modèle Herschel-Bulkley. De plus, les phénomènes de sédimentation, floculation et thixotropie semblent impacter la mesure en moindre intensité par rapport aux boues primaires. L'épaississement a augmenté les viscosités à des niveaux comparables aux boues primaires épaissies sans modifier le modèle d'écoulement. Enfin, si les variations de teneur en MS semblent expliquer une partie de la variabilité observée, il est clair que d'autres paramètres de composition de la matière jouent un rôle et notamment les polymères présents dans la boue.

Ainsi, ces résultats sont des premiers éléments qui ont permis d'orienter les choix R&D sur la rhéologie des boues. Ce travail se poursuivra dans la phase III de Mocopée afin de définir des protocoles de préparation d'échantillon permettant des mesures rhéologiques répétables, tenant compte des phénomènes de sédimentation, floculation et thixotropie. Par exemple, des cellules de mesures rendues transparentes pourront permettre d'évaluer la présence de sédimentation et l'homogénéité de la boue. De plus, l'impact de la composition de la boue, au-delà de la teneur en MS, et les mécanismes internes de structuration/déstructuration des agglomérats dans les boues qui conduisent à ces variations de comportement seront étudiés. Enfin les implications des propriétés rhéologiques sur le dimensionnement des systèmes de transport en usine d'épuration seront appréhendées plus précisément.



- COLLIVIGNARELLI M.C., CARNEVALE MIINO M., BELLAZZI S., CACCAMO F.M., DURANTE A., ABBÀ A. (2022). Review of rheological behaviour of sewage sludge and its importance in the management of wastewater treatment plants. *Water Practice & Technology* 17 (1), 483.
- FÜREDER K., SVARDAL K., KRAMPE J., KROISS H. (2017). Rheology and friction loss of raw and digested sewage sludge with high TSS concentrations: a case study. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* (1), 276-286.
- HONG E., YENENEH A.M., SEN T.K., ANG H.M., KAYAALP A. (2018). A comprehensive review on rheological studies of sludge from various sections of municipal wastewater treatment plants for enhancement of process performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 25719-30.
- MACOSKO C. (1996). *Rheology : principles, measurement and applications*, Editor : Wiley-VCH.
- MORI M., ISAAC J., SEYSSIECQ I., ROCHE N. (2008). Effect of measuring geometries and of exocellular polymeric substances on the rheological behaviour of sewage sludge. *Chemical Engineering Research and Design* 86 (6), 554-559.
- SEYSSIECQ I., FERRASSE J.H., ROCHE N. (2003). State-of-the-art: rheological characterisation of wastewater treatment sludge. *Biochemical Engineering Journal* 16 (1), 41-56.

- ➔ ESHTIAGHI N., MARKIS F., YAP S.D., BAUDEZ J.C., SLATTER P. (2013). Rheological characterisation of municipal sludge: A review. *Water Research* 47 (15), 5493-5510.
- ➔ THIENE O. (2018). *Rhéologie des boues résiduaires : rôle de la thixotropie et de la composition sur les propriétés liquides et solides*. Thèse. Université Clermont-Auvergne.
- ➔ CHARLES A., RIBEIRO T., OLIVEIRA M., AZIMI S., ROCHER V., BAUDEZ J.C., BAHRANI A.S. (2023). Mieux comprendre l'écoulement des boues digérées : Rôle de la viscosité et de la température. *Techniques Sciences Méthodes*.





Liste des figures

- **22** — **FIGURE 1** : Photo de la sonde Fluocopée® composée d'un capteur immergé (A) et d'un rack de surface (B)
- **23** — **FIGURE 2** : Schéma d'illustration des composants de la sonde Fluocopée® composée d'une partie immergée (A) et d'un rack de surface (B)
- **25** — **FIGURE 3** : Courbes de calibration pour la tyrosine (275/300 nm), le tryptophane (275/375 nm) et les acides humiques (365/436 nm) obtenues pour la sonde Fluocopée®
- **26** — **FIGURE 4** : Comparaison des mesures de composés fluorescents en équivalent Tyrosine (A) Tryptophane (B) et Acides Humiques (C) obtenues avec la sonde et le spectrofluorimètre de paillasse (Jasco FP8300) pour des mesures réalisées dans différents mélanges d'eau de Seine (Choisy) et d'eau de rejet de l'usine Seine centre
- **27** — **FIGURE 5** : Installation de la sonde Fluocopée® dans l'usine Seine aval entre l'étape de la décantation primaire et du traitement biologique
- **29** — **FIGURE 6** : Valeurs prédites de DBO5 soluble (A) et DCO soluble (B) vs valeurs mesurées par les méthodes normées pour le modèle PLS à 3 composantes
- **29** — **FIGURE 7** : Valeurs prédites de DBO5 totale (A) et DCO totale (B) comparées aux valeurs mesurées pour le modèle PLS à 5 composantes
- **35** — **FIGURE 8** : Caractérisation des boues épaissies et des centrats prélevés à l'issue de l'étape de centrifugation
- **37** — **FIGURE 9** : Spectre de fluorescence des 6 composantes identifiées en utilisant PARAFAC dans les échantillons de centrats de boue des usines du SIAAP (n= 72)
- **40** — **FIGURE 10** : Représentation des valeurs de BMP par type de boues sous forme de boîte à moustaches
- **41** — **FIGURE 11** : Valeurs prédites du BMP vs valeurs mesurées pour le modèle calibré avec des spectres prétraités SNV Dt (15,2,1)
- **42** — **FIGURE 12** : Valeurs prédites du BMP vs valeurs mesurées (AMPTS) pour le modèle PLS à 7 composantes calibré avec les variables quantitatives et qualitatives
- **50** — **FIGURE 13** : Dispositif expérimental de co-digestion en voie sèche en pilote
- **51** — **FIGURE 14** : Production de méthane au cours de la digestion anaérobie en pilotes voie sèche de 60 L (A) avec fumier seul ou (B) avec ordures ménagères
- **52** — **FIGURE 15** : Analyse en Composantes Principales (ACP) des différents échantillons, basée sur la composition des communautés microbiennes au niveau de la famille pour les archées et les bactéries
- **53** — **FIGURE 16** : Abondance relative des taxons en fonction des proportions de substrats uniquement en pilote en voie sèche et en co-digestion : bactéries (classes)(A), Archées (genres)(B) et au cours du temps

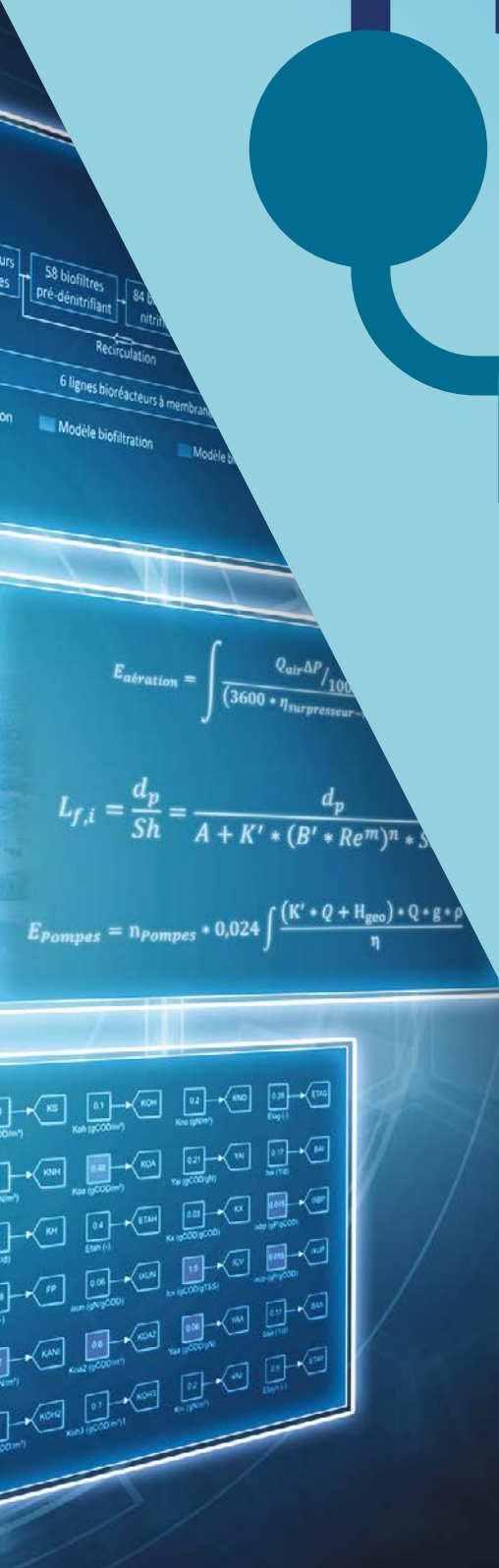
- **55** ——— **FIGURE 17** : Deux expériences complémentaires réalisées en pilote AMPTS pour étudier l'effet de l'acide propionique sur la digestion anaérobie : une cinétique (A), une expérience séparant l'effet d'acidification de celui du propionate (B)
- **56** ——— **FIGURE 18** : Production cumulée de méthane au cours du temps (A) avec ajouts d'acide propionique pour l'expérience 1 et en fonction de différents ajouts (B) pour l'expérience 2. 0 mg/L Hpro correspond au contrôle positif
- **56** ——— **FIGURE 19** : Proportions des genres archéens les plus abondants parmi les séquences des communautés microbiennes de digesteurs lors de la cinétique (A), l'expérimentation sur l'effet acidification ou propionate (B) (deux réplicats ont été analysés pour chaque pas de temps pour la cinétique)
- **62** ——— **FIGURE 20** : Localisation des usines d'épuration considérées dans l'étude
- **67** ——— **FIGURE 21** : Abattement moyen de SARS-CoV-2 (n=3)(A) et MES, DBO5 et azote total (n=14)(B) pour la première période de campagne d'échantillonnage entre le 14 et le 28 avril 2021, de la filière eau
- **68** ——— **FIGURE 22** : Persistance de SARS-CoV-2 et du témoin CovB dans des boues urbaines fraîches enrichies, à 4 °C (55 jours) et température ambiante (12 jours)
- **69** ——— **FIGURE 23** : Persistance de SARS-CoV-2 à 4 °C et température ambiante, dans des bouteilles ouvertes (17 jours) ou fermées (25 jours), dans des boues urbaines fraîches non-enrichies (Boue_Oct)
- **70** ——— **FIGURE 24** : Dynamique des niveaux d'ARN de SARS-CoV-2 (A) et du témoin CovB (B), durant la digestion anaérobie thermophile de boues urbaines (Boue_Déc) enrichies ou non-enrichies
- **76** ——— **FIGURE 25** : Photographies des têtards utilisés comme bioindicateurs
- **77** ——— **FIGURE 26** : Principe de fonctionnement de la FrogBox®
- **78** ——— **FIGURE 27** : Image acquise (A), zone détectée par traitement d'image (B)
- **79** ——— **FIGURE 28** : Localisation des usines d'épuration et des déversoirs d'orage du SIAAP
- **80** ——— **FIGURE 29** : Installation de la FrogBox® dans le hall d'essais du SIAAP
- **82** ——— **FIGURE 30** : Variations de fluorescence obtenues lors des campagnes d'analyse de l'eau nitrifiée en 2020 (A) et 2021 (B)
- **82** ——— **FIGURE 31** : Variations de fluorescence obtenues lors des campagnes d'analyse de l'eau de la Seine en 2020 (A) et 2021 (B)
- **83** ——— **FIGURE 32** : Suivi des paramètres NH_4^+ , COD et de la fluorescence en semaines 7, 11, 22 et 24 (année 2021)
- **88** ——— **FIGURE 33** : Collecteur flottant de prélèvement des gaz au-dessus d'un biofiltre nitrifiant de l'usine Seine aval (A) et laboratoire de terrain permettant l'analyse du protoxyde d'azote (B)

Liste des figures (suite)

- **91** — **FIGURE 34** : Dynamique du facteur d'émission, exprimé en pourcentage de la charge ammoniacale traitée, lors des deux campagnes de mesure à Seine aval (moyennes 10 min)
- **91** — **FIGURE 35** : Résultats de l'ACP appliquée aux données dynamiques (moyenne 1 minute). Proportion de variance expliquée par chaque axe factoriel (A) et cercles de corrélation projetés sur les différents plans factoriels (B)
- **92** — **FIGURE 36** : Distribution des caractéristiques moyennes journalières de l'eau en entrée (A) et en sortie (B) des biofiltres nitrifiants de Seine centre et de leurs paramètres de fonctionnement (C)
- **93** — **FIGURE 37** : Évolution temporelle des facteurs d'émission journaliers du N_2O et de la charge ammoniacale appliquée à Seine centre
- **94** — **FIGURE 38** : Résultats de l'ACP appliquée aux données dynamiques (moyenne 15 min). Proportion de variance expliquée par chaque axe factoriel (A) et cercle de corrélation projeté sur les différents plans factoriels (B)
- **100** — **FIGURE 39** : Schéma des points de prélèvement des 5 échantillons de boues sur l'usine de Seine aval
- **101** — **FIGURE 40** : Schéma d'une géométrie de Couette
- **104** — **FIGURE 41** : Courbes d'écoulement obtenues pour les boues primaires et biologiques brutes et épaissies
- **105** — **FIGURE 42** : Courbes d'écoulement obtenues pour les boues en entrée de digestion (primaires épaissies) et en sortie de digestion mésophile

Liste des tableaux

- **25** — **TABLEAU 1** : Limites de détection et de quantification pour la tyrosine, le tryptophane et les acides humiques obtenues avec la sonde Fluocopée® ainsi que leurs concentrations minimales mesurées dans différents types d'eaux
- **28** — **TABLEAU 2** : Statistiques de calibration PLS (3 composantes) et de prédiction des DBO5 et DCO solubles (mgO₂/L) dans les 41 échantillons collectés
- **35** — **TABLEAU 3** : Les différentes boues échantillonnées
- **39** — **TABLEAU 4** : Valeurs des paramètres globaux et de BMP des boues épaissies échantillonnées (moyenne ± écart-type)
- **41** — **TABLEAU 5** : Statistiques de calibration et de prédiction du BMP (NmL/g MS) avec l'analyse en SPIR dans les boues d'épuration par les différents modèles obtenus en PLS (7 composantes)
- **42** — **TABLEAU 6** : Statistiques de calibration et de prédiction du BMP (NmL/g MS) dans les boues d'épuration par les différents modèles obtenus en PLS (7 composantes)
- **63** — **TABLEAU 7** : Données sur la zone de captage et la population des 4 usines d'épuration parisiennes incluses dans cette étude
- **66** — **TABLEAU 8** : Concentration de l'ARN de SARS-CoV-2 exprimée en UG (Unités Génomes) dans la filière eau
- **68** — **TABLEAU 9** : Niveaux d'ARN de SARS-CoV-2 et CovB dans les boues urbaines
- **89** — **TABLEAU 10** : Liste des variables considérées pour l'analyse en composantes principales des données de Seine aval (SAV) et Seine centre (SEC)
- **90** — **TABLEAU 11** : Paramètres de fonctionnement et performances des biofiltres nitrifiants des usines Seine aval et Seine centre lors du suivi des émissions du protoxyde d'azote. Moyenne journalière ± écart-type (nombre de données)
- **103** — **TABLEAU 12** : Teneur en matières sèches des échantillons de boues prélevés sur l'usine de Seine aval
- **106** — **TABLEAU 13** : Synthèse des indicateurs rhéologiques des boues étudiées



$$E_{aération} = \frac{Q_{air} \Delta P / 100}{(3600 * \eta_{surpresseur} ...)}$$
$$L_{f,i} = \frac{d_p}{Sh} = \frac{d_p}{A + K' * (B' * Re^m)^n * S}$$
$$E_{pompes} = \eta_{pompes} * 0,024 \int \frac{(K' * Q + H_{geo}) * Q * g * \rho}{\eta}$$



2

MODÉLISATION DES PROCÉDÉS ET CONTRÔLE - COMMANDE

116 — INTRODUCTION

118 — CHAPITRE 1

*Un modèle hybride pour l'amélioration de la modélisation
dynamique du traitement des eaux par biofiltration*

134 — CHAPITRE 2

*Modélisation du bioréacteur à membranes de l'usine Seine aval
par couplage de modèles « boues activées » et « filtration membranaire »*

150 — CHAPITRE 3

*Amélioration du modèle phénoménologique de biofiltration
pour décrire les émissions de protoxyde d'azote*

162 — CHAPITRE 4

*Évaluation automatique de la qualité des données
pour le prétraitement des données à haute fréquence*

174 — CHAPITRE 5

*Développement d'un modèle statistique pour prédire la qualité
des intrants d'une usine d'épuration*

INTRODUCTION



Vincent Jauzein

SIAAP - Direction Innovation



Sophie Laruelle

Université Paris-Est Créteil - LAMA

Le programme Mocopée ambitionne d'accompagner les systèmes industriels et les procédés de traitement vers une exploitation plus performante pour répondre aux enjeux réglementaires, économiques et environnementaux. Les outils numériques, développés à partir des mathématiques appliquées, permettent de mieux comprendre ces systèmes complexes et d'optimiser leur exploitation (routage des débits, aération, injection de réactifs, paramètres de lavage). Ils prennent la forme soit 1) d'outils d'aide à la décision grâce à la modélisation des différents procédés unitaires du système d'assainissement voire à sa modélisation dans son ensemble, soit 2) de boucles de contrôle et la commande associée d'équipements industriels dont la stratégie est revue et améliorée.

La phase I du programme Mocopée a permis l'émergence de modèles phénoménologiques pour simuler le fonctionnement de procédés biologiques intensifs tels que la biofiltration ou la filtration membranaire, voire la décantation phy-

sico-chimique et l'incinération. Ces modèles complexes ont été au cœur des travaux et se sont concrétisés par la mise à disposition d'outils numériques adaptés aux installations industrielles à grande échelle. Les approches statistiques n'ont été que très partiellement abordées.

La phase II est une phase de maturation des modèles. Ils ont été approfondis et validés sur des données réelles en intégrant les conditions d'exploitation. Lors de cette phase, il a été mis en évidence l'importance de l'interconnexion entre les modèles en les associant à l'échelle de la filière. Ces modèles ont également été intégrés dans des approches plus globales pour permettre l'optimisation de l'exploitation industrielle et ainsi réduire l'impact environnemental ou la consommation énergétique des installations du SIAAP. Cette phase a été l'occasion d'initier l'ouverture vers d'autres technologies mathématiques telles que l'apprentissage automatique notamment par la voie de l'hybridation.



Le **CHAPITRE 1** s'appuie sur le modèle phénoménologique développé pour simuler la biofiltration. Initialement développé sur la nitrification, il a été calibré pour la dénitrification. Il décrit ainsi, par une analyse de sensibilité, le potentiel d'un tel modèle sur toutes les étapes de biofiltration disponibles sur les installations du SIAAP. Il aborde également les premières notions d'hybridation des modèles phénoménologiques avec les technologies statistiques d'apprentissage automatique. Cette hybridation permet de tirer profit de l'avantage des deux technologies aux différentes échelles de temps et dans leur capacité à prédire. Ainsi, les dynamiques journalières et saisonnières bien prédites par le modèle phénoménologique sont affinées de dynamiques infra-journalières non perçues par celui-ci et compensées par le modèle statistique. Les enjeux de maintenance des deux types de modèles sont abordés pour l'industrialisation de tels outils.

Le **CHAPITRE 2** s'appuie sur le modèle phénoménologique développé pour simuler les bioréacteurs à membrane. Il a été enrichi de paramètres d'exploitation tels que la coagulation aux sels pour l'élimination du phosphore et il a surtout été intégré dans un modèle de consommation énergétique. Il souligne les enjeux du colmatage des membranes. Ainsi, il apporte une aide à la décision quant à la prise en compte des lavages par l'exploitation, voie complémentaire à l'aération pour maîtriser le colmatage. Le modèle contribue ainsi, en plus de garantir les performances de traitement pour satisfaire les obligations réglementaires, à optimiser la consommation énergétique des installations.

Le **CHAPITRE 3** s'appuie également sur le modèle de biofiltration mais spécifique à la nitrification. Il aborde des voies d'amélioration du modèle pour simuler précisément les mécanismes réactionnels les plus instables, ceux entourant les nitrites et le protoxyde d'azote. Ces travaux permettent

ainsi au modèle de prédire les émissions de protoxyde d'azote, un puissant gaz à effet de serre, impactant majoritairement le bilan d'un procédé tel que la biofiltration. Mieux simuler ces mécanismes fins permet d'adapter l'exploitation à de nouvelles contraintes environnementales telles que l'adaptation au changement climatique en lien avec la stratégie nationale bas carbone.

Le **CHAPITRE 4** aborde l'essentielle question de la qualification automatique des données. Elle doit permettre une visualisation éclairée en continu des installations industrielles et permettre d'alimenter les modèles en garantissant la qualité des données d'entrée. Cette qualité des données haute fréquence est un facteur majeur pour l'intégration des modèles dans l'organisation industrielle pour comprendre voire anticiper le comportement des procédés et des systèmes. Une nouvelle approche, basée sur l'apprentissage automatique, est ici explorée pour mettre à disposition un outil rapide de qualification, automatique mais pas encore en ligne. Cet outil a vocation à épauler la métrologie pour la maintenance des capteurs autant que l'expertise pour la production de bilans fiables. C'est une première étape vers une qualification automatique et en ligne des données produites sur un site industriel.

Le **CHAPITRE 5** aborde une autre technique statistique, de séries temporelles, pour apporter un outil de prédiction de la qualité des eaux résiduaires urbaines sur les réseaux en amont des usines. C'est une brique entre le réseau et les usines pour anticiper la qualité des eaux et ainsi adapter au mieux le routage et les ouvrages. Elle alimentera les outils d'aide à la décision autant que les outils de simulation des usines à l'échelle des filières pour permettre l'émergence de modèles globaux reliant réseaux, usines et milieu récepteur.

CHAPITRE 1

Un modèle hybride pour l'amélioration de la modélisation dynamique du traitement des eaux par biofiltration

Marcello Serrao^{1,2,3}, Vincent Jauzein³, Sam Azimi³, Ilan Juran⁴, Vincent Rocher³, Bruno Tassin¹, Peter A. Vanrolleghem^{2*}

¹ Laboratoire Eau Environnement Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil – École des Ponts ParisTech, France

² modelEAU, Université Laval, Québec, Canada - *peter.vanrolleghem@gci.ulaval.ca

³ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

⁴ W-SMART, Paris, France

RÉSUMÉ

En contexte industriel, les modèles mécanistes de traitement des eaux usées décrivant les procédés de boues activées sont reconnus comme des outils importants d'aide à la décision. Ils intègrent un grand nombre de paramètres et nécessitent une phase complexe de calibration préalable. Dans le cas du traitement par biofiltration, un procédé compact et largement appliqué en région urbanisée parisienne, la nécessité de modéliser les processus bio-physico-chimiques au sein du biofilm complexifie ces modèles mécanistes. Ces modèles pour la biofiltration nécessitent une puissance de calcul relativement élevée et ne sont pas encore bien établis.

Des modèles de Machine Learning (ML) basés sur les données décrivent quant à eux le système uniquement sur les informations extraites des données. Ils présentent une force d'interpolation et sont beaucoup plus rapides en calcul, ce qui les rend très intéressants pour les applications en temps réel. L'hybridation combine un modèle mécaniste qui intègre des connaissances pertinentes sur les processus, avec un modèle basé sur les données qui augmente la précision des estimations en incluant des informations sur des sous-processus mal décrits.

Dans ce chapitre, un modèle mécaniste existant est recalibré avec des données de mesure haute fréquence provenant de l'étage de dénitrification amont de la filière de biofiltration d'une usine à grande échelle. Un modèle hybride, qui intègre un modèle de ML d'estimation des résidus, est décrit. Il permet une réduction significative des erreurs d'estimation.

Introduction

Le programme de recherche Mocopée phase I (2014 – 2017) a permis de développer des modèles mathématiques de prédiction des variables de qualité d'eau pour les procédés de traitement appliqués aux usines d'épuration de la région parisienne (SIAAP, 2018). Cet effort a abouti à la conception de modèles mécanistes de décantation primaire physico-chimique (Bernier *et al.*, 2014), de traitement secondaire par biofiltration (Zhu, 2020) et par bioréacteur à membrane (Nadeem, 2021). L'étape suivante a consisté à développer un modèle filière qui intègre les trois phases de biofiltration : la dénitrification amont (DAM), la nitrification (NIT) et la dénitrification aval (DAV).

Au contraire des modèles mécanistes ASM (Activated Sludge Models, Henze *et al.*, 2000) qui décrivent les processus de croissance de la biomasse en suspension (présents dans les procédés de boues activées) et qui ont une base solide au sein de la communauté scientifique, les modèles mécanistes de biofiltration, qui est un procédé à base de culture fixée de microorganismes, sont encore en plein développement. Les équations biologiques prises en compte par l'ASM ne peuvent pas être directement appliquées dans un modèle de biofiltration en raison de l'importance des processus de transport par diffusion, des cinétiques biologiques qui se déroulent dans le biofilm et du rétrolavage. De plus, il n'existe pas encore de protocoles largement acceptés pour développer des modèles de biofilm (Rittman *et al.*, 2018). Les travaux de thèse de Jialu Zhu (2020) ont permis de développer un premier modèle filière, qui intègre les trois phases de biofiltration, à partir de données collectées au mois de mai 2018. Les résultats montrent que le modèle est généralement capable de prédire les valeurs moyennes quotidiennes des variables en sortie.

Cependant, la complexité des modèles mécanistes rend leur paramétrage et leur calibration laborieux, consommateurs en temps et en données; cela peut devenir une contrainte limitant leur application (Vanrolleghem *et al.*, 2005). Ils nécessitent une puissance de calcul élevée, ce qui les rend moins adaptés pour les applications de contrôle en temps réel avec un court horizon temporel d'action (Schneider *et al.*, 2022).

A l'opposé, les modèles de ML « boîte noire » basés sur les données utilisent des méthodes d'apprentissage automatique pour trouver des relations inconnues entre les données, et sont très rapides en temps de calcul. Ces modèles décrivent le système uniquement sur la base d'informations extraites des données et ont de fortes capacités d'interpolation (Newhart *et al.*, 2019). A cause des caractéristiques

non-stationnaires et de la variabilité temporelle potentiellement importante des liens existant entre les données, un réentraînement fréquent de ce type de modèle reste nécessaire (Torfs *et al.*, 2022).

La modélisation hybride, combinant l'utilisation de modèles mécanistes, basés sur la connaissance du système, avec des modèles de ML, basés sur les données, est capable de cumuler les avantages de chaque approche (Von Stosch *et al.*, 2014). Le principal avantage est un rapport bénéfice/coût plus élevé pour résoudre des problèmes complexes, ce qui est un facteur clé pour l'ingénierie des systèmes de procédés (Schneider *et al.*, 2021). Ce travail s'intègre dans une démarche de développement de jumeaux numériques dans le domaine de l'assainissement.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est donc triple; premièrement, mettre à jour le modèle de biofiltration développé précédemment (Zhu, 2020) en calibrant ses paramètres grâce à des données acquises sur site industriel en période 2019 – 2020 et préalablement qualifiées et identifiées grâce à une analyse de sensibilité; deuxièmement, développer un modèle de ML permettant l'identification des erreurs du modèle mécaniste; et troisièmement, intégrer ces deux composantes dans un modèle hybride afin d'augmenter la précision des estimations.

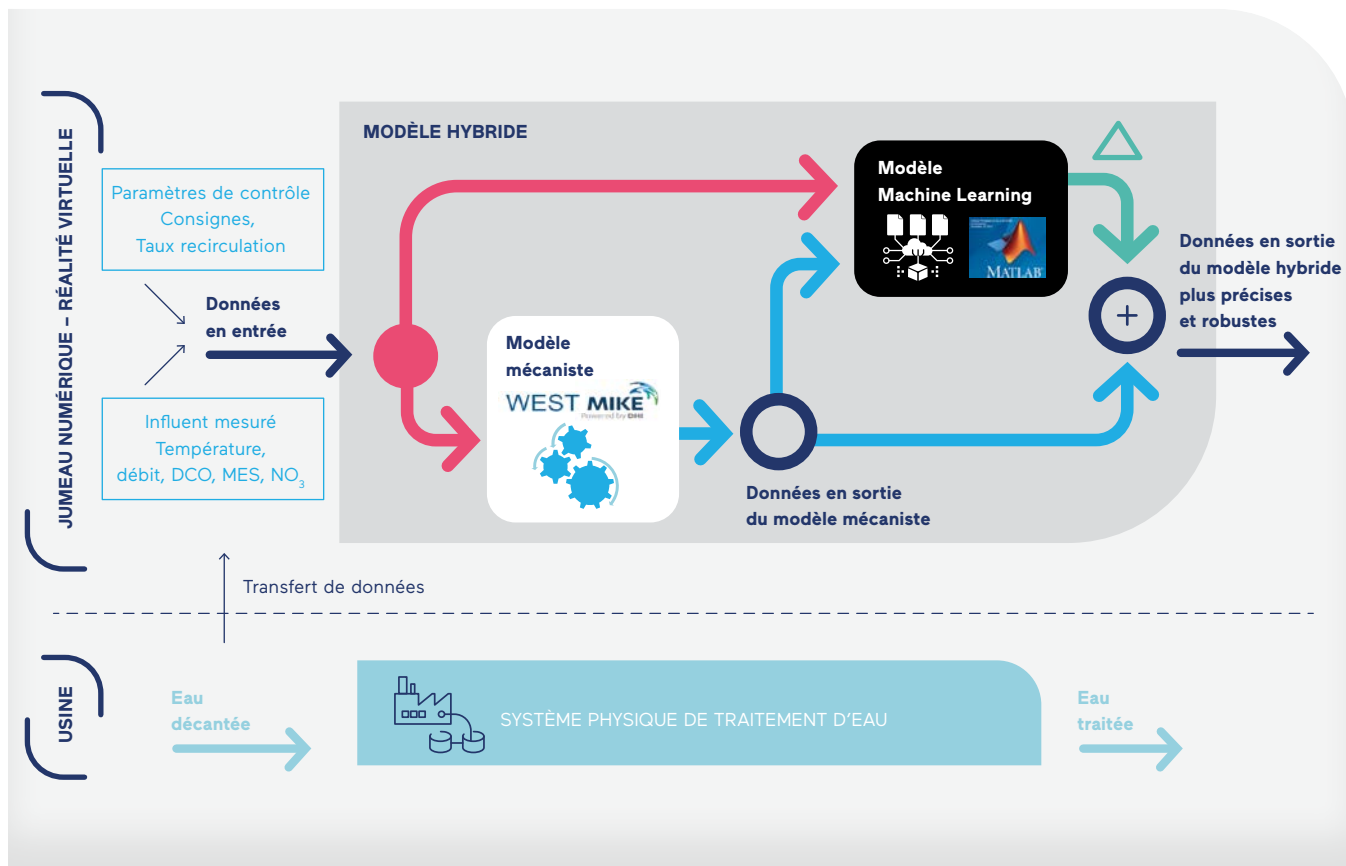
Le modèle hybride développé (FIGURE 1) est une structure hybride parallèle coopérative (Schneider *et al.*, 2022) où le modèle de ML prédit la différence entre les valeurs des simulations du modèle mécaniste et les observations (l'erreur résiduelle, Δ). Ceci nécessite que le modèle mécaniste fasse d'abord des estimations des valeurs de variables en sortie du procédé (flèches bleues - FIGURE 1), qui sont ensuite

Modélisation hybride
Apprentissage automatique
Machine learning
Biofiltration
Analyse de sensibilité

MOTS CLÉS

FIGURE 1

Structure de modèle hybride (boîte grise) combinant un modèle de ML basé sur les données (boîte noire) et un modèle mécaniste basé sur la connaissance du système bio-physico-chimique (boîte blanche)



analysées par le modèle de ML (boîte noire), qui reçoit également les informations sur la qualité d'eau à l'entrée du procédé (flèche rouge). Enfin, les résultats du modèle mécaniste et du modèle de ML sont combinés pour en déduire une valeur plus précise. Dans le cas de simulations prédictives, en l'absence de mesure en sortie du procédé, le modèle hybride nous permet de prédire les valeurs de l'eau traitée.

1. Matériels et méthodes

1.1. Description de l'usine d'épuration Seine aval et de la biofiltration

Le projet de recherche a été mené au sein de l'usine d'épuration de Seine aval (SAV) à Achères (Yvelines) gérée par le SIAAP. Cette usine épure un volume de 1 250 000 m³/j en temps sec (14,5 m³/s ; 6 000 000 EH).

La filière de traitement des eaux est constituée d'un traitement primaire physico-chimique (dégrillage, dessablage-déshuilage et décantation primaire favorisée par

l'ajout de réactifs coagulant-floculant), suivi d'un traitement biologique secondaire soit par biofiltration, soit par bioréacteurs à membrane. Pendant la période étudiée, le débit moyen par temps sec vers la filière de biofiltration était de 1 090 000 m³/j.

Sur la filière de biofiltration, l'élimination de l'azote est un processus biologique en deux étapes : l'oxydation de l'ammonium en nitrites puis nitrates par les bactéries autotrophes (NIT), puis la conversion des nitrates en diazote gazeux par les bactéries hétérotrophes oxydant la matière organique dans des conditions anoxiques (dénitrification - D). Dans le cas de la filière de biofiltration du site industriel de Seine aval présentant une configuration DAM - NIT - DAV, ceci nécessite une recirculation de l'eau nitrifiée issue de l'étage NIT vers la DAM, qui a pour atout de consommer la matière organique naturellement présente en sortie de la décantation primaire. Les concentrations en nitrates et en demande chimique en oxygène (DCO) en sortie de DAM sont des indicateurs importants de l'activité biologique dans la DAM, procédé sur lequel porte ce chapitre.

1.2. Jeux de données utilisés

Les jeux de données utilisés lors de cette étude couvrent la période de décembre 2019 à octobre 2020. Ils sont constitués de mesures provenant des capteurs, sondes et analyseurs en ligne de débit et de variables de qualité de l'eau pour la matière organique, l'azote et les orthophosphates toutes les 15 min. S'y ajoutent les données issues d'analyses réalisées au laboratoire accrédité du SIAAP sur des échantillons quotidiens récoltés aux points clés des filières de traitement.

La période de calibration s'étale de décembre 2019 au 15 mars 2020. La période de la validation va de juin à septembre 2020, période estivale caractérisée par de très faibles débits pendant le mois d'août, des conditions très différentes de la période de calibration.

Les données collectées en format brut ont d'abord été pré-traitées en utilisant la méthode décrite par Alferes et Vanrolleghem (2016). Cette méthode inclut trois étapes de traitement : un lissage exponentiel des séries temporelles ; un lissage utilisant la méthode des noyaux ; et une détection et une suppression des données aberrantes. Ces données de capteurs ont ensuite été corrigées en utilisant les données issues des analyses en laboratoire qui sont considérées comme plus fiables.

La méthode de caractérisation des variables d'entrée du modèle de biofiltration est basée sur le fractionnement des entrées du modèle ASM1 (Henze *et al.*, 2000). Le modèle de fractionnement de la matière organique de l'affluent a été construit à partir des mesures de DCO totale et DCO soluble. Les valeurs des paramètres utilisés pour quantifier ce fractionnement sont basées sur les valeurs par défaut d'ASM1 et du modèle calibré par Zhu (2020). Le fractionnement de l'azote a été basé sur des variables mesurées directement.

1.3. Description du modèle mécaniste

Le modèle mécaniste utilisé est un modèle dynamique en une dimension d'un filtre biologique immergé à flux ascendant à culture fixée, sur lequel les micro-organismes se développent au sein d'un biofilm, précédemment développé par Zhu dans le cadre de sa thèse (2020, UTC). Il se compose de sous-modèles de représentation hydraulique du média filtrant, de transfert et de transport de substrats solubles et particulaires entre eau et biofilm et au sein du biofilm, de la cinétique de croissance et de mortalité des bactéries et du rétrolavage pour éviter le colmatage du filtre. Le modèle simule la conversion biologique et physico-chimique du carbone, de l'azote et du phosphore en décrivant l'évolution des

substrats par des bilans de masse basés sur le modèle ASM1. Les principales modifications se concentrent sur le transfert de masse dans les biofilms, la cinétique des micro-organismes et l'influence des cycles réguliers de lavage.

Le modèle simule la filière de biofiltration en trois étapes (DAM, NIT, DAV) et est capable de calculer la qualité des eaux dans les différents réacteurs modélisés. Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons sur le modèle de qualité des eaux en sortie de DAM.

1.4. Méthodes de calibration et de validation du modèle mécaniste

Des scores statistiques sont calculés pour évaluer la performance et la précision du modèle de manière qualitative et quantitative. Chaque simulation dynamique a été précédée d'une simulation de régime stationnaire de 30 jours afin d'initialiser le modèle.

Dans le cas de la calibration du modèle, les erreurs statistiques sont déduites de la comparaison entre les variables de l'effluent modélisées et les données mesurées. La pratique standard dans la modélisation des boues activées examine (Rieger *et al.*, 2012) : l'erreur moyenne (EM, [équation 1](#)) qui permet de mesurer le biais du modèle (une valeur optimale proche de 0 indique un biais faible); l'erreur moyenne absolue (EMA, [équation 2](#)) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM, [équation 3](#)) divisées par la moyenne des observations (\hat{y}) qui permettent d'estimer la précision du modèle. Plus les valeurs EMA/ \hat{y} et REQM/ \hat{y} sont proches de 0, meilleure est la précision du modèle. Enfin, le coefficient de Janus ([équation 4](#)), avec une valeur optimale de 1 et une valeur acceptable de 2, permet de comparer les résultats de la validation avec ceux de la calibration (Hauduc *et al.*, 2015).

$$EM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (O_i - E_i)$$

Équation 1

$$EMA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |O_i - E_i|$$

Équation 2

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (O_i - E_i)^2}$$

Équation 3

$$\text{Coefficient de Janus} = \frac{RMSE_{\text{validation}}}{RMSE_{\text{calibration}}}$$

Équation 4

- sachant O : Observation ; E : Estimation.

La calibration du modèle dynamique de biofiltration suit la méthode décrite par Mannina *et al.* (2011), qui approfondit les lignes directrices de modélisation pour les modèles de boues activées de l'IWA (Rieger *et al.*, 2012). La méthode consiste en : 1) la sélection des variables de sortie ; 2) l'identification des paramètres qui ont un effet important sur chacune des variables sélectionnées en effectuant une analyse de sensibilité ; 3) l'évaluation des scores statistiques qui indiquent la performance du modèle selon le jeu de paramètres testés.

L'analyse de sensibilité a permis de quantifier l'influence des paramètres sur des variables de qualité de l'eau en aval de la dénitrification, considérées comme indépendantes, dans l'ordre suivant : 1) matières en suspension (MES); 2) DCO soluble et $N-NO_3$; 3) $N-NH_4$; 4) $N-NO_2$; 5) $P-PO_4$.

Compte tenu du grand nombre de paramètres (142) et de variables (20) impliqués dans ce modèle, ainsi que de l'incertitude liée à la plupart d'entre eux, une analyse de sensibilité globale a été effectuée en appliquant des coefficients de régression standardisés (Cosenza *et al.*, 2013), avec une présélection des paramètres par une approche experte et issue de la littérature. Au total, 89 paramètres ont été retenus.

L'analyse de sensibilité a consisté en 10 sessions parallèles de 90 simulations en régime permanent pour une période de 30,5 jours en utilisant la méthode probabiliste de Monte-Carlo avec l'échantillonnage hypercube latin (Latin Hypercube Sampling), qui permet un échantillonnage aléatoire stratifié (Saltelli *et al.*, 2008). Au-delà de 30,5 jours, la variation des valeurs des variables est supposée être entièrement causée par les valeurs de paramètres choisies.

De façon plus détaillée, une analyse par régression linéaire multiple a permis de définir les relations entre paramètres et variables. Les données ont d'abord été normalisées grâce au calcul de z-scores (pour chaque point, soustraction de la moyenne puis division par l'écart type de chaque paramètre), étape nécessaire pour apporter uniformité et exactitude. Une gamme d'erreur de 10 à 15 % selon la variable est considérée comme une valeur acceptable (Rieger *et al.*, 2012).

1.5. Description du modèle hybride

Un modèle hybride implique une interaction entre un modèle mécaniste, qui sert de base fondamentale pour les estimations, et un modèle de ML qui applique des corrections sur ce dernier. Le modèle mécaniste assure la préservation de la connaissance du procédé épuratoire et offre de bonnes capacités d'extrapolation. Le modèle de ML offre des capacités d'estimation améliorées grâce à l'apprentissage impli-

cite de relations inconnues entre les variables d'entrée et de sortie du modèle mécaniste. Ces capacités peuvent compenser les dynamiques manquées par le modèle mécaniste (Schneider *et al.*, 2022).

1.6. Méthodes d'entraînement et de test du modèle hybride

Dans une structure de modèle hybride, plusieurs modèles de ML peuvent être appliqués, tels que des réseaux de neurones ou des structures d'arbres de décision. Pour l'entraînement de ces modèles de ML, les sorties modélisées par le modèle mécaniste sont comparées aux variables d'effluent mesurées de la DAM afin de calculer les résidus du modèle (les écarts entre valeurs observées et valeurs prédites). L'entraînement d'un modèle de ML suit un schéma général d'importation des données, d'organisation et de prétraitement des données, d'exploration des caractéristiques des données, de création du modèle et d'évaluation des performances. Les mêmes indicateurs statistiques que ceux appliqués au modèle mécaniste ont été calculés pour évaluer la performance du modèle hybride.

Plusieurs configurations de modèles ont été créées sur un ensemble de données couvrant la période allant du 1^{er} décembre 2019 au 28 février 2020 (8 000 points de données par variable). Les variables normalisées qui ont été fournies au modèle incluent le type de jour (semaine ou weekend), le type de temps (sec ou pluvieux), la température, les débits, les concentrations observées de $N-NO_3$, MES, DCO totale et DCO soluble dans l'affluent, ainsi que des paramètres opérationnels comme la consigne de $N-NO_3$ et le dosage de méthanol. Les valeurs estimées par le modèle mécaniste à la sortie de la DAM sont ajoutées. En phase d'entraînement, l'erreur résiduelle du modèle mécaniste est également transmise afin de permettre un apprentissage supervisé. Trois modèles de réseaux neurones ont été entraînés pour chaque variable en sortie univariée afin de calculer les résidus des concentrations en NO_x ($N-NO_3 + N-NO_2$), en DCO totale et en MES. En phase de test, le modèle sélectionné a été testé avec un nouveau jeu de données (1 300 points) couvrant la période du 1^{er} mars 2020 au 15 mars 2020. La structure algorithmique optimale a été sélectionnée en comparant les performances de chaque modèle.

La modélisation mécaniste a été faite à l'aide du logiciel WEST (DHI), le traitement des données brutes, le développement et l'entraînement des algorithmes de ML ont été réalisés dans l'environnement MATLAB R2022a (MathWorks) à l'aide des boîtes à outils Machine Learning et Deep Network Designer.



2. Résultats et discussion

2.1. Résultats du traitement des données

Les résultats du traitement des données brutes collectées sont présentés dans le **TABLEAU 1** pour la période de calibration (colonne de gauche) et pour la période de validation (colonne de droite). En moyenne, les données mesurées pendant la période de calibration contiennent environ 10 500 mesures par variable, dont 4 % ont été classées comme étant aberrantes. Les capteurs mesurant les MES (16 %) et l'oxygène dissous (OD) (28 %) en particulier présentent un pourcentage élevé de données aberrantes. La colonne « Données supprimées (%) » combine les valeurs considérées comme aberrantes par l'étape de lissage exponentiel, ainsi que les données supprimées car considérées comme invalides (Alferes et Vanrolleghem, 2016). Sur l'ensemble des variables traitées, en moyenne 16 % des données brutes ne sont pas retenues, avec des pourcentages de perte élevés pour l'OD (52 %) et les orthophosphates (48 %) mesurés respectivement à l'entrée et à la sortie du DAM. Alferes et Vanrolleghem (2016) confirment des pertes typiques de 5 à 50 % des données provenant des sondes immergées dans des eaux usées.

Durant la période de validation, en moyenne 1 % de valeurs aberrantes ont été détectées et 12 % de données ont été supprimées par le lissage (**TABLEAU 1**). La qualité des mesures de MES en sortie de DAM et en sortie de traitement des boues est particulièrement faible (13 % et 33 % de suppression,

respectivement). Cependant, la période de validation présente des pourcentages de perte plus faibles que lors de la calibration.

2.2. Résultats de l'analyse de sensibilité des paramètres du modèle mécaniste

L'analyse par régression linéaire multiple a identifié des paramètres comme étant influents avec des coefficients de régression standardisée absolus supérieurs à 0,1. Les paramètres retenus et recalibrés (**TABLEAU 2**) caractérisent la filtration et le rétrolavage, le transfert de matière au sein du biofilm par diffusion, la nature du biofilm et les cinétiques biologiques.

Par rapport aux valeurs du modèle d'origine, les paramètres ont été modifiés de plus de 20 % en moyenne. Cet ajustement peut s'expliquer par des modifications des conditions d'exploitation des biofiltres et des infrastructures amont ou par une évolution des populations bactériennes et de leur métabolisme entre la calibration actuelle et celle précédemment réalisée.

Des modifications importantes des paramètres qui décrivent l'activité de la biomasse hétérotrophe en anoxie sont proposées. Parmi ceux-ci, le facteur de réduction de la vitesse de croissance en réduisant le nitrite (n_{h3} : -34 %), et le monoxyde d'azote (n_{h2} ; +36 %) et la constante de demi-saturation en DCO soluble biodégradable (K_{S_NO3} : +45 %). Au total, 9 paramètres caractérisant les cinétiques biologiques et 2 paramètres caractérisant la filtration ont été modifiés.

TABLEAU 1

Nombre de données brutes et qualifiées par paramètre en entrée et en sortie de dénitrification amont pour les phases de calibration et de validation

Période : 26.11.2019 - 16.03.2020		Calibration		Période : 01.07.2020 - 30.09.2020		Validation	
Variable	N	Valeurs aberrantes (%)	Données supprimées (%)	Variable	N	Valeurs aberrantes (%)	Données supprimées (%)
Débit d'eau recirculée	10657	0,5	8,1	Débit d'eau recirculée	8832	0,1	8,4
Débit d'eau décantée	10657	0,2	9	Débit d'eau décantée	8832	0,1	5,3
DCO entrée DAM	10036	1,9	11,1	DCO entrée DAM	8832	0,3	11,6
NOx entrée DAM	10231	1,3	3,5	NOx entrée DAM	8832	<0,1	6,7
NOx recirculation	10654	0,2	7,6	NOx recirculation	8832	0,1	7,1
NH ₄ sortie DAM	10573	0,3	6,9	NH ₄ sortie DAM	8832	0,2	9,2
MeS sortie DAM	10654	16,1	18,6	MeS sortie DAM	8832	4,9	12,9
PO ₄ sortie DAM	10626	1,4	48,3	PO ₄ sortie DAM	8796	2,2	9,1
Débit traitement des boues	10652	<0,1	13	Débit traitement des boues	8832	0,4	15,3
Débit refroidissement	10652	2,4	18,6	Débit refroidissement	8832	0,7	9,3
NH ₄ recirculation	10627	0,2	10,9	NH ₄ recirculation	8831	1,2	19
MeS sortie traitement des boues	10656	<0,1	33,4	MeS sortie traitement des boues	8832	6,7	33,2
				DCO sortie DAM Batterie C	8825	0,2	14,4
				NOx sortie DAM Batterie C	8832	0,1	4,4
Moyenne	10544	3,8	16,1	Moyenne	8829	1,2	11,9

Score méthode Alferes & Vanrolleghem (2016) SEM

TABLEAU 2

Valeurs retenues après optimisation des paramètres du modèle

Description des paramètres	Symbole	Unité	Valeur calibrée modèle JZ (Zhu, 2020)	Espace attribuée	Valeur recalibrée	Différence avec modèle JZ (Zhu, 2020)
Groupe : composition						
Quantité d'azote dans la biomasse	i_X_B	gN/gCOD	0,098	20%	0,109	+11%
Quantité de phosphore dans la biomasse	i_X_BP	gP/gCOD	0,0055	50%	0,0046	-16%
Quantité de phosphore dans les produits de la mort bactérienne	i_X_UP	gP/gCOD	0,006	50%	0,008	+33%
Groupe : filtration						
Coefficient de filtration sur le filtre propre	lami	1/m	0,4	50%	0,43	+8%
Constante empirique y dans l'équation de coefficient de filtration	yy	-	0,83	50%	1,06	+28%
Groupe : cinétique						
Constante de demi-saturation en DCO soluble biodégradable pour la biomasse hétérotrophe consommant le nitrate en anoxie	K_S_N02	gCOD/m ³	13,8	20%	16,06	+16%
Constante de demi-saturation en DCO soluble biodégradable pour la biomasse hétérotrophe consommant le nitrite en anoxie	K_S_N03	gCOD/m ³	28,6	20%	41,37	+45%
Taux de mortalité de la biomasse hétérotrophe	b_H	1/j	0,7	20%	0,73	+4%
Taux d'ammonification	k_a	m ³ /(gCOD/j)	0,075	20%	0,065	-13%
Taux d'hydrolyse	k_h	gCOD/(gCOD/j)	2,5	50%	2,6	+4%
Taux spécifique maximal de croissance de la biomasse hétérotrophe	mu_H	1/j	5,18	20%	4,74	-8%
Facteur de réduction de la vitesse de croissance en anoxie de la biomasse hétérotrophe en réduisant le nitrite	n_h2	-	0,14	50%	0,19	+36%
Facteur de réduction de la vitesse de croissance en anoxie de la biomasse hétérotrophe en réduisant le nitrate	n_h3	-	0,47	50%	0,31	-34%
Facteur de correction du rendement hétérotrophe en anoxie	n_hy	-	0,78	50%	0,72	-8%

2.3. Résultats de calibration du modèle mécaniste

Le **TABLEAU 3** présente les valeurs des critères statistiques calculés à partir des simulations de l'effluent de DAM en période de calibration et validation. Les valeurs de EM indiquent que le biais du modèle est relativement faible par rapport aux valeurs moyennes observées en particulier pour les variables DCO totale, DCO soluble et MES. Dans le cas de N-NO₃ et du N-NO₂, les valeurs négatives de EM indiquent que le modèle surestime la cinétique de dénitrification. En fait, les mesures de dioxygène dissous utilisées pour alimenter l'entrée du modèle montrent un pourcentage élevé de valeurs aberrantes et de données supprimées (28 %). Ces lacunes dans les données sont ensuite comblées par interpolation, ce qui peut entraîner des valeurs non précises prises en compte par le modèle.

Le coefficient de Janus indique que les estimations du modèle sont fiables et que le modèle peut être considéré comme valide pour les composants azotés, avec des valeurs considérablement en dessous de la valeur critique de 2. En revanche, les coefficients de Janus calculés pour la DCO totale et la DCO soluble (2,20 et 2,13 respectivement) sont légèrement supérieurs à 2, ce qui est expliqué par un REQM faible sur la période de calibration (20 % et 21 % respectivement) et significativement plus élevé sur la période de validation (60 % et 45 % respectivement).

La **FIGURE 2** présente les résultats de calibration des nitrates en sortie de DAM durant le mois de décembre 2019. Les valeurs journalières moyennes modélisées s'élèvent à 4,67 mgN-NO₃/L, tandis que la concentration moyenne en nitrate observée est de 5,34 mgN-NO₃/L. Les scores statistiques calculés sont : EM à 0,67 mgN-NO₃/L, EMA à 1,08 mgN-NO₃/L et REQM à 1,36 mgN-NO₃/L. Le diagramme de parité (**FIGURE 2D**), qui permet une comparaison visuelle des valeurs prédites en fonction des observations avec les valeurs optimales se trouvant sur la ligne diagonale, montre que le modèle est capable de simuler la conversion de N-NO₃ en N₂ par les bactéries.

La concentration en nitrites (N-NO₂) en sortie du système est quant à elle mal estimée par le modèle sur cette période, puisque la valeur modélisée moyenne est deux fois plus basse (0,12 mgN/L) que la moyenne des observations (0,26 mgN/L). Cet écart se reflète dans les scores statistiques : EM à 0,14 mgN/L, EMA à 0,14 mgN/L et REQM à 0,18 mgN/L. L'estimation des concentrations en nitrites est difficile car le nitrite est un composé instable qui s'oxyde rapidement en nitrates. De plus, les faibles niveaux normalement observés se rapprochent souvent des limites de détection des sondes. Cette difficulté métrologique se reflète donc dans la qualité d'estimation du modèle. Les dynamiques des variations de DCO totale **FIGURE 2A** et DCO soluble **FIGURE 2B** sont correctement évaluées par le modèle, même si l'amplitude de celles-ci est sous-estimée.

TABLEAU 3

Résultats des scores statistiques pour les périodes de calibration (26.11.2019 – 15.03.2020) et validation (01.07.2020 – 30.09.2020) pour les variables simulées en sortie de DAM

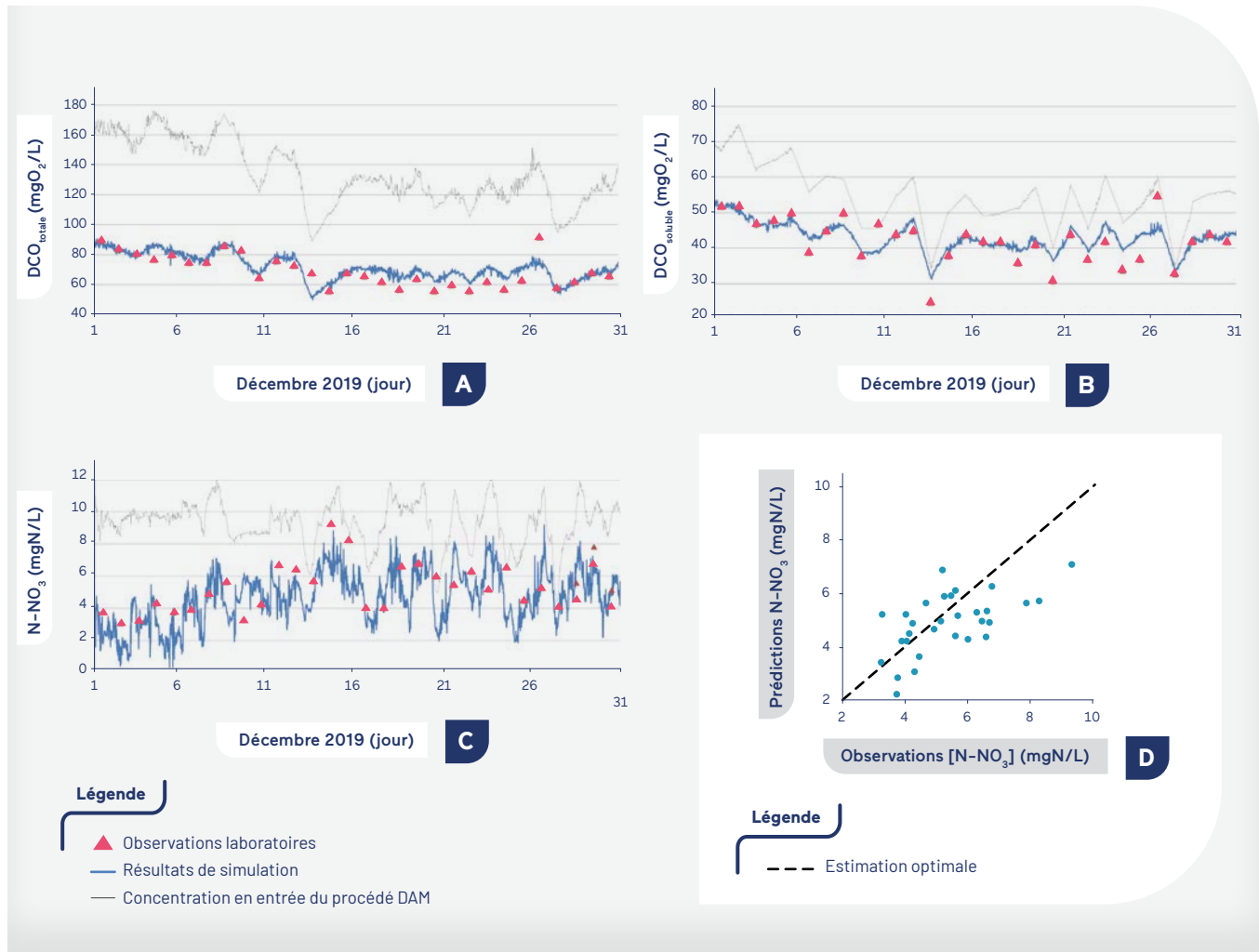
Variable	Unité	Calibration					Validation					Coeff. de Janus
		N	Moyenne observée	EM	EMA/ \bar{y}	RMSE/ \bar{y}	N	Moyenne observée	EM	EMA/ \bar{y}	EQM/ \bar{y}	
N-NO ₃	mgN/L	10656	2,89	-1,35	0,67	0,86	8015	2,62	-3,22	1,29	1,46	1,53
N-NO ₂	mgN/L	10656	0,31	0,10	0,45	0,71	8015	0,38	0,13	0,50	1,27	1,36
DCO	mgO ₂ /L	10656	89,07	-1,05	0,14	0,20	7218	64,84	-34,38	0,55	0,60	2,20
DCOs	mgO ₂ /L	10656	43,30	1,73	0,14	0,21	7218	43,92	-15,49	0,39	0,45	2,13
MES	mg/L	10656	21,20	-2,27	0,23	0,39	7399	20,12	-7,18	0,46	0,63	1,54

FIGURE 2

Résultats de la calibration du modèle de qualité des eaux en sortie de DAM.

Résultats de calibration de la concentration en sortie de DAM sur une période de 30 jours en décembre 2019 : en DCO totale (A), DCO soluble (B) et N-NO₃ (C).

Concentration moyenne journalière prédite par le modèle en fonction de la concentration observée (D)



2.4. Résultats de validation du modèle mécaniste

La **FIGURE 3** récapitule les estimations des concentrations en N-NO₃ (A), DCO totale (C) et DCO soluble (E) en sortie de la DAM sur la période de validation. La concentration en N-NO₃ prédite présente des écarts significatifs aux observations, en particulier à partir de début août, ce qui se traduit par un diagramme de parité assez faible (**FIGURE 3B**). Le débit arrivant à l'usine et la charge en matière organique diminue drastiquement en août en raison d'une réduction de population en période estivale.

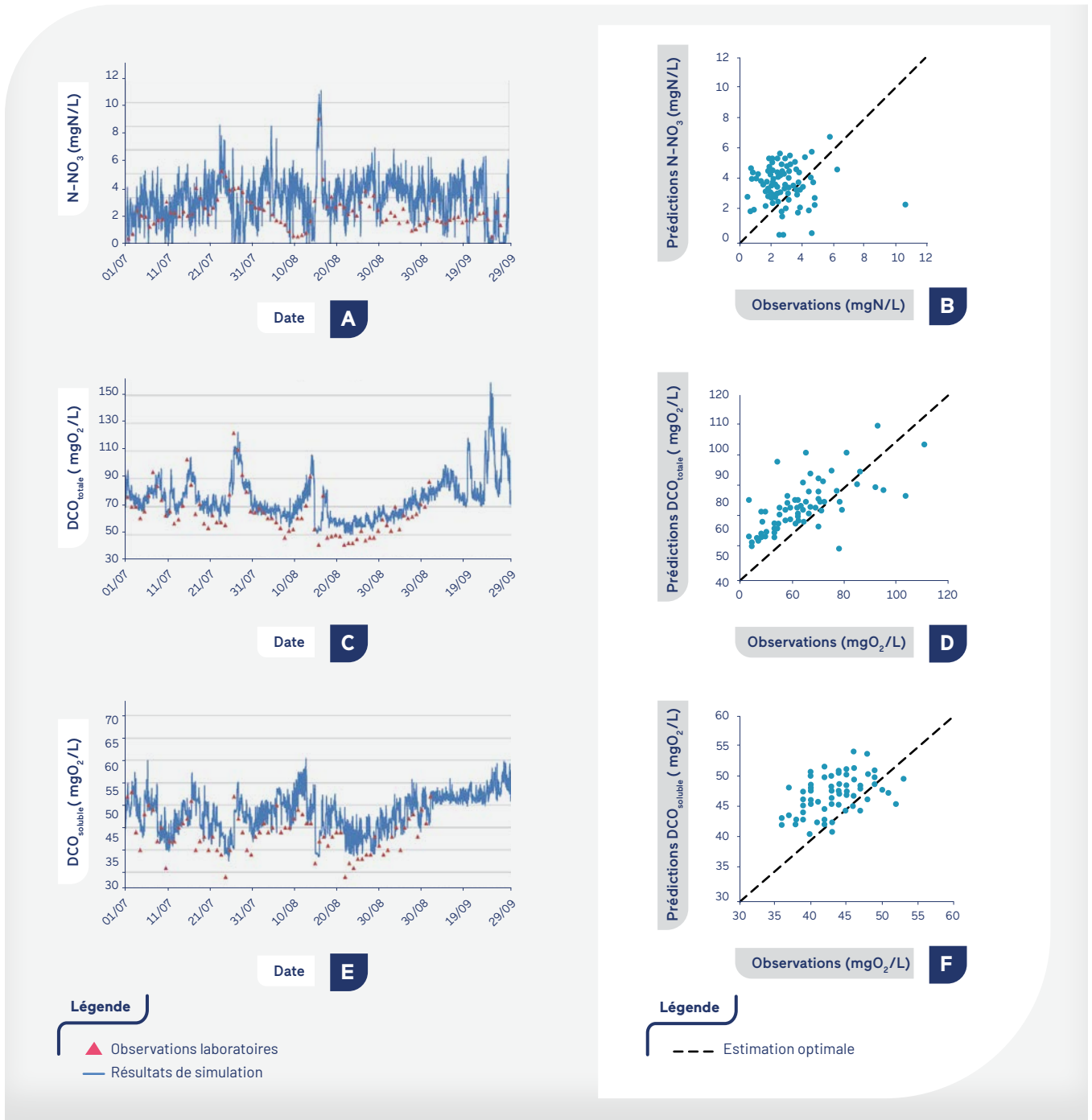
Les estimations de DCO totale et soluble sont globalement assez satisfaisantes, mais sont systématiquement surévaluées (**FIGURE 3C à F**). De même, l'effluent réel est moins

concentré en nitrates que ne le prévoit le modèle, en particulier durant la période de fin juillet à mi-août 2020. Cette surestimation de DCO et de nitrates en sortie de DAM peut s'expliquer par une activité métabolique insuffisante du biofilm dans le modèle sur la période de validation. Ceci pourrait traduire une prise en compte partielle des effets de la température sur les cinétiques biologiques.

De nombreux autres facteurs peuvent introduire les erreurs d'estimation, comme la précision des valeurs mesurées (en particulier pour les capteurs en ligne qui montrent de grandes variabilités), le fractionnement des données mesurées de DCO totale et DCO soluble en variables d'état utilisées par le modèle.

FIGURE 3

Résultats de validation de la concentration en $N-NO_3$ en sortie de DAM (A).
 Diagramme de parité présentant les concentrations prédites en $N-NO_3$ en fonction des concentrations observées (B).
 Résultats de validation de la concentration en DCO totale (C) et (D) et DCO soluble (E) et (F)



2.5. Résultats d'entraînement et test du modèle hybride

L'algorithme de ML le plus performant a été sélectionné sur le critère de la REQM la plus faible, et se compose d'un réseau de neurones à trois couches comportant 12 neurones dans la couche d'entrée, 25 neurones dans la couche intermédiaire et un neurone dans la couche de sortie en appliquant une

fonction d'activation Rectified Linear Unit (ReLU). Un réglage optimal des hyper-paramètres du modèle a été recherché afin d'éviter des conditions de sous-ajustement ou de sur-ajustement sur les deux périodes d'entraînement et de test.

Le **TABLEAU 4** présente les valeurs des indicateurs statistiques pour les simulations de $N-NO_3$ en sortie de DAM en période de calibration et validation pour le modèle hybride.

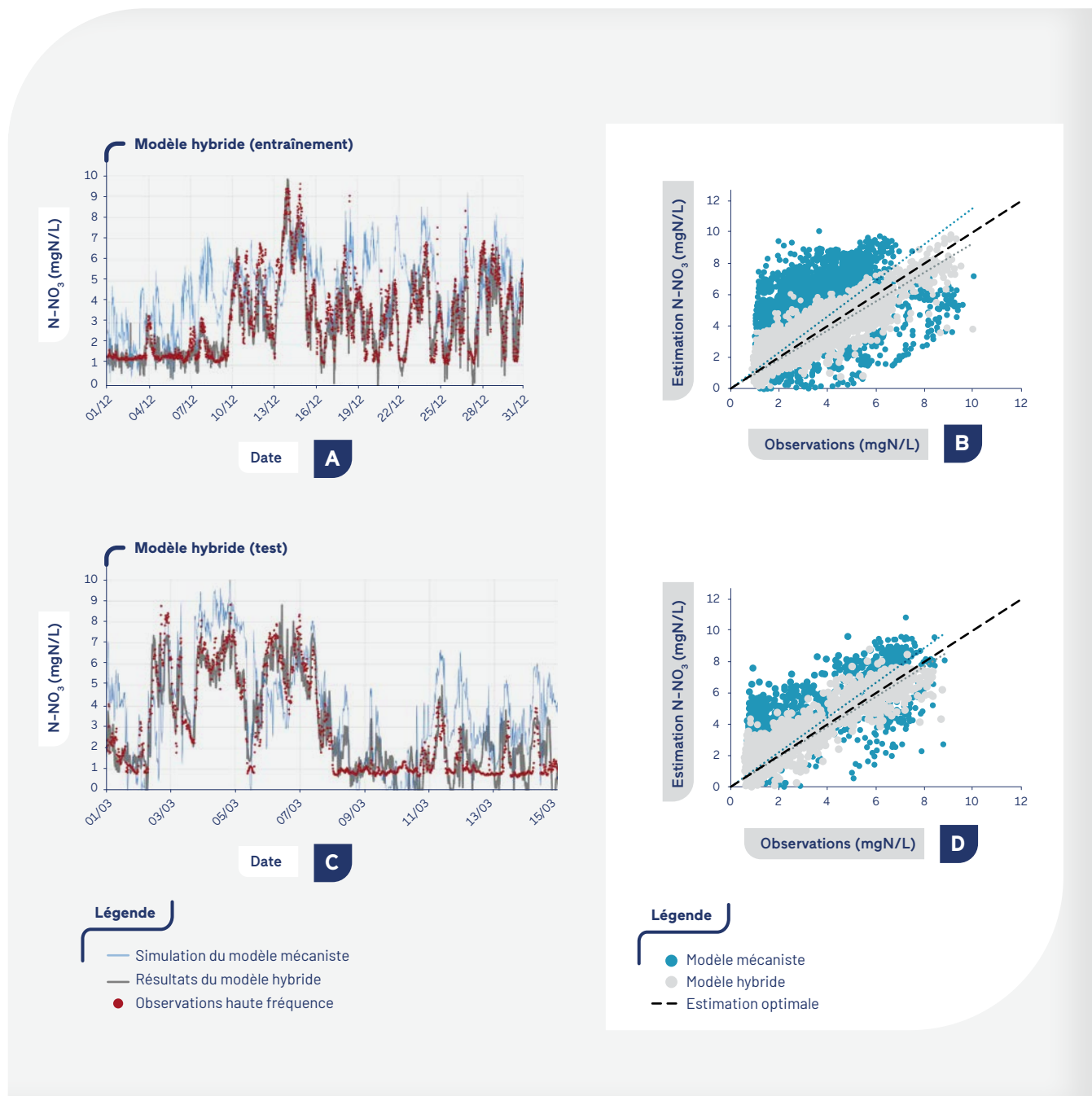
TABLEAU 4

Résultats de scores statistiques du modèle hybride pour les périodes de calibration (01.12 – 31.12.2019) et validation (01.03 – 15.03.2020) pour les variables simulées en sortie de DAM

Période	Variable	Unité	N	Moyenne observée	EM	EM/ \bar{y}	EMA	EMA/ \bar{y}	EQM	EQM/ \bar{y}
Calibration	N-NO ₃	mgN/L	2881	3,17	0,07	2 %	0,64	20%	0,85	27%
Validation	N-NO ₃	mgN/L	1440	3,23	0,27	8 %	0,76	24%	1,03	32%

FIGURE 4

Résultats de l'entraînement (A) et du test (C) du modèle hybride de la concentration en N-NO₃ en sortie de DAM. Concentrations prédites par le modèle mécaniste et hybride en fonction de la concentration observée (B) et (D)



Pendant la phase d'entraînement, les performances du modèle sont très bonnes et les EM, EMA et REQM sont très faibles. Lors de la phase de validation (1 - 15 mars 2020), la qualité d'estimation diminue : l'EM passe de 2 % à 8 %, l'EMA de 20 % à 24 % et la REQM de 27 % à 32 %. Néanmoins, les scores restent globalement acceptables, ce qui montre que le modèle est capable de prédire l'évolution du système sur un jeu de données avec lequel il n'a pas été entraîné.

La **FIGURE 4** récapitule les estimations de concentration en nitrates obtenues pour les périodes de calibration, **A** et **B**, et validation, **C** et **D**, par les modèles hybride et mécaniste. Les estimations du modèle hybride sont beaucoup plus proches des valeurs observées que celles du modèle mécaniste sur les deux périodes. Cependant, la performance du modèle

hybride diminue sur la période de validation par rapport à celle de calibration, comme relevé lors de l'analyse des indicateurs statistiques. Les modèles de ML émettent des estimations correctes dans les conditions de leur apprentissage ; les modifications de débits et de température entre décembre et mars ont dû limiter les capacités de généralisation du modèle hybride. Une période plus longue d'entraînement ou un ré-entraînement régulier du réseau de neurones permettrait d'augmenter la robustesse du modèle.

On observe malgré tout que le modèle hybride prédit l'ensemble des dynamiques de la concentration en nitrates sur les deux périodes et prédit des variations de même amplitude que celles des observations dès le début de la simulation, d'une manière plus précise que le modèle mécaniste.



○ Conclusion

Dans un premier temps, un modèle mécaniste précédemment développé (Zhu, 2020) a été recalibré avec des données de l'étage de DAM de la filière de biofiltration de l'usine Seine aval. L'analyse de sensibilité globale a identifié les paramètres les plus influents sur la réponse du modèle : ceux qui caractérisent la composition, la filtration et les réactions biologiques. Les résultats de simulation avec les paramètres calibrés montrent que le modèle arrive pendant la calibration à prédire les variations de $N-NO_3$, DCO et MES avec des performances raisonnables. Sa robustesse d'estimation avec le jeu de données de validation de $N-NO_3$ est cependant insuffisante sans l'apport de l'hybridation.

Ensuite, un modèle hybride parallèle coopératif a été développé dans lequel le modèle mécaniste recalibré est soutenu par un modèle de ML dans le but d'améliorer la précision d'estimation de qualité de l'effluent en sortie des biofiltres. Différentes techniques de ML ont été appliquées pour obtenir une estimation précise de l'erreur du modèle mécaniste sur les estimations de concentrations en $N-NO_3$, MES et DCO totale en sortie de DAM. Ces modèles sont alimentés par les qualités d'effluents simulées par le modèle mécaniste, ainsi que par les informations de la qualité d'eau en entrée et les paramètres de traitement (telles les consignes). En phase d'entraînement, l'erreur résiduelle est fournie au modèle. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un réseau de neurones. Les estimations obtenues sur la période de calibration et celle de validation montrent que la précision du modèle hybride est largement supérieure à celle du modèle mécaniste seul. L'hybridation est donc une approche extrêmement pertinente dans le cas de la modélisation d'un procédé complexe de traitement des eaux.

L'utilisation de données couvrant des périodes plus longues permettrait probablement d'atteindre une plus grande précision. Dans un contexte opérationnel, un tel modèle hybride doit être ré-entraîné dès que de nouvelles données sont disponibles (Schneider et al., 2022). La fréquence d'entraînement du modèle et la taille du jeu de données à utiliser reste à déterminer.

Cette étude montre qu'un modèle hybride permet de mieux décrire le comportement de dénitrification d'une usine d'épuration de très grande échelle qu'un modèle mécaniste seul, améliorant ainsi sensiblement la qualité des estimations. C'est une première étape vers la conception de jumeaux numériques intégrés aux filières d'assainissement.

REMERCIEMENTS

Cette recherche est été financée par le SIAAP dans le cadre du programme Mocopée avec le soutien de modelEAU, LEESU et W-SMART. Le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada a accordé à modelEAU la « Subvention à la découverte 2021-2026 Towards digital twin based control of water resource recovery facilities - Methods supporting the use of adaptive hybrid digital twins ».

Les auteurs souhaitent remercier les exploitants de l'usine Seine aval et le personnel de la Direction Innovation du SIAAP qui sont fortement impliqués dans ces travaux de recherche.

- ALFERES J., VANROLLEGHEM P.A. (2016). Efficient automated quality assessment: Dealing with faulty on-line water quality sensors. *AI Communications*, 2016, vol. 29, no 6, p. 701-709.
- BERNIER J., ROCHER V., GUERIN-RECHDAOUI, S., LESSARD P. (2014). Modelling the nitrification in a full-scale tertiary biological aerated filter unit. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37(2), 289-300.
- COROMINAS L., GARRIDO-BASERBA M., VILLEZ K., OLSSON G., CES U., POCH M. (2018). Transforming data into knowledge for improved wastewater treatment operation: A critical review of techniques. *Environmental Modelling & Software*, 106, 89-103.
- COSENZA A., MANNINA G., VANROLLEGHEM P.A., NEUMANN M.B. (2013). Global sensitivity analysis in wastewater applications : A comprehensive comparison of different methods. *Environmental Modelling & Software*, 49, 40-52.
- EBERL H., MORGENROTH E., NOGUERA D.R., PICIOREANU C., RITTMANN B., VAN LOOSDRECHT M., WANNER O. (2006). Mathematical Modelling of Biofilms (IWA Task Group on Biofilm Modelling, ed.) Scientific and Technical Report No. 18., *IWA Publishing*, London, UK.
- GARRIDO-BASERBA M., COROMINAS L., CES U., ROSSO D., POCH, M. (2020). The fourth-revolution in the water sector encounters the digital revolution. *Environmental Science & Technology*, 54(8), 4698-4705.
- HAUDUC H., NEUMANN M.B., MUSCHALLA D., GAMERITH V., GILLOT S., VANROLLEGHEM P.A. (2015). Efficiency criteria for environmental model quality assessment: A review and its application to wastewater treatment. *Environmental Modelling & Software*, 68, 196-204.
- HENZE M., VAN LOOSDRECHT M.C., EKAMA G.A., BRDJANOVIC D. (Eds.) (2008). Biological Wastewater Treatment. *IWA Publishing*, London, UK.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M.C. (2000). Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. *IWA Publishing*, London, UK.
- INGILDSEN P., OLSSON G. (2016). Smart Water Utilities. Complexity Made Simple. *IWA Publishing*, London, UK.
- LI F., VANROLLEGHEM P.A. (2022). An influent generator for WRRF design and operation based on a recurrent neural network with multi-objective optimization using a genetic algorithm. *Water Science and Technology*, 85(5), 1444-1453.
- MANNINA G., COSENZA A., VANROLLEGHEM P.A., VIVIANI G. (2011). A practical protocol for calibration of nutrient removal wastewater treatment models. *Journal of Hydroinformatics*, 13(4), 575-595.
- NADEEM K., PLANA Q., ALBASI C., BERNIER J., AZIMI S., ROCHER V., ALLIET M. (2021). Integrated model for simulation of super-large scale membrane bioreactor process and energy consumption. In: Proceedings Euromembrane 2021, Copenhagen, Denmark, November 28 - December 2, 2021.
- NEWHART K.B., HOLLOWAY R.W., HERING A.S., CATH T.Y. (2019). Data-driven performance analyses of wastewater treatment plants: A review. *Water Research*, 157, 498-513.
- RIEGER L., GILLOT S., LANGERGRABER G., OHTSUKI T., SHAW A., TAKACS I., WINKLER S. (2012). Guidelines for Using Activated Sludge Models. Scientific and Technical Report No. 22. *IWA Publishing*, London, UK.
- RITTMANN B.E., BOLTZ J.P., BROCKMANN D., DAIGGER G.T., MORGENROTH E., SØRENSEN K.H., TAKACS I., VAN LOOSDRECHT M., VANROLLEGHEM, P.A. (2018). A framework for good biofilm reactor modeling practice (GBRMP). *Water Science and Technology*, 77(5), 1149-1164.

- SALTELLI A., RATTO M., ANDRES T., CAMPOLONGO F., CARIBONI J., GATELLI D., SAISANA M., TARANTOLA S. (2008). Global Sensitivity Analysis: The Primer. *John Wiley & Sons*, Chichester, UK.
- SIAAP (2018). Innover dans les pratiques de monitoring et d'exploitation des stations d'épuration. Enseignements scientifiques et techniques tirés de la phase I (2014-2017) du programme Mocopée. Report, SIAAP, Paris, France.
- SCHNEIDER M.Y., QUAGHEBEUR W., BORZOOEI S., FROEMELT A., LI F., SAAGI R., TORFS E. (2022). Hybrid modelling of water resource recovery facilities: Status and opportunities. *Water Science and Technology*, 85(9), 2503-2524.
- THERRIEN J.D., NICOLAI N., VANROLLEGHEM P.A. (2020). A critical review of the data pipeline: How wastewater system operation flows from data to intelligence. *Water Science and Technology*. *Water Science and Technology*, 82(12), 2613-2634.
- TORFS E., NICOLAI N., DANESHGAR S., COPP J.B., HAIMI H., IKUMI D., JOHNSON B., PLOSZ B.B., SNOWLING S., TOWNLEY L.R., VALVERDE-PEREZ B., VANROLLEGHEM P.A., VEZZARO L., NOPENS I. (2022). The transition of WRRF models to digital twin applications. *Water Science and Technology*, 85(10), 2840-2853.
- VANROLLEGHEM P.A., BENEDETTI L., MEIRLAEN J. (2005). Modelling and real-time control of the integrated urban wastewater system. *Environmental Modelling & Software*, 20(4), 427-442.
- VON STOSCH M., OLIVEIRA R., PERES J., DE AZEVEDO S.F. (2014). Hybrid semi-parametric modeling in process systems engineering: Past, present and future. *Computers & Chemical Engineering*, 60, 86-101.
- ZHU J., BERNIER J., PAUSS A., VANROLLEGHEM P.A., ROCHER V. (2018). Modélisation de la station Seine aval – Vers une optimisation en temps réel des coûts d'exploitation et environnementaux. In: Proceedings Journées Information Eaux, Poitiers, France, 11 octobre 2018.
- ZHU J. (2020). Modélisation détaillée du fonctionnement de la filière complète de biofiltration de la station de traitement des eaux usées Seine aval (Thèse). Université de Technologie de Compiègne, Sorbonne Université, France.

- ➔ SERRAO M., JAUZEIN V., AZIMI S., ROCHER V., TASSIN B., JURAN I., VANROLLEGHEM P.A. (2022a). Outils d'aide à la décision pour le traitement des eaux usées urbaines : développement d'un modèle hybride pour l'optimisation de la filière de biofiltration de la station Seine aval (SIAAP). In: Proceedings Journées Information Eaux, Poitiers, France, 11-13 octobre 2022.
- ➔ SERRAO M., JAUZEIN V., AZIMI S., ROCHER V., TASSIN B., JURAN I., VANROLLEGHEM P.A. (2022b). Hybrid model of a super-large scale biofiltration wastewater treatment system to optimize process modelling. In : Proceedings IWA Specialist Conference on Instrumentation, Control & Automation (ICA 2022), Pékin, Chine, 17 - 21 octobre 2022.

CHAPITRE 2

Modélisation du bioréacteur à membranes de l'usine Seine aval par couplage de modèles « boues activées » et « filtration membranaire »

Claire Albasi^{1*}, Kashif Nadeem¹, Vincent Jauzein², Sam Azimi², Vincent Rocher², Marion Alliet¹

¹Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, CNRS INP UPS, Toulouse, France, [*claire.albasi@ensiacet.fr](mailto:claire.albasi@ensiacet.fr)

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Ce chapitre concerne le développement d'un outil de simulation de la filière de bioréacteur à membranes de l'usine Seine aval (SAV). Sa taille, 4^{ème} plus importante au monde, confère à ces travaux leur spécificité, en particulier dans la gestion des données et des sous-ensembles de l'unité (lignes, bassins, modules...). Si ce procédé donne un effluent de très bonne qualité, le souci d'être à tout moment en capacité de répondre aux demandes imposées (fluctuations de l'alimentation...) entraîne une politique de limitation du colmatage « conservatrice » et notamment une utilisation généreuse de l'aération et des lavages des membranes. L'objectif visé dans ce travail était double, d'une part développer un outil de simulation en vue de l'aide à la décision, d'autre part apporter de la connaissance sur le fonctionnement de l'installation (grande échelle, conditions réelles). Le modèle intégré combine la biochimie, la résistance au colmatage en série et les sous-modèles énergétiques. Il est capable de simuler les processus biologiques pour l'oxydation du carbone, la production et la dégradation des exo-polymères et l'élimination des nutriments, l'aération, les bilans matière, l'ajout de coagulant pour l'élimination du phosphore, la dynamique de colmatage, la consommation d'énergie spécifique et sa répartition. Le modèle a été étalonné à l'aide de données expérimentales sur une semaine. Il a ensuite été validé par des données recueillies sur 92 jours. Une analyse de sensibilité a été utilisée pour déterminer les paramètres influents afin de faciliter l'étalonnage des sous-modèles. Le modèle intégré calibré a fourni une concordance acceptable pour l'élimination des polluants (C/N/P/MES), ainsi que la prédiction de la pression transmembranaire.



Introduction

Les bioréacteurs à membranes (BAM) sont aujourd'hui utilisés pour des usines de traitement des eaux usées domestiques, y compris à très grande échelle ($> 100\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) en raison de plusieurs avantages, principalement une qualité d'effluent supérieure et constante (Xiao *et al.*, 2019). La baisse importante des coûts des membranes et de leur exploitation a contribué à ce déploiement, même sur ce marché économiquement sensible. Malgré une évolution considérable dans un passé récent le colmatage des membranes et le coût associé à sa gestion sont encore des sujets d'actualité (Zhang *et al.*, 2021). Il reste nécessaire de poursuivre l'effort pour abaisser les dépenses des BAM vers des valeurs comparables à celles des procédés classiques des traitements à boues activées.

Pour cela, la modélisation mathématique est un excellent outil d'optimisation des coûts d'exploitation associés aux stratégies de limitation du colmatage. Jusqu'à ce jour aucun exemple d'adaptation, de calibration et de validation d'un modèle intégré n'avait pas encore été documenté sur une installation à très grande échelle.

Dans le travail de thèse de Kashif Nadeem, soutenue en mai 2022, les connaissances en matière de configurations de BAM ont été consolidées, avec un focus sur ceux à grande échelle. Une revue bibliographique a été réalisée sur le colmatage membranaire en BAM et son contrôle. Un bilan des coûts opératoires et énergétiques a été établi. Enfin, une approche détaillée des différents modèles existants et de leurs limites d'utilisation a permis de définir les besoins en

développement. Ce travail a conduit à l'établissement d'un modèle phénoménologique intégré permettant de décrire fidèlement l'ensemble des processus pour une production d'eau de qualité à un coût maîtrisé.

Ce chapitre concerne plus particulièrement l'établissement du modèle. Il est constitué d'une synthèse bibliographique, d'une présentation du BAM de SAV, des descriptions des méthodologies expérimentales et numériques, et des résultats avec une synthèse des éléments à retenir et des perspectives.

Bioréacteurs à membranes

Modélisation ASM

Analyse de sensibilité

Colmatage

Déphosphatation

Dépense énergétique

MOTS CLÉS

1. Littérature: BAM de grande taille et modélisation

Le coût de l'énergie pour les BAM représente près de 50 % du coût d'exploitation total (Wang *et al.*, 2020), alors que 40 à 80 % de ce coût énergétique est lié à l'aération des membranes pour contrôler le colmatage (Kimura et Uchida, 2019; Xiao *et al.*, 2019). Actuellement, aucune solution générique n'a pu être proposée pour réduire ces coûts, donnant toute leur importance aux outils de modélisation adaptés à l'installation concernée (Krzeminski *et al.*, 2017).

L'efficacité des BAM, sur des critères d'élimination de la pollution et de consommation d'énergie, est déterminée par les interactions complexes entre : 1) la biologie, qui limite les transferts d'oxygène dues à une biomasse plus dense et des floccs généralement plus petits qu'une boue activée conventionnelle (Brepols *et al.*, 2020; Mannina *et al.*, 2021), et 2) la filtration limitée par le colmatage des membranes régi par des dépôts superficiels ou internes, réversibles ou non (Hai *et al.*, 2018; Mannina *et al.*, 2021). La prédiction du colmatage reste encore incertaine, notamment dans le cas d'ajout de coagulant pour l'élimination du phosphore, ce dernier pouvant aussi participer au contrôle du colmatage. (Brepols *et al.*, 2020; Hamedi *et al.*, 2021; Nadeem *et al.*, 2022).

La modélisation mathématique, dite phénoménologique, permet de mieux appréhender ces processus de dégradation biologique, de colmatage des membranes ou de consommation d'énergie (Mannina *et al.*, 2021). Au cours des deux dernières décennies, plusieurs travaux ont été consacrés au développement d'un modèle intégré capable de simuler les performances des BAM. Toutefois, la majorité des études portent sur des systèmes à l'échelle du laboratoire ($< 0,05 \text{ m}^3/\text{j}$) ou à l'échelle de pilotes de petite capacité ($< 1 \text{ m}^3/\text{j}$). Des modèles intégrés pour les systèmes à grande échelle ($> 10\,000 \text{ m}^3/\text{j}$) (Suh *et al.*, 2013) ont été proposés, cependant sans validation expérimentale. L'*Activated Sludge Model* (ASM) 1 est le modèle bio-cinétique le plus largement utilisé pour simuler les processus biologiques. Il peut être complété des modules EPS (*Extracellular Polymeric Substances*) ou EPS-SMP (*Soluble Microbial Products*) pour décrire la dégradation de la matière organique, les processus de nitrification - dénitrification ainsi que la production et le devenir des SMP et EPS, particulièrement impactants dans l'estimation du colmatage du modèle de filtration.

2. Matériels et méthodes

Le BAM de Seine aval est la 4^e plus grande installation de BAM au monde (Judd et Judd, 2018) avec une conception de débit de pointe de $348\,000 \text{ m}^3/\text{j}^{-1}$.

2.1. Le bioréacteur de Seine aval

Le BAM est alimenté avec des eaux usées brutes et décantées provenant de clarificateurs primaires. Les affluents mélangés sont tamisés par tambours rotatifs (1 mm) pour protéger les unités membranaires. La file de traitement biologique est divisée en deux voies de trois bassins biologiques chacune, fonctionnant en parallèle avec des débits égaux et des conditions de fonctionnement identiques, âge des boues (AB), temps de séjour hydraulique (TSH), oxygène dissous (OD), taux de recirculation interne et externe et concentration de matières en suspension (MES). Chacun des six bassins biologiques se compose de quatre réacteurs en série disposés dans une configuration modifiée de l'University Cape Town pour l'élimination biologique des nutriments. L'élimination du phosphore chimiquement amélioré est réalisée en ajoutant du chlorure ferrique (FeCl_3 , pureté de 41 %) par injection à deux endroits différents. Les doses injectées sont ajustées par mesure en ligne des orthophosphates et un contrôleur PID (proportionnel - intégral - dérivé).

La séparation solide-liquide est réalisée par des membranes fibres creuses renforcées ZeeWeed™ 500D de Zenon. Chacune des files de traitement biologique alimente 14 réservoirs membranaires, chacun composé de 11 cassettes à membrane. Ces 28 réservoirs fonctionnent sous différentes pressions transmembranaires (PTM), flux, débit d'air et séquençage d'aération (10s/10s ou 10s/30s). Les spécifications de conception sont présentées dans le **TABLEAU 5**.

Les données relatives à l'alimentation étant communes à toutes les lignes, une configuration simplifiée de l'installation a été adoptée en les fusionnant en une seule ligne composée de 4 réacteurs; le volume de chacun des réacteurs correspond à la somme des volumes de même type. Il en a été fait de même avec les bassins de filtration en utilisant un flux et des aérations moyens. La configuration est présentée dans la **FIGURE 5**.

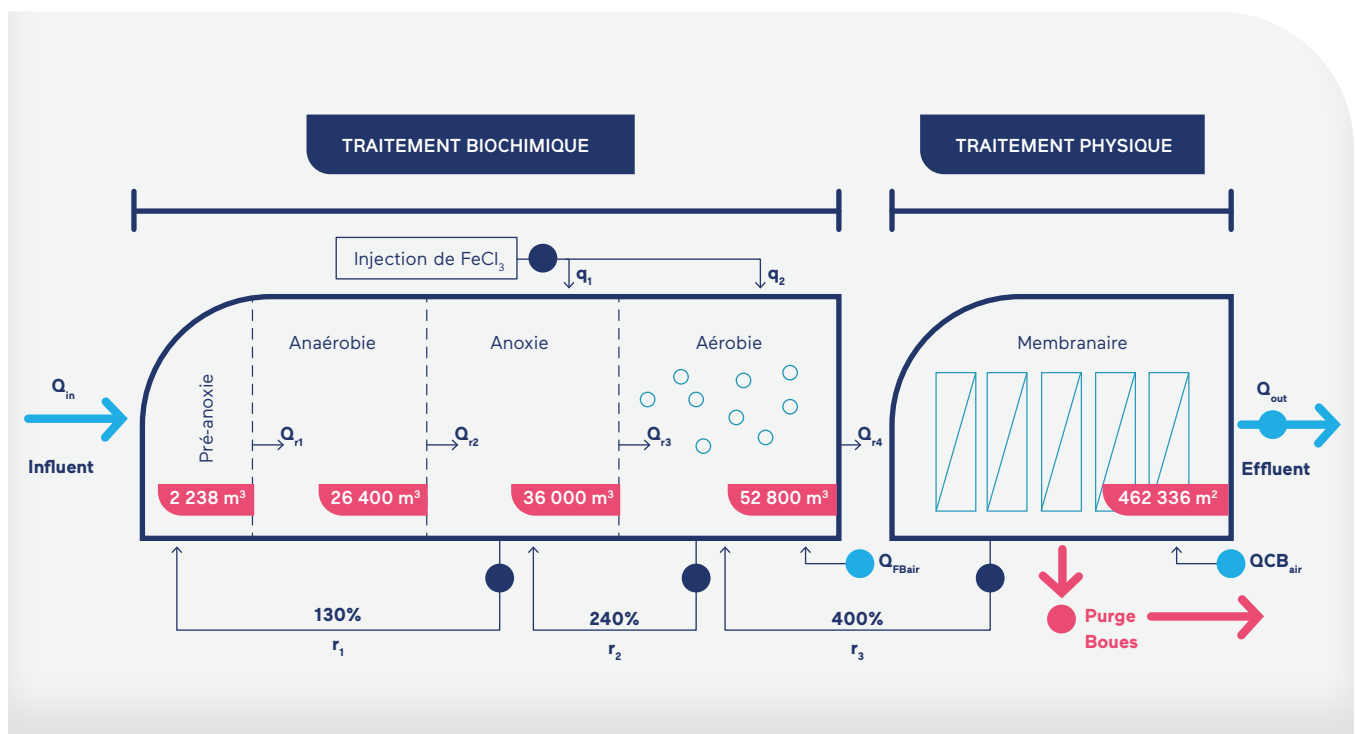
TABLEAU 5

Conception et spécificités de l'unité membranaire

Dimensionnement	unité	Détails
Volume de 6 bioréacteurs	m ³	125 400 m ³
Distribution volumétrique	%	Zone de contact (1,8 %); anaérobie (21,1 %); anoxie (28,7 %); aérobie (42,1 %); réacteur membranaire (6,3 %)
Surface totale de membrane	m ²	462,3
Recirculation	-	Anoxie (130 %); aérobie (240 %); réacteur membranaire (400 %)
Membranes	-	Polyvinylidene fluoride (PVDF)
Taille de pores (propriétés de surface)	µm	0,04 (hydrophile non-ionique)
Fabricant et modèle de membrane	-	Zenon, fibres creuses, ZeeWeed™ 500D
Séquences opératoires : Dégazage, filtration-relaxation - rétrolavage	-	20 s, 8 cycles de filtration-relaxation de 660 s et 45 s respectivement. Le 8 ^{ème} cycle de relaxation est augmenté de 35 s de rétrolavage. Durée totale du cycle entre 2 dégazages : 5650 s

FIGURE 5

Schéma simplifié de la filière BAM de l'usine SAV



2.2. Les paramètres bio-physico-chimiques

2.2.1. Collecte, traitement et réconciliation des données sur les flux entrants

Les données utilisées pour la modélisation ont deux origines, soit enregistrées en ligne par le système de contrôle et d'acquisition des données (SCADA), soit par des analyses effectuées en laboratoire sur des prélèvements hebdomadaires ou quotidiens. Ces données issues de sources différentes ont été traitées et réconciliées par une approche en trois étapes, c.-à-d. 1) élimination des données erronées des capteurs et des valeurs aberrantes statistiquement détectées au moyen de l'analyse des séries temporelles et des « boîtes à moustaches », 2) vérifications de la représentativité de ces données en observant la cohérence des concentrations des polluants usuels et 3) bilans hydrauliques. Ce traitement des données est une étape indispensable à la modélisation. Le **TABLEAU 6** présente les caractéristiques des eaux usées brutes, décantées et traitées pour les périodes sans (01.11.2018 - 15.12.2018) et avec (16.12.2018 - 31.01.2019) ajout de coagulant (FeCl_3).

Le rapport DCO/N (demande chimique en oxygène/ azote) des affluents est l'un des paramètres les plus critiques pour le processus d'élimination de l'azote dans les eaux usées, car il influe directement sur les populations de microorganismes fonctionnels. Compte tenu du faible rapport DCO/N des eaux usées traitées primaires, les affluents bruts sont mélangés à de l'eau décantée dans un rapport 40/60 pour ajuster le rapport DCO/N dans la fourchette de 7 à 7,7 (valeurs optimales, Nadeem *et al.*, 2022).

Les résultats présentés dans le **TABLEAU 6** montrent une élimination correcte de la DBO et la DCO avec des rendements d'élimination de 98,6 % et 96,6 % respectivement. Les efficacités de nitrification et de dénitrification sont de 97,2 % et 79,2 % respectivement. L'élimination du phosphore sans ajout de coagulant est de 55,5 %, alors qu'avec ajout de coagulant, elle atteint 92,9 %.

Le **TABLEAU 7** présente un récapitulatif statistique des valeurs du débit et des paramètres opérationnels sur la base de l'analyse des données collectées sur 3 mois.

TABLEAU 6

Caractéristiques des eaux brutes, décantées, entrée du BAM, et sortie eau traitée

Paramètres	Notation	Unité	Eaux usées et alimentation du réacteur membranaire			Effluent	
			Eau usée brute	Eau usée décantée	Alimentation du BAM	Sans addition FeCl_3	Avec addition FeCl_3
Matières en Suspension	MES	mg/L	243,6 ± 67,8	112,8 ± 31,0	141,7 ± 36,9	2,0	2,0
Demande Biologique en Oxygène	DBO5	mgO ₂ /L	188,6 ± 37,1	-	139,8 ± 35,9	2,3 ± 0,8	2,7 ± 1
Demande Chimique en Oxygène	DCOt	mgO ₂ /L	469,8 ± 98,3	276 ± 75,6	345,3 ± 82,5	15,2 ± 0,6	15,8 ± 1,3
DCO soluble	DCOs	mgO ₂ /L	-	-	124,6 ± 37,2	47 ± 0,5	45 ± 0,7
Azote Kjeldahl	NTK	mgN/L	53,2 ± 9,9	40,2 ± 12,3	47,5 ± 10,0	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,4
Ammonium	N-NH ₄ ⁺	mgN/L	54,9 ± 10,2	40,8 ± 11,8	34,3 ± 8,2	0,5 ± 0,3	0,6 ± 0,3
Nitrite	N-NO ₂ ⁻	mgN/L	-	-	0,2 ± 0,2	0,06 ± 0,03	0,07 ± 0,03
Nitrate	N-NO ₃ ⁻	mgN/L	-	-	1,0 ± 0,9	12,4 ± 3,1	10,2 ± 1,8
Orthophosphate	P-PO ₄ ³⁻	mgP/L	2,93 ± 0,6	2,4 ± 0,7	2,9 ± 0,6	2,4 ± 0,7	0,3 ± 0,4
Phosphore total	P-P _{tot}	mgP/L	5,62 ± 1,0	4,1 ± 1,2	4,9 ± 0,9	2,5 ± 0,8	0,4 ± 0,4
Alcalinité	HCO ₃ ⁻	mg/L	-	-	220 ± 51	118 ± 22	122 ± 16
pH	pH	-	7,6 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1
DCO/DBO	-	-	2,40 - 2,51	-	2,43 - 2,53	-	-
DCO/N	-	-	8,6 - 9,0	6,7 - 7,1	7,0 - 7,7	-	-
DCO/P	-	-	80,4 - 85,8	66,3 - 69,1	65,7 - 73,7	-	-

TABLEAU 7

Caractéristiques des boues et paramètres opératoires durant la phase d'étude

Paramètres	Unité	Moyenne	Minimum	Maximum
Débit	m ³ /j	197,9	122,5	311,5
Matières en suspension (MES)	mg/L	5070	2450	6917
Oxygène Dissous (OD)	mg/L	1,7	0,1	6,9
Temps de Séjour hydraulique (TSH)	heures	14	9	22
Âge des boues (AB)	jours	29	21	43
Température	°C	16,6	11,2	19,1
Demande spécifique aération membrane (SADm)	L.h ⁻¹ .m ⁻²	191,1	131,2	238,7
Flux instantané	L.h ⁻¹ .m ⁻²	27,2	10,6	54,0
Pression transmembranaire (PTM)	Pa	5204	1647	13261
Séquençage Aération	s/s	10/12	10/10	10/30
Débit de Rétrolavage	L.h ⁻¹ .m ⁻²	36	-	-
Ajout de FeCl ₃	mg/L	30,7	4,2	54,9

2.2.2. Campagnes expérimentales pour les données manquantes

Comme pour la plupart des installations à grande échelle, les données disponibles pour le BAM de Seine aval concernaient les paramètres usuels de surveillance d'une installation de traitement des eaux usées, soit les paramètres réglementaires (DBO, DCO, MES, N, P) pour les flux d'entrée et de sortie. Les données disponibles pour la caractérisation des boues étaient insuffisantes pour aborder la modélisation.

Aussi, des campagnes expérimentales ont été menées pour accéder à la caractérisation du traitement dans chaque réacteur, et en particulier l'obtention des valeurs d'initialisation pour les paramètres suivants : DBO₅, DBO, DCO_t, DCO_s, N-NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, Pt, MES, NTK, Nt et MVS (Matières Volatiles en Suspension). Les concentrations des fractions de DCO, d'autotrophes (X_{ANO}) et d'hétérotrophes (X_{OHO}) et leurs coefficients de rendement ont été mesurés par respirométrie (Spanjers et Vanrolleghem, 2016). Les concentrations de substances extra polymériques (EPS) ont été quantifiées en terme de glucose et de protéines par les méthodes Anthrone et Lowry respectivement (Raunkjær *et al.*, 1994). La résistance spécifique du dépôt a été déterminée comme valeur de référence pour le sous-modèle de filtration.

3. Le modèle

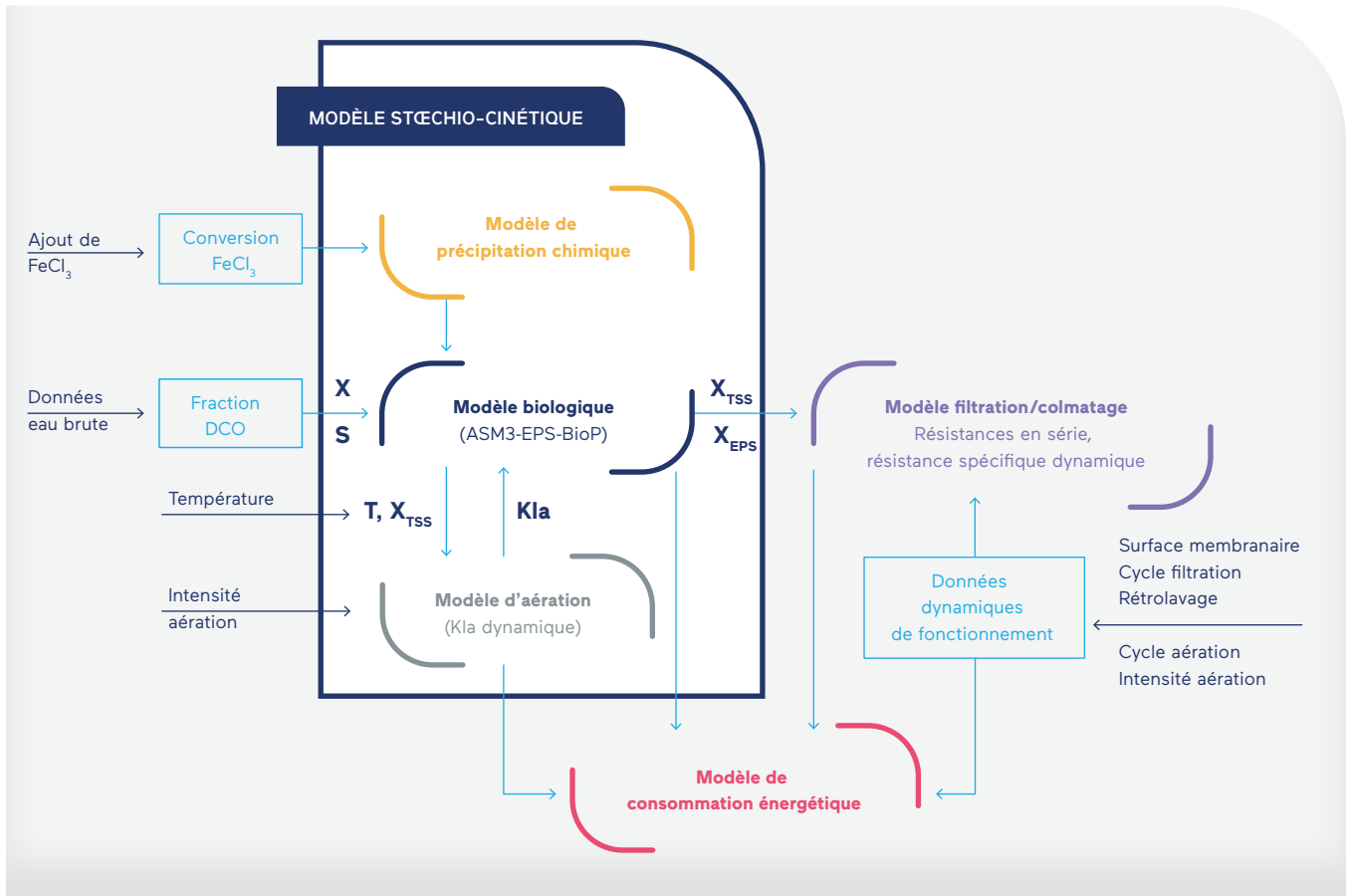
Ce paragraphe présente l'approche globale de la modélisation : le modèle intégré combine la biochimie, la résistance au colmatage en série et les sous-modèles énergétiques. Il est capable de simuler : 1) les processus biologiques pour l'oxydation du carbone et l'élimination des éléments nutritifs couplés aux processus de production et de dégradation des exopolymères ; 2) le rôle de l'aération pour le processus biologique dans l'oxydation et la nitrification du carbone tenant compte de la quantité de biomasse ; 3) le bilan matière sur tous les volumes et flux, incluant les purges et les recirculations ; 4) l'ajout de coagulant pour l'élimination du phosphore ; 5) la dynamique de colmatage associée à la filtration-relaxation synchronisée aux rétrolavages ; 6) la consommation d'énergie spécifique et sa répartition entre les postes du BAM.

3.1. Structure globale

Le schéma du modèle intégré est présenté à la **FIGURE 6**. Il illustre la connectivité de divers sous-modèles et le flux d'information pendant l'exécution de la simulation. Le modèle bio-cinétique transfère les concentrations de MES et d'EPS simulés au sous-modèle d'aération pour estimer

FIGURE 6

Structure du modèle intégré



dynamiquement la résistance spécifique du gâteau, elle-même requise dans le sous-modèle de filtration/colmatage. De plus, le sous-modèle « précipitation » prend en compte la quantité de FeCl_3 ajoutée et transmet l'information traitée pour la concentration de PO_4^{3-} au modèle bio-cinétique. Le modèle d'aération tient compte de la concentration en MES (partie biologique) pour fournir au modèle intégré une valeur dynamique du coefficient de transfert d'oxygène ($k_L a$). Enfin, les consommations énergétiques totales de l'installation sont modélisées avec les résultats du modèle intégré. Le détail de chacun des sous-modèles est donné dans les paragraphes suivants.

3.2. Description succincte des sous-modèles

3.2.1. Modèle Biologique

Le modèle biocinétique est basé sur le couplage de modèles proposés par Fan *et al.* (2011) et Janus (2014). La production et la dégradation des SMPs dans le modèle ASM3-SMP de Fan *et al.* (2011) sont fondées sur des processus bactériens de

stockage et de croissance simultanés dans des conditions anoxiques et aérobies, tandis que le modèle de Janus (2014) les ignore. Son hypothèse est basée sur la théorie de Laspidou et Rittmann (2002) dans laquelle les produits associés à la biomasse sont supposés provenir de l'hydrolyse de substances extra-polymériques (EPS) ainsi que du postulat d'Aquino et de Stuckey (2003) qui ont supposé la production de ces produits à partir de la lyse cellulaire et de la désintégration de la biomasse. Le sous-modèle biocinétique présenté dans ce travail combine les deux modèles en tenant compte des voies de formation des SMPs, y compris l'utilisation du substrat, la désintégration de la biomasse et l'hydrolyse des EPS. Cela a été rendu possible en adaptant et en modifiant les coefficients stœchiométriques et les expressions des vitesses.

Le sous-module d'élimination biologique du phosphore (Bio-P) a été emprunté à Rieger *et al.* (2001) pour décrire l'élimination biologique des phosphates ainsi que la dénitrification effectuée par les microorganismes accumulant du phosphate (PAOs). Le module Bio-P a été complété par deux processus chimiques, soit la précipitation et la ré-dissolution (Henze *et al.*, 1999). Ils sont adaptés d'ASM2d pour modéliser

empiriquement la précipitation du phosphore avec FeCl_3 et la production de complexes probables, par exemple, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et FePO_4 , en tenant compte de leurs vitesses de réaction et de leur stœchiométrie. Les précipitations et la re-dissolution sont supposées être des processus réversibles, qui sont en équilibre à l'état stationnaire.

L'ensemble du sous-modèle bio-chimique a été appelé « ASM3-BioP-EPS-SMP-ChemP ». Il comprenait 22 variables d'état et 37 processus biochimiques. Le bilan massique élémentaire de chaque transformation a été vérifié par l'approche proposée par Hauduc *et al.* (2010). Les bilans massiques pour le carbone (DCO), la charge ionique (e) et les MES, ainsi que N et P ont été bouclés.

Le fractionnement de la DCO de la boue par respirométrie a révélé que la fraction particulaire de la DCO représentait 53,3 % de la DCO totale, alors que les fractions de DCO particulières, solubles, biodégradables et solubles non dégradables, représentaient respectivement 20 %, 10 % et 4 %. On suppose que les 12,7 % restants sont attribuables aux petites fractions d'autotrophes, d'hétérotrophes, d'organismes accumulant du phosphate, ainsi qu'à leur stockage et à leurs produits polymériques. Ces valeurs servent à l'initialisation de la boue dans les différents réacteurs.

3.2.2. Sous-modèle d'aération

L'aération « fines bulles » est utilisée pour maintenir une concentration suffisante d'OD pour la nitrification et l'élimination du carbone organique. Un coefficient de transfert dynamique de l'oxygène ($k_L a$) est utilisé, tenant compte des débits d'air réels utilisés. Le sous-modèle d'aération est basé sur la théorie développée par Boyle *et al.* (1989) avec l'extension proposée par Rosso *et al.* (2005).

3.2.3. Modèle de filtration- colmatage

Le colmatage est étroitement lié aux caractéristiques des liquides filtrés (propriétés des boues), aux conditions de fonctionnement des BAM, aux propriétés intrinsèques de la membrane et à l'efficacité des mesures de gestion du colmatage (relaxation, érosion à l'air, rétrolavage...)(Hai *et al.*, 2018; Janus et Ulanicki, 2010). Malgré toutes ces mesures, une partie plus ou moins importante du gâteau de boues développé pendant le processus de filtration reste présent sur la membrane à la fin de chaque cycle de filtration et l'épaisseur de cette couche augmente progressivement avec le temps, potentiellement doublé d'un colmatage irréversible. Ce dernier peut être éliminé par nettoyage chimique. Dans ce tra-

vail, le modèle de résistance en série (RES) avec approche par section, proposé par Li et Wang (2006) est adopté pour tenir compte de l'évolution progressive du dépôt colmatant. Les hypothèses suivantes ont été rajoutées :

- l'intermittence de la relaxation et de l'aération grosses bulles, ainsi que les rétrolavages ont été considérés en synchronisation avec la filtration-relaxation ;
- compte tenu de la faible concentration des SMP par rapport à celle des EPS liés et des MES, la contribution des SMP dans le développement de la couche gâteau est négligée. La résistance spécifique du gâteau est toutefois liée à plusieurs autres facteurs, notamment les propriétés chimiques des éléments colmatants, les concentrations de MES, la PTM, la viscosité des boues et les concentrations de EPS liés (Cho *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2002);
- l'effet de la couche de gâteau comme milieu filtrant pour retenir la DCO soluble n'est pas pris en compte ;
- l'effet du nettoyage chimique et de l'ajout de coagulant sur la distribution granulométrique et les propriétés des boues n'est pas pris en compte.

3.2.4. Sous-modèle énergétique

Les besoins énergétiques de chacun des organes exploités dans la filière BAM ont été simulés : des mélangeurs fixes (c.-à-d. des brise-mousses) et des postes à consommation d'énergie variable comme le pompage des affluents, l'aération fines/grosses bulles, la recirculation, le pompage du perméat et le lavage à contre-courant. Pour ce faire différents modèles et équations classiques ont été empruntés à la littérature et ne seront pas détaillés ici (Kashif Nadeem 2022).

4. Résultats

4.1. Calibration du modèle par celle des sous-modèles

La calibration du modèle est réalisée comme suit.

- Pour le sous-modèle biologique, un criblage de MORRIS a permis d'identifier les paramètres majeurs. Les valeurs des paramètres cinétiques et stœchiométriques du modèle bio-chimique ont été utilisées dans l'intervalle indiqué dans la littérature (Zarragoitia-Gonzales *et al.* 2008, Rieger *et al.* 2001) ainsi que par les connaissances *a priori*. Les données expérimentales du fractionnement,

de la concentration et du rendement de la DCO de l'influent, pour X_{OHO} et X_{ANO} en régime permanent ont été utilisées pour étalonner le modèle en régime permanent. En outre, les données mesurées des variables d'état de chaque réacteur en série ont contribué à améliorer la précision du modèle. Les valeurs paramétriques du sous-modèle aération et énergie ont été ajustées en utilisant une approche heuristique et en fixant les meilleures valeurs ciblant au minimum une racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) acceptable comme fonction objective. De plus, le k_L dynamique a été utilisé pour améliorer la précision du modèle, tenant compte des limites de diffusion d'oxygène associées aux concentrations élevées de MES ;

- Pour le sous-modèle de colmatage, les valeurs disponibles des coefficients varient beaucoup dans la littérature, ce qui rend difficile la calibration du modèle. Afin d'explorer les paramètres les plus influents et de réduire l'effort de calibration, une analyse de sensibilité a été effectuée à l'aide de la boîte à outils de Matlab SAFE (Pianosi *et al.*, 2015) et en tenant compte de la gamme de valeurs trouvées dans plusieurs études. Après avoir exploré les paramètres du modèle les plus sensibles, les valeurs des paramètres influents ont été ajustées par essai-erreur en considérant la REQM comme fonction objectif.

4.2. Validation du modèle

Les sections suivantes présentent les résultats de la simulation sur un temps long des processus du BAM pour l'élimination des polluants, la prévision du colmatage et l'estimation de la consommation d'énergie. Les résultats simulés sont présentés par rapport aux données observées pour évaluer la validité du modèle et son exactitude (REQM et coefficient de régression linéaire, R^2).

4.2.1. Élimination des polluants et validation du sous-modèle biochimique

Les résultats de la simulation dynamique des concentrations de DCO, de NO_x , de NH_4^+ , de PO_4^{3-} , d'OD et de MES dans le réacteur aérobie sont présentés à la **FIGURE 7** au regard des données mesurées. Le sous-modèle d'aération a simulé convenablement le profil d'OD (**FIGURE 7A**) avec une REQM de 0,65 et une valeur R^2 légèrement inférieure de 0,55, ce qui indique que la calibration pourrait être améliorée. La **FIGURE 7B** montre la DCO simulée et observée de l'effluent (axe principal) et la charge totale de DCO (axe secondaire). Le modèle

prédit le profil DCO avec des valeurs REQM de 3,1. Cependant, l'ajustement du modèle est médiocre ($R^2 = 0,36$) en raison de l'indisponibilité des données observées en dessous de 15 mg/L. Cette valeur est la limite de détection minimale de la méthode standard utilisée par l'exploitant. A contrario, on peut souligner ici l'avantage du modèle qui est de produire des données de DCO, même en deçà des limites de détection, ainsi que le profil de la DCO dans chacun des réacteurs en série. Comme le montre les **FIGURE 7C** et **FIGURE 7D**, le modèle est capable de simuler les processus de dénitrification avec des valeurs REQM pour les NO_x et N-NH_4^+ de 1,7 et 0,3 et avec des valeurs R^2 acceptables de 0,67 et 0,71 respectivement. La **FIGURE 7E** présente la performance du modèle pour la simulation de l'élimination du PO_4^{3-} . Le modèle est suffisamment précis pour prédire l'élimination biologique du phosphore (avant l'ajout de FeCl_3) ainsi que les précipitations biologiques et chimiques concomitantes (après l'ajout de FeCl_3) avec des valeurs globales de REQM et R^2 de 0,6 et 0,93 respectivement. La **FIGURE 7F** montre le profil de concentration en MES simulé et observé dans le compartiment aérobie. Les concentrations en MES sont simulées fidèlement avec des valeurs REQM et R^2 de 0,83 et 0,90 respectivement. Enfin, de même que pour les concentrations de DCO inférieures à 15 mg/L, le modèle permet aussi d'accéder aux concentrations en EPS et SMP dans chacun des compartiments alors qu'elles ne sont pas expérimentalement disponibles.

4.2.2. Validation du sous-modèle de colmatage

Le sous-modèle de colmatage a d'abord été calibré, puis intégré au modèle global. Les informations relatives aux concentrations en MES et en EPS simulées par le sous-modèle biocinétique ont été transmises pour simuler le profil à long terme de la PTM ainsi que l'évolution de la résistance. Des données n'étaient pas disponibles pour les 10 premiers jours (01.11.2018 au 10.11.2018). Les simulations ont été effectuées sur les 83 jours restants (11.11.2018 au 31.01.2019). Les données disponibles, avec un pas de 15 min, étaient le nombre de réservoirs en fonctionnement, l'intensité de l'aération, le séquençage filtration-relaxation, le séquençage de l'aération, le temps de lavage à contre-courant, le débit de lavage à contre-courant, le flux instantané, les MES, les EPS et la température. Les données observées et simulées pour la PTM sur 24 heures sont présentées sur la **FIGURE 8A**. Elles ont servi à calibrer la résistance de la membrane en début de simulation. L'erreur moyenne en pourcentage absolu (EMPA) pour la PTM est de 5,1 %, avec des valeurs R^2 acceptables de 0,97.

FIGURE 7

Comparaison des concentrations mesurées et simulées dans l'effluent pour : l'oxygène dissous (A), la DCO (B), les nitrates et nitrites (C), l'ammonium (D), le phosphore (E), et dans le réacteur membranaire pour les MES (F)

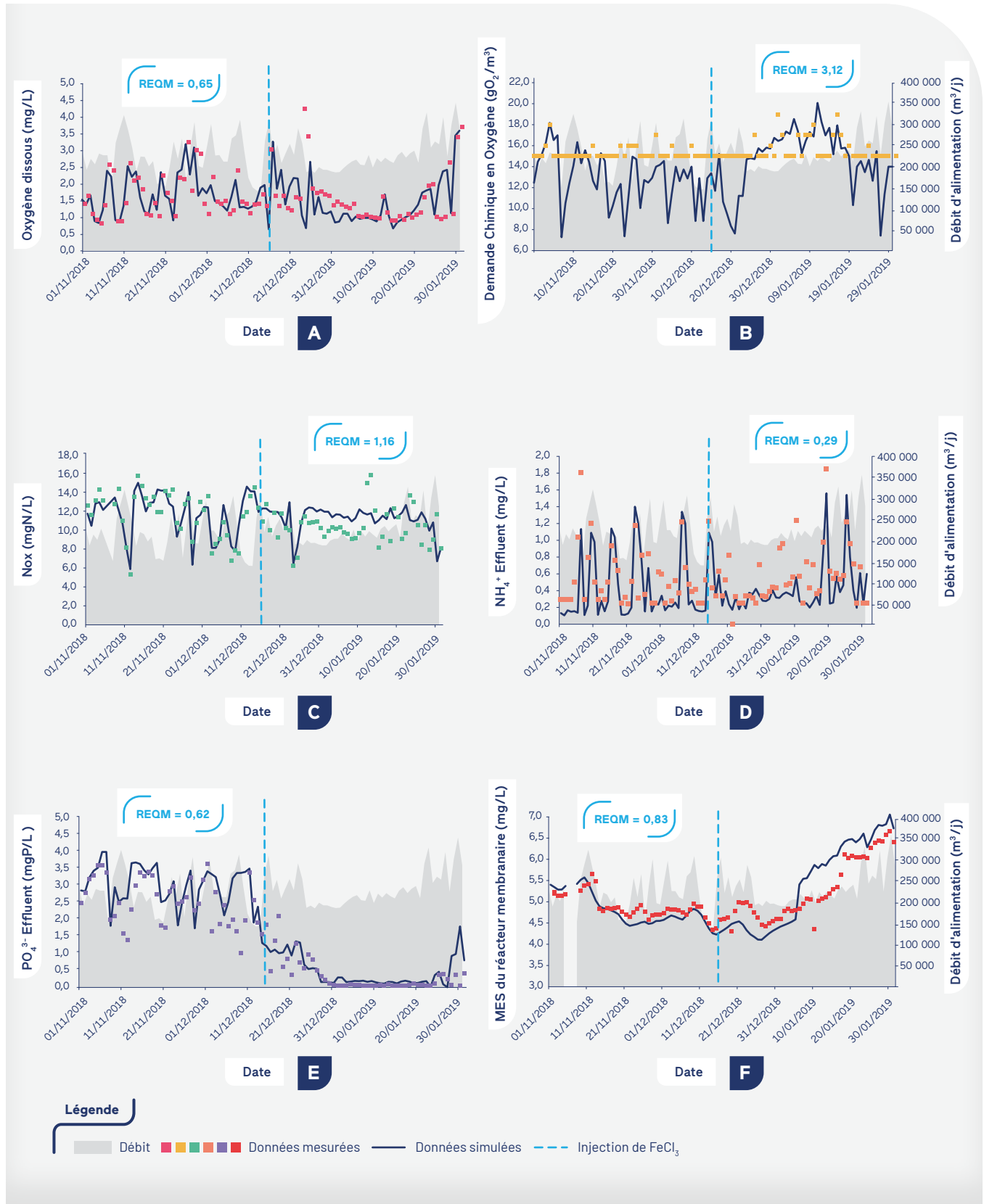
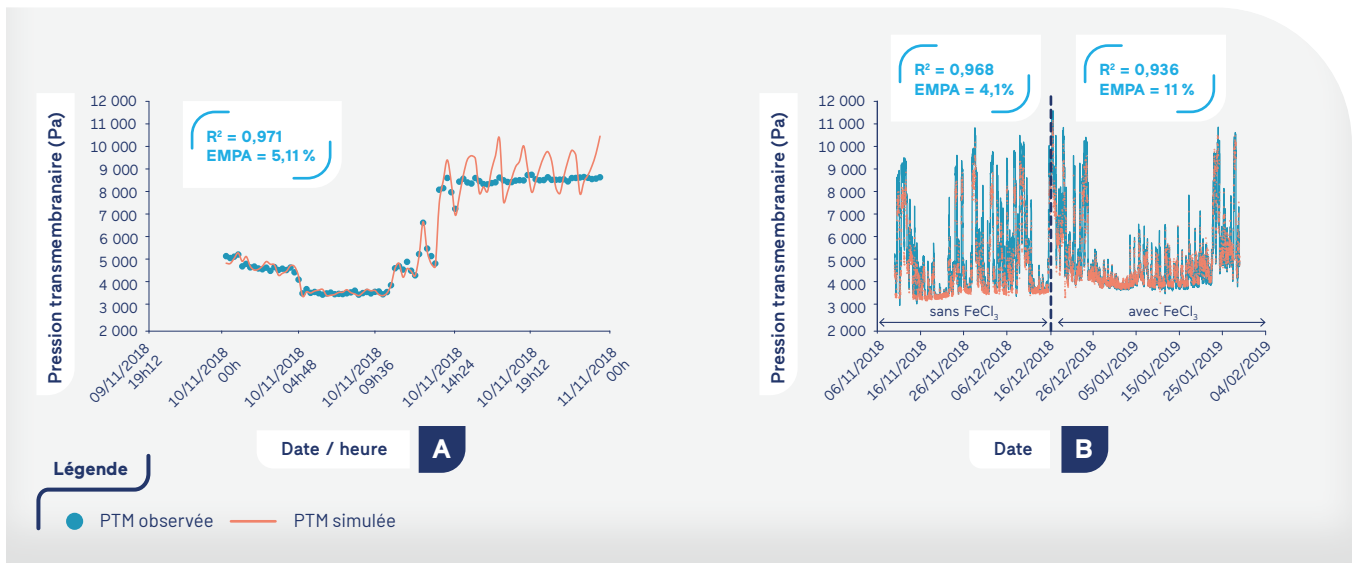


FIGURE 8

Données observées et simulées pour la PTM (A) journalier et (B) du 08/11/2018 au 03/02/2019



Les résultats simulés, sur 83 jours, pour la PTM ont été comparés aux mesures, FIGURE 8B. Elle montre la précision des prévisions du modèle pour la période du 11.11.2018 au 16.12.2018 (c.-à-d. sans ajout du coagulant) assez stable avec un EMPA de 4,1% et une valeur R^2 de 0,99, ce qui correspond presque aux résultats de simulation sur un jour. Cependant, le EMPA a augmenté à 11% après l'ajout de $FeCl_3$, la valeur R^2 est tombée à 0,94. Une hypothèse d'interprétation est que l'ajout de $FeCl_3$ augmente linéairement la taille du floc et donne une structure de floc compacte comme l'ont étudié Asensi et al. (2019). Cela suggère que les changements dans les propriétés de filtrabilité des boues dus à l'ajout de coagulant devraient être considérés, ce qui n'était pas le cas des travaux actuels. De plus, le modèle actuel ne tient pas compte non plus de l'effet du nettoyage chimique pour éliminer la résistance « irréversible » à l'encrassement des pores. Ces derniers phénomènes induisent une augmentation dans le temps de la résistance totale entre 2 régénérations chimiques (et donc de la PTM), observable sur les valeurs modélisées (FIGURE 8B) au contraire des valeurs expérimentales qui présentent une pseudo ligne de base.

4.2.3. Estimation de la consommation d'énergie et validation du sous-modèle énergétique

L'énergie totale consommée par tous les postes de la filière a été simulée et comparée aux données mesurées du 10/11/2018 au 31/01/2019. La FIGURE 9A montre que le modèle prédisait convenablement la consommation d'énergie avec des valeurs R^2 et REQM de 0,95 et 0,02 respective-

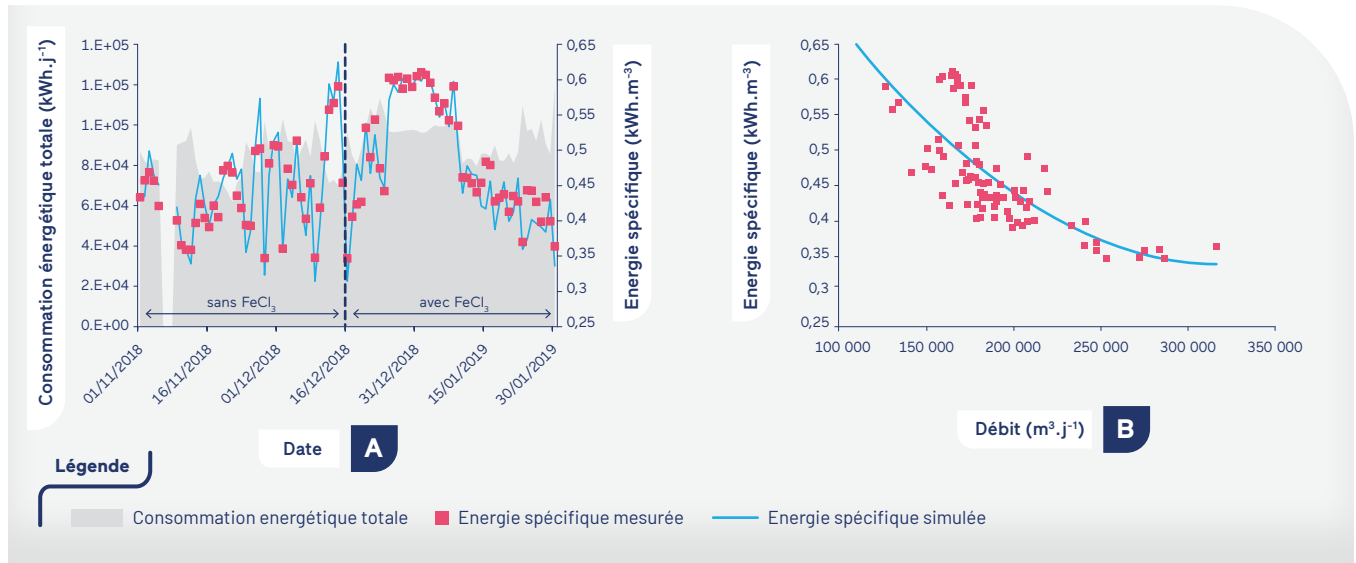
ment. La consommation spécifique d'énergie a varié entre $0,35 \text{ kW.h.m}^{-3}$ et $0,74 \text{ kW.h.m}^{-3}$ et la moyenne est évaluée à $0,47 \text{ kW.h.m}^{-3}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur accepté pour les grandes installations. D'après la littérature, la consommation énergétique évaluée dans 25 installations à grande échelle ($1\ 000$ à $20\ 000 \text{ m}^3/\text{j}$) situées en différents lieux, variait entre $0,46$ et $2,20 \text{ kW.h.m}^{-3}$ (Barillon et al., 2013; Gabarrón et al., 2014; Iglesias et al., 2017; Krzeminski et al., 2012). Selon l'étude la plus récente, réalisée en Chine, les BAM ayant une capacité de traitement de $50\ 000 \text{ m}^3/\text{j}$ coûteraient de $0,3$ à $0,5 \text{ kW.h.m}^{-3}$ pour les eaux usées municipales (Zhang et al., 2021).

Les données de la consommation d'énergie spécifique ont été tracées par rapport à la charge hydraulique entrante (FIGURE 9B). Comme attendu, la consommation diminue tandis que le flux d'entrée approche la capacité nominale de $14\ 500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. L'analyse des données sur 3 mois a révélé une valeur moyenne de charge hydraulique équivalente à 55% de la capacité nominale. Cela signifie que, si l'installation est exploitée à, ou proche de, la capacité nominale, la consommation d'énergie spécifique serait réduite à environ $0,36 \text{ kW.h.m}^{-3}$ (FIGURE 9B).

Cela est dû au fait que l'énergie consommée par certains dispositifs tels que les agitateurs, les pompes brises-mousse, l'aération des membranes et le nettoyage chimique des membranes n'est pas proportionnelle aux volumes de perméat produit. En revanche, le pompage et les recirculations avaient une relation linéaire avec la consommation d'énergie avec des valeurs R^2 de 0,98 et 0,87 respectivement.

FIGURE 9

Comparaison des données simulées et mesurées pour l'énergie spécifique (A) et relation entre le débit de charge et la consommation d'énergie spécifique (B)



L'aération des membranes consomme 55,4 % de l'énergie totale; l'énergie consommée par les mélangeurs, l'aération des procédés biologiques et le pompage des affluents est de 17,0 %, 16,1 % et 8,6 % respectivement. Les 5,9 % restants sont consommés par d'autres postes, notamment les brises-mousse, la recirculation, l'extraction du perméat, l'extraction des boues et l'ajout de coagulant.

L'analyse des données a montré qu'il n'existe pas de corrélation significative entre la consommation d'énergie spécifique et l'efficacité d'élimination de la DCO, la dénitrification,

la nitrification et l'élimination du phosphore. Cela signifie que les économies d'énergie potentielles, dans le cas de cette usine BAM grande échelle, n'auront aucune incidence directe sur la qualité de l'effluent. Verrecht et al. (2010) ont tiré une conclusion semblable pour un BAM à petite échelle avec une économie d'énergie de 23 % sans compromettre la qualité de l'effluent. On a également pu observer que cette efficacité épuratoire (C, N, P) ne dépendait pas de la concentration de l'affluent. Seul le rapport NTK/P a été jugé influent pour le processus de nitrification.

○ Conclusion

Le modèle intégré développé dans ce travail permet de représenter correctement le fonctionnement actuel du bioréacteur de l'usine Seine aval, incluant la transformation de la DCO, les étapes de nitrification-dénitrification, mais aussi l'élimination du phosphore. La pression transmembranaire et la résistance au colmatage sont évaluées, intégrant des paramètres inaccessibles par la mesure en ligne que sont les concentrations en EPS et SMP. Il resterait à valider le modèle dans des conditions de colmatage plus poussées. L'énergie consommée par les différents processus de la filière de traitement a pu être quantifiée, et pointe, sans surprise, la part majeure dans cette dépense de l'aération pour la minimisation du colmatage membranaire.

Le chemin vers une minimisation des coûts de fonctionnement de l'installation nécessite de prendre en compte sa capacité d'adaptation à d'éventuelles fluctuations de l'alimentation. Une amélioration du modèle passera par la modélisation des prémices de colmatage, et aussi par l'intégration des coûts liés au lavage et au vieillissement des membranes.

Ainsi les perspectives se déclinent sur 3 niveaux :

- *Améliorer la prédiction du colmatage en simulant chaque cuve membranaire séparément ;*
- *Considérer l'ajout du coagulant dans le modèle de filtration et en particulier par la prise en compte de son effet sur la taille et les propriétés colmatantes des floccs, impactant la résistance spécifique ;*
- *Ajouter le nettoyage chimique en vue de l'optimisation du coût opératoire.*

Il sera pertinent d'intégrer un élément lié à la gestion industrielle constitué par un critère de disponibilité des cuves membranaires afin de répondre aux imprévus et ainsi pouvoir envisager l'optimisation de la dépense énergétique sous cette contrainte de fonctionnement industriel.



- AQUINO S.F., STUCKEY D.C. (2003). Production of Soluble Microbial Products (SMP) in Anaerobic Chemostats Under Nutrient Deficiency. *Journal of Environmental Engineering* 129, 1007–1014.
- ASENSI E., ALEMANY E., DUQUE-SARANGO P., AGUADO D. (2019). Assessment and modelling of the effect of precipitated ferric chloride addition on the activated sludge settling properties. *Chemical Engineering Research and Design* 150, 14–25.
- BARILLON B., RUEL S.M., LANGLAIS C., LAZAROVA V. (2013). Energy efficiency in membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 67, 2685–2691.
- BOYLE W.C., CRAVEN A., DANLEY W., RIETH M. (1989). Oxygen transfer studies at the Madison Metropolitan Sewerage District facilities.
- BREPOLS C., COMAS J., HARMAND J., HERAN M., ROBLES Á., RODRIGUEZ-RODA I., RUANO M.V., SMETS I., MANNINA G. (2020). Position paper – progress towards standards in integrated (aerobic) MBR modelling. *Water Science and Technology* 81, 1–9.
- CHO J., SONG K.-G., AHN K.-H. (2005). The activated sludge and microbial substances influences on membrane fouling in submerged membrane bioreactor: unstirred batch cell test. *Desalination* 183, 425–429.
- FAN J., DING Y., QIU Z., LI W., LU S., (2011). Development of mechanistically based model for simulating soluble microbial products generation in an aerated/non-aerated SBR. *Bioprocess Biosyst Eng* 34, 1151.
- GABARRÓN S., FERRERO G., DALMAU M., COMAS J., RODRIGUEZ-RODA I. (2014). Assessment of energy-saving strategies and operational costs in full-scale membrane bioreactors. *Journal of Environmental Management*.
- HAI F.I., YAMAMOTO K., LEE C.-H. (2018). Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse. *IWA Publishing*.
- HAMED H., MOHAMMADZADEH O., RASOULI S., ZENDEHBOUDI S. (2021). A Critical Review of Biomass Kinetics and Membrane Filtration Models for Membrane Bioreactor Systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 106406.
- HAUDUC H., RIEGER L., TAKÁCS I., HÉDUIT A., VANROLLEGHEM P.A., GILLOT S. (2010). A systematic approach for model verification: application on seven published activated sludge models. *Water Science and Technology* 61, 825–839.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C., MARAIS G.V.R., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (1999). Activated Sludge Model No.2d, ASM2D. *Water Science and Technology* 39, 165–182.
- IGLESIAS R., SIMON P., MORAGAS L., ARCE A., RODRIGUEZ-RODA I. (2017). Cost comparison of full-scale water reclamation technologies with an emphasis on membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 75, 2562–2570.
- JANUS T. (2014). Integrated Mathematical Model of a MBR Reactor Including Biopolymer Kinetics and Membrane Fouling. *Procedia Engineering*, 12th International Conference on Computing and Control for the Water Industry, CCWI2013 70, 882–891.
- JANUS T., ULANICKI B. (2010). Modelling SMP and EPS formation and degradation kinetics with an extended ASM3 model. *Desalination* 261, 117–125.
- JUDD S., JUDD C. (2018). Largest MBR Plants (Over 100 MLD)—Worldwide. The MBR site: <https://www.thembrsite.com/largest-membrane-bioreactor-plants-worldwide/> (accessed 26 November 2018).

- KIMURA K., UCHIDA H. (2019). Intensive membrane cleaning for MBRs equipped with flat-sheet ceramic membranes: Controlling negative effects of chemical reagents used for membrane cleaning. *Water Research* 150, 21–28.
- KRZEMINSKI P., LEVERETTE L., MALAMIS S., KATSOU E. (2017). Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science* 527, 207–227.
- KRZEMINSKI P., VAN DER GRAAF J.H.J.M., VAN LIER J.B. (2012). Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment. *Water Science and Technology* 65, 380–392.
- LASPIDOU C.S., RITTMANN B.E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research* 36, 2711–2720.
- LEE Y., CHO J., SEO Y., LEE J.W., AHN K.H. (2002). Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination* 146, 451–457.
- LI X., WANG X. (2006). Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 278, 151–161.
- MANNINA G., ALLIET M., BREPOLS C., COMAS J., HARMAND J., HERAN M., KALBOUSSI N., MAKINIA J., ROBLES Á., REBOUÇAS T.F., NI B.J., RODRIGUEZ-RODA I., VICTORIA RUANO M., BERTANZA G., SMETS I. (2021). Integrated membrane bioreactors modelling: A review on new comprehensive modelling framework. *Bioresource Technology* 329, 124828.
- PIANOSI F., SARRAZIN F., WAGENER T. (2015). A Matlab toolbox for Global Sensitivity Analysis. *Environmental Modelling & Software* 70, 80–85.
- RAUNKJÆR K., HVITVED-JACOBSEN T., NIELSEN P.H. (1994). Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. *Water Research* 28, 251–262.
- RIEGER L., KOCH G., KÜHNI M., GUJER W., SIEGRIST H., (2001). The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3. *Water Research* 35, 3887–3903.
- ROSSO D., IRANPOUR R., STENSTROM M.K. (2005). Fifteen Years of Offgas Transfer Efficiency Measurements on Fine-Pore Aerators: Key Role of Sludge Age and Normalized Air Flux. *Water Environment Research* 77, 266–273.
- SPANJERS H., VANROLLEGHEM P.A. (2016). *Respirometry*, in: *Experimental Methods In Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, UK.
- SUH C., LEE S., CHO J. (2013). Investigation of the effects of membrane fouling control strategies with the integrated membrane bioreactor model. *Journal of Membrane Science* 429, 268–281.
- VERRECHT B., MAERE T., BENEDETTI L., NOPENS I., JUDD S. (2010). Model-based energy optimisation of a small-scale decentralised membrane bioreactor for urban reuse. *Water Research* 44, 4047–4056.

- WANG S., ZOU L., LI H., ZHENG K., WANG Y., ZHENG G., LI J. (2020). Full-scale membrane bioreactor process WWTPs in East Taihu basin: Wastewater characteristics, energy consumption and sustainability.
- XIAO K., LIANG S., WANG X., CHEN C., HUANG, X. (2019). Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review. *Bioresource Technology* 271, 473–481.
- ZARRAGOÏTIA-GONZÁLEZ A., SCHETRITE S., ALLIET M., JÁUREGUI-HAZA U., ALBASI C. (2008). Modelling of submerged membrane bioreactor: conceptual study about link between activated sludge biokinetics, aeration and fouling process. *Journal of membrane science* 325, 612–624.
- ZHANG J., XIAO K., LIU Z., GAO T., LIANG S., HUANG X. (2021). Large-Scale Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment in China: Technical and Economic Features, Driving Forces, and Perspectives. *Engineering* 7, 868–880.

- ➔ NADEEM K. (2022). Complete mechanical model of a very large submerged membrane bioreactor. Thèse Toulouse-INP. <https://www.theses.fr/2022INPT0038>
- ➔ NADEEM K., ALLIET M., PLANA Q., BERNIER J., AZIMI S., ROCHER V., ALBASI C. (2022). Modeling, simulation and control of biological and chemical P-removal processes for membrane bioreactors (MBRs) from lab to full-scale applications: State of the art. *Science of The Total Environment* 809, 151109.

CHAPITRE 3

Amélioration du modèle phénoménologique de biofiltration pour décrire les émissions de protoxyde d'azote

Justine Fiat¹, Jean Bernier², Vincent Rocher², Sylvie Gillot³, Mathieu Spérandio⁴, Ahlem Filali^{1*}

¹ Université Paris-Saclay, INRAE, UR PROSE, Antony, France - *ahlem.filali@inrae.fr

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

³ INRAE, UR REVERSAAL, Villeurbanne, France

⁴ TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France

RÉSUMÉ

Le contrôle des émissions de protoxyde d'azote (N_2O), lors du traitement biologique des eaux usées, est une condition sine qua non à la réduction de l'empreinte carbone des usines d'épuration. Notre compréhension des inducteurs du N_2O pour les procédés de traitement intensif tels que les biofiltres nitrifiants est moins développée comparativement aux procédés conventionnels à boues activées. Cette étude comble ce manque de connaissances et contribue au développement d'un outil opérationnel pour l'évaluation de la dynamique des émissions de N_2O en fonction des conditions d'opération des procédés et l'identification de stratégies réalistes pour sa réduction. A cette fin, un modèle de biofiltration existant a été étendu pour y inclure les principales voies de production du N_2O . Les paramètres du modèle ont été ajustés sur les données de fonctionnement des biofiltres nitrifiants de l'usine Seine aval et sur les données d'émissions de N_2O mesurées sur site. Le facteur d'émission déterminé par simulation numérique varie de 0,3 % à plus de 5 % de la charge ammoniacale traitée, augmentant avec la charge d'azote appliquée et en période hivernale. Le modèle dynamique suggère une contribution importante des bactéries dénitrifiantes à la consommation du N_2O produit par les bactéries nitrifiantes, expliquant en partie la variation saisonnière des émissions. Sur la base des résultats de simulation, un modèle statistique décrivant la dynamique du facteur d'émission journalier à partir de quelques conditions opératoires des biofiltres a été proposé.

Cette étude s'inscrit dans l'axe 2 du programme de recherche Mocopée et a été réalisée dans le cadre du projet N2OTRACK (ANR-15-CE04-0014).

Introduction

Le protoxyde d'azote (ou N_2O) est un puissant gaz à effet de serre (GES) dont le potentiel de réchauffement global est équivalent à 273 fois celui du dioxyde de carbone à un horizon de 100 ans. Une fois émis, il persiste longtemps dans l'atmosphère, environ 120 ans, où il est converti en monoxyde d'azote (NO), un gaz destructeur de la couche d'ozone.

Principalement d'origine naturelle (sols et hydrosphère), il est également émis lors du traitement biologique des eaux usées en usines d'épuration. La maîtrise de ses émissions constitue un enjeu majeur car elles représentent une part importante du bilan carbone des usines. Les mesures réalisées sur l'étage de traitement biologique de l'azote de l'usine Seine aval dans les Yvelines (~6 millions d'équivalents-habitants) indiquent que les émissions de N_2O des biofiltres nitrifiants ne représentent que quelques pourcents de la charge ammoniacale traitée ; pourtant elles sont à l'origine de 80 % des émissions de GES de la file eau de cet étage (Bollon *et al.* 2016, Filali *et al.* 2017).

Le développement de modèles dynamiques constitue une perspective essentielle pour affiner l'estimation des émissions de N_2O et évaluer ou tester des stratégies de réduction. Les progrès récents dans la compréhension des mécanismes de production du N_2O ont conduit au développement de nombreux modèles ; lesquels ont, pour l'instant, très peu été employés sur des procédés à biomasse fixée et encore moins sur des données de pleine échelle (Spérandio *et al.* 2022).

En usine de traitement des eaux usées, le N_2O est principalement produit lors de la conversion de l'azote par les processus microbiens de nitrification (oxydation de l'ammonium en nitrate) et dénitrification (réduction du nitrate en diazote). La nitrification se fait en deux étapes nécessitant un apport d'oxygène. D'abord, la nitrification consiste en l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) en nitrites (NO_2^-) par des bactéries communément appelées AOB (de l'anglais « ammonium oxidizing bacteria »), *via* des intermédiaires réactionnels, l'hydroxylamine (NH_2OH) et le monoxyde d'azote (NO). La seconde étape, la nitrification, correspond à l'oxydation des nitrites en nitrates par les bactéries NOB (« nitrite oxidizing bacteria »).

La production de N_2O est essentiellement liée à la première étape (nitrification) et peut se faire *via* deux voies principales (Schreiber *et al.* 2012) : la voie directe (aussi appelée NN ou « nitrifier nitrification ») et la voie indirecte (ND ou « nitrifier dénitrification »). La première correspond à une oxydation incomplète de NH_2OH conduisant à une accumulation de NO



qui est ensuite réduit en N_2O . Elle est favorisée par les conditions qui entraînent l'accumulation des intermédiaires réactionnels, NH_2OH et NO, lors par exemple d'augmentations de la charge volumique ou de concentration en azote (Law *et al.* 2012). La seconde voie correspond à la réduction des nitrites en NO, puis en N_2O . Elle est fortement dépendante des concentrations en nitrite et en oxygène dissous (Wunderlin *et al.* 2013, Peng *et al.* 2014).

La dénitrification hétérotrophe correspond à la réduction en quatre étapes du nitrate en diazote ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$), utilisant la matière organique comme substrat et comme source de carbone. Chaque réaction est catalysée par une enzyme spécifique ayant un niveau de sensibilité différent aux conditions du milieu. En conditions optimales de dénitrification, la vitesse de réduction du N_2O en N_2 étant plus rapide que celle des étapes précédentes (Conthe *et al.* 2019), il est possible d'observer une réduction complète du NO_2^- en N_2 ; de même qu'une réduction du N_2O produit par les bactéries nitrifiantes. Cependant, elle peut également produire de grandes quantités de N_2O en conditions dégradées, en particulier en présence d'oxygène dissous ou de carence en substrat organique (Schreiber *et al.* 2012). L'ensemble des voies décrites ci-dessus, ainsi que les enzymes mises en jeu dans ces réactions, sont représentées sur la **FIGURE 10**.

Gaz à effet de serre

Dénitrification

Modélisation

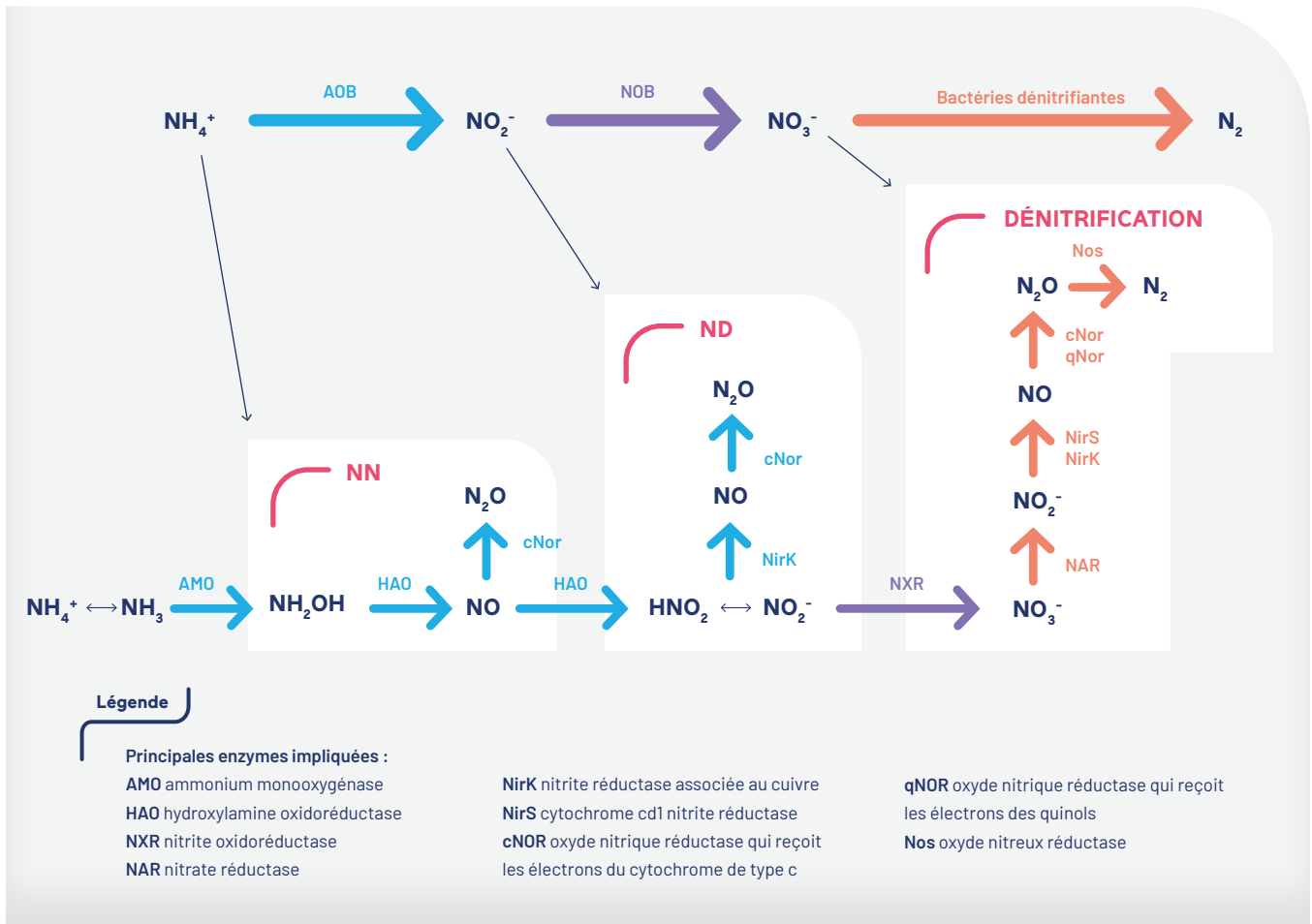
Nitrification

Simulation

MOTS CLÉS

FIGURE 10

Représentation des principales voies de production de N_2O . La couleur des flèches indique le microorganisme impliqué : bactéries nitritantes ou AOB (bleu), bactéries nitrifiantes ou NOB (violet), bactéries dénitrifiantes hétérotrophes (orange).



Les biofiltres sont des procédés très dynamiques fonctionnant avec de faibles temps de séjour hydrauliques (plusieurs dizaines de minutes contre plusieurs heures pour les procédés à boue activée). L'écoulement des phases liquide et gazeuse y est de type piston et la zone de filtration, qui est le siège des réactions de conversion microbienne, varie en porosité au cours d'un cycle de filtration du fait de l'accumulation progressive des matières en suspension contenues dans l'eau filtrée et de la croissance d'un biofilm. La compréhension des inducteurs du N_2O dans ces procédés complexes et l'évaluation de stratégies de réduction nécessitent le recours à une modélisation dynamique des phénomènes (ou mécanismes) qui y siègent.

À cette fin, un modèle de biofiltration existant a été étendu pour y inclure les principales voies de production du N_2O (Fiat et al., 2019). Les paramètres du modèle ont été ajustés (ou calés) sur un jeu de données comprenant deux ans de fonctionnement des biofiltres et incluant deux périodes pour lesquelles les flux de N_2O gazeux et dissous ont été mesurés.

Ces périodes se distinguent par des facteurs d'émission (FE) contrastés, deux fois plus élevé en hiver qu'en été (Bollon et al., 2016). Ensuite, le modèle calé a été utilisé pour analyser la dynamique du N_2O en fonction des conditions d'opération des biofiltres.

1. Développement du modèle

1.1. Structure du modèle

L'hydraulique du biofiltre est représentée par 7 réacteurs en série, chacun composé d'un compartiment liquide et de deux couches de biofilm, tous considérés comme parfaitement mélangés (FIGURE 11). Un réacteur additionnel représente la surverse (sortie du biofiltre) qui est également supposée homogène. Le modèle de biofiltration décrit de nombreux processus tels que : l'advection, la diffusion de solubles, la filtration de particules et le détachement de particules. Pour plus de détails, se référer à Bernier et al. (2014).

Pour permettre une description correcte de la partition gaz-liquide du N_2O , un bilan massique sur la phase gazeuse a été intégré. Pour cela, un compartiment gaz a été considéré et son volume est défini selon une rétention gazeuse (ϵ_g) variant en fonction de la vitesse superficielle d'air appliqué. Des informations complémentaires sur ce sujet sont fournies par Fiat et al. (2019).

Les voies de production du N_2O par les bactéries hétérotrophes et autotrophes ont été intégrées au modèle initial. La dénitrification hétérotrophe est décrite selon le modèle de Hiatt & Grady (2008) et ses valeurs de paramètres proposés par ses auteurs. La nitrification est décrite en deux étapes. La production de N_2O par les bactéries nitrifiantes est décrite selon le modèle de Pocquet et al. (2016) qui considère les deux voies biologiques principales : l'oxydation incomplète de l'hydroxylamine (voie NN) et la voie de réduction des nitrites (voie ND). Notons que dans ce modèle, le NO n'est pas considéré comme un intermédiaire réactionnel de la voie ND. Les paramètres employés sont issus des travaux de Lang et al. (2016) qui a réalisé le calage du modèle dans des gammes de concentrations en substrat azoté proches de celles mesurées sur le site étudié. Les paramètres des autres processus microbiens restent inchangés (lyse cellulaire, hydrolyse...) et sont issus des travaux de Bernier et al. (2014). La matrice du modèle et la définition de ses paramètres sont fournies par Fiat et al. (2019).

1.2. Données expérimentales employées

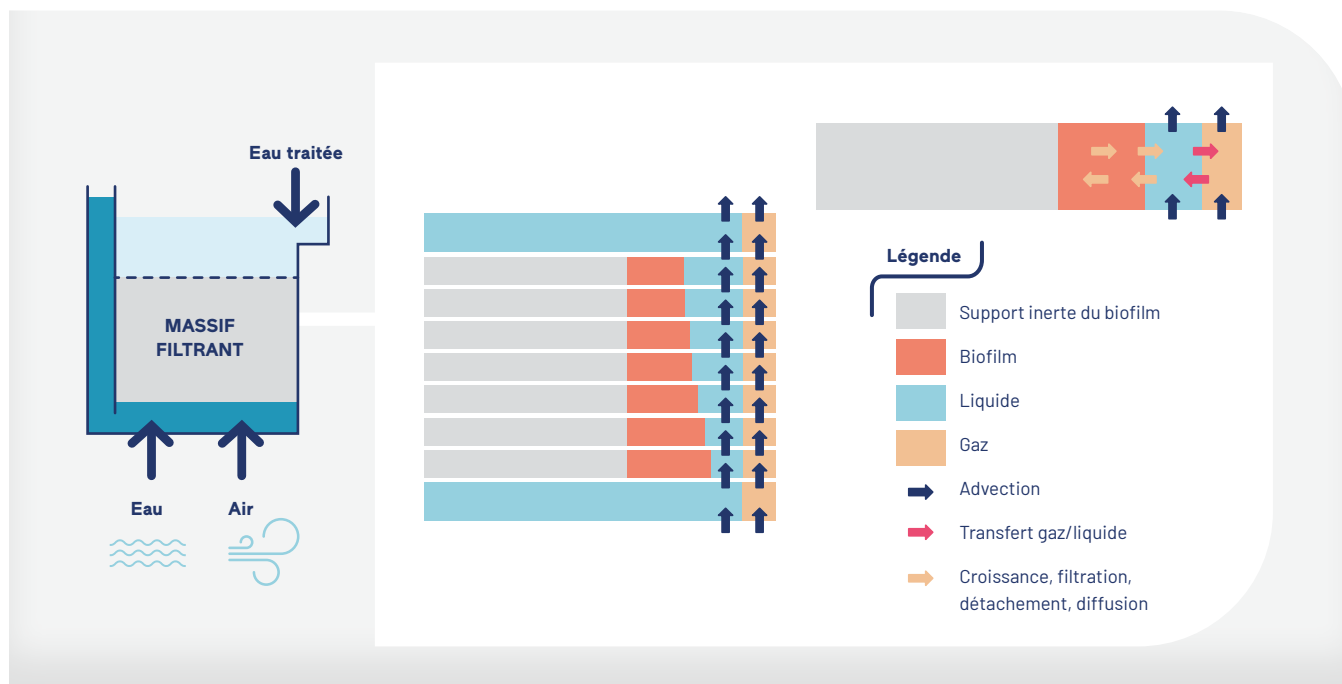
Le jeu de données employé couvre la période allant de janvier 2014 à octobre 2015 (643 jours). Il s'agit de données opérationnelles concernant : 1) l'étage de nitrification pour les concentrations des échantillons composites de 24 heures pour l'affluent et l'effluent, la température et le pH et 2) la batterie « B2 » sur laquelle ont été effectuées les mesures d'émission de N_2O pour les données de débits d'air et d'alimentation.

Le jeu de données intègre également les données de flux de N_2O gazeux et dissous mesurés sur site en septembre 2014 (température estivale de 22,5°C en moyenne) et janvier/février 2015 (température hivernale de 14,5°C en moyenne). Lors de ces campagnes de mesure, les données d'entrée et de sortie du modèle ont été moyennées sur 10 min; autrement, des données moyennes journalières ont été utilisées.

On distinguera dans la suite de ce document le flux d'émission du flux de production du N_2O . Le premier prend en compte seulement le flux gazeux alors que le second considère la somme du flux gazeux et dissous pour décrire une production biologique du N_2O . Ces flux sont ensuite rapportés à la charge ammoniacale traitée pour exprimer un facteur d'émission ou de production.

FIGURE 11

Schéma simplifié d'un biofiltre nitrifiant représentant les principaux mécanismes microbiens et physiques considérés dans le modèle



1.3. Procédure de calage des paramètres

1.3.1. Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité globale a été réalisée avec les données opérationnelles moyennes des filtres sur la période allant de janvier 2014 à octobre 2015. L'objectif était d'identifier les paramètres influents sur la nitrification et les flux de N_2O produits et émis pour des conditions de fonctionnement moyennes des filtres. Le modèle compte environ 90 paramètres (en dehors des mécanismes de filtration également représentés mais non considérés dans l'étude). Une variation de ± 10 à 100 % autour de la valeur par défaut des paramètres a été considérée. Le nombre de combinaisons a été fixé à 5 fois le nombre de paramètres en accord avec les recommandations de la littérature (Saltelli *et al.* 2008). Un échantillonnage par hypercube latin a été réalisé pour obtenir une matrice de 450 combinaisons de paramètres. Chaque combinaison a été simulée sur 100 jours : 99 jours pour atteindre un régime pseudo-stationnaire du filtre et le dernier jour a été employé pour analyser les résultats. L'analyse de sensibilité a été réalisée à l'aide de la méthode des coefficients standardisés. Une régression linéaire multivariée a été définie entre chaque variable de sortie (concentrations dissoutes de l'ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), N_2O dissous ainsi que la concentration du N_2O gazeux) et les 90 paramètres du modèle.

1.3.2. Calage des paramètres du modèle

L'ajustement des paramètres du modèle a été réalisé en deux étapes.

Dans un premier temps, les paramètres influençant l'élimination de l'azote ont été ajustés sur la base des données moyennes journalières de l'ammonium et du nitrate dans l'effluent, et des données moyennes horaires du filtre étudié au cours des campagnes de mesure des émissions de N_2O . Le calage a été considéré comme réussi lorsque la différence entre la valeur mesurée et simulée pour la vitesse d'oxydation de l'ammonium et de production du nitrate, ainsi que la concentration en oxygène dissous dans l'effluent, étaient en dessous de 10 %. Les concentrations du nitrite dans l'effluent étaient faibles dans cette étude et l'incertitude de mesure élevée. Par conséquent, le calage des paramètres pour cette variable visait principalement à équilibrer les résidus (c.-à-d. l'écart entre la donnée simulée et mesurée) entre les périodes estivale et hivernale.

Dans un second temps, les paramètres liés à la production de N_2O ont été ajustés sur la base des données moyennes horaires mesurées sur le filtre étudié lors des deux campagnes de mesure. Un ajustement manuel a été effectué tenant compte, d'une part, des résultats de l'analyse de sensibilité globale, d'autre part, de l'analyse des flux gazeux et dissous du N_2O lors des deux campagnes. Le calage a été considéré comme réussi lorsque la différence entre les résultats de simulation et expérimentaux était, en moyenne sur la durée de chaque campagne, inférieure à l'incertitude de mesure (20 %).

2. Résultats et discussion

2.1. Principaux paramètres influençant l'élimination de l'azote et l'émission de N_2O

Sur les 90 paramètres considérés, seulement 22 influencent significativement le taux de nitrification et d'émission du N_2O .

- La nitrification est particulièrement sensible aux paramètres régissant le transfert gaz-liquide et en particulier ceux relatifs au transfert de l'oxygène [paramètres décrivant l'évolution du coefficient de transfert volumique de l'oxygène côté liquide ($k_L a_{l,O_2}$)]. Elle est également sensible aux paramètres influençant le volume laissé au liquide dans le massif filtrant après la prise en compte des volumes occupés par les billes de polystyrène ensemencées et par le gaz (corrélation positive avec la porosité initiale du lit et négative avec les paramètres dérivant l'évolution de la rétention gazeuse avec la vitesse superficielle de gaz).
- L'accumulation de nitrite résulte d'un déséquilibre d'activité des bactéries oxydant l'ammonium et le nitrite. Elle est donc principalement sensible aux paramètres régissant les vitesses de ces réactions [constantes d'affinité pour l'oxygène des NOB ($K_{O,NOB}$) et des AOB pour la réaction catalysée par l'enzyme AMO ($K_{O,AOB,1}$), taux de croissance maximal ($\mu_{AOB,max}$, $\mu_{NOB,max}$) et taux de décès (b_{AOB})].
- On note que le nitrite et le N_2O ont une sensibilité partagée pour un grand nombre de paramètres communs. Ceci est lié à la voie de réduction des nitrites (ND) dont la cinétique réactionnelle est proportionnelle à la concentration en nitrite. La concentration gazeuse du N_2O est, dans une moindre mesure, sensible aux paramètres de la voie d'oxydation de l'hydroxylamine (NN) [facteur de

réduction (η_{NN}) notamment] et aux paramètres régissant l'oxydation du monoxyde d'azote en nitrite [constante d'affinité pour le NO ($K_{NO,AOB,HAO}$) et l'oxygène ($K_{O,AOB,2}$)]. Enfin, l'analyse de sensibilité met en évidence deux paramètres cinétiques associés à la dénitrification et relatifs à l'inhibition par l'oxygène de la réduction du NO et N_2O ($K_{IOH,4}$ and $K_{IOH,3}$).

L'analyse de sensibilité globale réalisée souligne la sensibilité de la nitrification aux paramètres qui régissent la concentration d'oxygène dissous dans la zone de filtration et au sein du biofilm (modèle de transfert gaz/liquide en particulier) et le temps de séjour hydraulique (rétention gazeuse et porosité du lit). L'apparition du nitrite favorise la production de N_2O via la voie de réduction des nitrites (ND) qui devient alors la voie majoritaire de production du N_2O . Enfin, il semble que dans les conditions de fonctionnement des biofiltres, la capacité de consommation du N_2O par les bactéries hétérotrophes est particulièrement sensible à la concentration d'oxygène dissous dans le biofilm.

2.2. Résultat de calage du modèle

Le calage des paramètres du modèle s'est basé sur : 1) les résultats de l'analyse de sensibilité globale, 2) les résultats des deux campagnes de mesure des émissions dans les conditions d'exploitation des filtres appliquées (charge traitée, aération appliquée, concentrations des formes de l'azote en sortie du biofiltre) et 3) des concentrations des formes de l'azote et de l'oxygène prédites par le modèle au sein du biofilm. Il ne porte que sur 6 paramètres listés dans le **TABLEAU 8**.

L'abattement de l'ammonium a été ajusté en augmentant légèrement la porosité initiale du lit (ϵ_0) et en réduisant la constante d'affinité des bactéries nitrifiantes pour l'oxygène ($K_{O,NOB}$) pour mieux décrire les concentrations d'ammonium et nitrites en sortie du biofiltre. La concentration d'oxygène dissous dans la zone de surverse a été ajustée en réduisant le transfert gaz/liquide qui s'y produit par rapport à la zone de filtration (F_R). L'ajustement de la porosité initiale du lit se justifie, d'une part, par la perte au cours du temps d'une partie des billes de polystyrène, d'autre part, par leur compaction au cours de leur utilisation, deux phénomènes non considérés dans le modèle (**TABLEAU 8 - ÉTAPE 1**). A noter qu'il aurait été également possible de prendre en compte ces phénomènes en ajustant la hauteur du lit filtrant mais cela aurait impliqué une modification trop lourde du code du modèle. C'est la raison pour laquelle il a été fait le choix d'ajuster la porosité initiale à la place.

Suite à ce premier travail de calage, les flux gazeux et dissous du N_2O simulés étaient sous-estimés en période hivernale et très fortement surestimés en période estivale. La cause principale identifiée pour la surestimation des flux en période estivale était une trop forte production de N_2O par la voie de réduction des nitrites (ND), liée à une mauvaise représentation dans le modèle de son évolution en fonction de l'oxygène dissous dans le biofilm. Les paramètres clés permettant d'ajuster cette production estivale sans l'impacter en période hivernale ont alors été ajustés ($K_{O,AOB,ND}$ et $K_{I,O,AOB}$, **TABLEAU 8 - ÉTAPE 2**). Enfin, le facteur de réduction de la voie ND (η_{ND}) a été augmenté pour ajuster la production et l'émission de N_2O lors des deux campagnes.

TABLEAU 8

Valeurs des paramètres avant et après ajustement

Etape	Paramètres	Signification	Valeur initiale	Valeur retenue
1	ϵ_0 (-)	Porosité initiale du lit filtrant	0,356	0,375
	$K_{O,NOB}$ (gO_2/m^3)	Constante d'affinité des AOB pour l'oxygène dissous	0,6	0,5
	F_R	Facteur de réduction du transfert g/L dans la surverse	0,032	0,040
2	$K_{O,AOB,ND}$ (gO_2/m^3)	Constante d'affinité pour l'oxygène de la voie ND	0,019	0,500
	$K_{I,O,AOB}$ (gO_2/m^3)	Constante d'inhibition par l'oxygène de la voie ND	4,5	0,8
	η_{ND} (-)	Facteur de réduction de la voie ND	0,1056	0,1600

2.3. Performance du modèle

2.3.1. Description de la nitrification et des émissions de N₂O

L'ajustement des paramètres du modèle permet de représenter de manière fidèle la dynamique saisonnière des concentrations d'ammonium et nitrate dans l'effluent d'un biofiltre actif de la batterie B2 (FIGURE 12). Le flux d'ammonium éliminé qui était initialement sous-estimé par le modèle (en moyenne 563 ± 73 kgN/j) est dorénavant mieux décrit (587 ± 79 kgN/j prédit contre 592 ± 109 kgN/j mesuré). La teneur en nitrite dans l'effluent est légèrement sous-estimée sur l'ensemble de la période de suivi mais elle est bien mieux décrite lors des campagnes de mesure des émissions de N₂O : $0,39 \pm 0,09$ mgN/L prédite contre $0,25 \pm 0,09$ mgN/L mesurée en période estivale et $0,48 \pm 0,15$ mgN/L contre $0,68 \pm 0,20$ mgN/L mesurée en période hivernale.

Une attention particulière a été apportée à l'ajustement des paramètres du modèle régissant l'accumulation des nitrites lors des campagnes de mesure du N₂O car la valeur de nitrite est jugée plus précise (prélèvement ponctuel avec mesure immédiate) que pour les données d'exploitation (échantillons moyens sur 24 heures avec évolution possible du nitrite).

Avec seulement 6 paramètres ajustés, le modèle arrive à décrire l'ordre de grandeur du facteur d'émission (FIGURE 12B et C) et de production du N₂O ainsi que leurs principales dynamiques lors des deux périodes. Le flux de production est surestimé d'environ 10 % en période estivale ($0,71 \pm 0,31$ contre $0,65 \pm 0,22$ kgN/h mesuré); il est à l'inverse sous-estimé de 12% en période hivernale ($1,10 \pm 0,49$ contre $1,26 \pm 0,23$ kgN/h mesuré). Le facteur d'émission prédit est en moyenne de $2,3 \pm 0,8$ % (contre $2,0 \pm 0,6$ % mesuré) et $3,3 \pm 1,0$ % (contre $3,6 \pm 0,8$ % mesuré) en période estivale et hivernale, respectivement.

FIGURE 12

Comparaison des résultats de simulation numérique avec les données expérimentales pour les concentrations de nitrate et d'ammonium dans l'effluent (moyenne sur 24 heures)(A) et le facteur d'émission en périodes estivale (B) et hivernale (moyenne sur 10 min)(C)



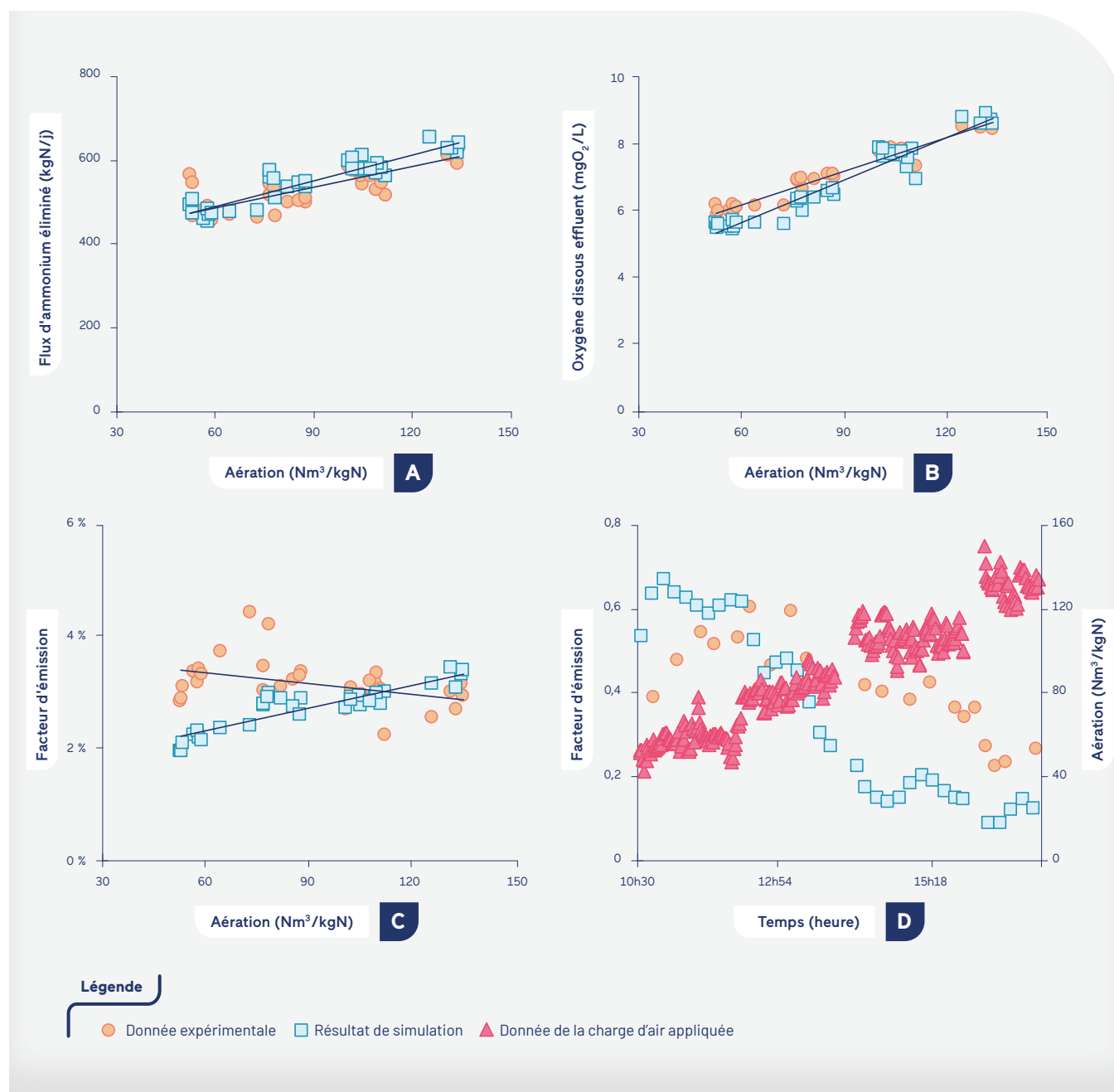
Alors que le modèle capture l'essentiel de la dynamique des émissions de N_2O , il prédit des pics qui n'ont pas été observés expérimentalement. En été, ceux-ci sont apparus aux jours 263 et 264 (FIGURE 12B). Des pics semblables ont été observés en hiver (entre les jours 393 à 398 en FIGURE 12C). Par rapport aux conditions appliquées, ces émissions élevées semblent se produire lors de pics de charge en azote et de forts débits d'air appliqués.

2.3.2. Description de l'effet d'une modification du débit d'air

Pendant la campagne d'hiver, l'effet du débit d'air appliqué sur les flux d'ammonium éliminé et d'émission du N_2O a été testé. À charge ammoniacale relativement constante (618 ± 28 kgN/j), le débit d'air a été incrémenté pour atteindre des paliers correspondant à 57, 81, 106 et $131 \text{ Nm}^3/\text{kgN-NH}_4$ appliqué.

FIGURE 13

Résultats expérimentaux et de simulation des tests d'aération : évolution du flux d'ammonium éliminé (A), de la concentration en oxygène dissous dans l'effluent (B) et du facteur d'émission du N_2O (C) avec la charge d'air appliquée (moyenne sur 10 min); évolution de la concentration en nitrite de l'effluent sur la durée de l'expérience (D)



L'évolution du flux d'ammonium éliminé, des concentrations en nitrite et oxygène dissous dans l'effluent ainsi que du facteur d'émission du N_2O estimés expérimentalement et par simulation numérique sont présentés sur la **FIGURE 13**.

Le modèle décrit correctement l'augmentation du flux d'ammonium nitrifié (**FIGURE 13A**) et de la concentration en oxygène dissous dans l'effluent (**B**) avec le débit d'air. Il décrit également la baisse de la concentration en nitrite dans l'effluent avec l'augmentation du débit d'air mais surestime légèrement sa vitesse d'oxydation (**D**).

Les principales différences portent sur le facteur d'émission du N_2O qui semble légèrement baisser selon la mesure alors qu'il est décrit croissant par le modèle (**C**). Cette augmentation n'est pas liée à une surestimation de la production de N_2O par les bactéries nitrifiantes, celle-ci étant décroissante selon le modèle du fait de la baisse de la concentration en nitrite. Elle est, en revanche, liée à une baisse de la consommation du N_2O par les bactéries dénitrifiantes due à l'oxygénation croissante du biofilm et donc à une inhibition plus prononcée de la voie de réduction du N_2O en diazote.

2.4. Enseignements issus de l'utilisation du modèle

2.4.1. Dynamique du facteur d'émission et des voies de production du N_2O

Le modèle développé a été employé pour évaluer la dynamique des émissions de N_2O en fonction des conditions d'opération des biofiltres, et ce, sur l'ensemble de la période d'étude (plus de 2 ans).

Les résultats de simulation indiquent que le N_2O est principalement produit par les bactéries nitrifiantes à parts quasi-égales entre la voie d'oxydation de l'hydroxylamine et de réduction des nitrites. Cette dernière devient majoritaire lors d'épisode d'accumulation des nitrites (par exemple, en cas de sous-aération ponctuelle). Alors que la dénitrification est relativement faible dans le biofiltre étudié (conversion d'environ 15 % des nitrates produits en diazote), le modèle

souligne sa contribution importante au taux d'émission : elle consommerait environ 2/3 du N_2O produit par les bactéries nitrifiantes. La capacité des bactéries dénitrifiantes à consommer le N_2O a été prouvée et s'explique par une vitesse de réduction du N_2O plus élevée que sa vitesse de production en l'absence d'inhibiteurs de la réaction tels que l'oxygène dissous (Conthe *et al.* 2019).

Le modèle prédit une importante variation temporelle du facteur d'émission journalier qui fluctue entre 0,3 % et plus de 5 % (2 % en moyenne sur l'ensemble de la période d'étude). Il augmente avec la charge d'azote traitée (**FIGURE 14**) et reste systématiquement plus élevé en période hivernale (faible température de l'eau). Les charges élevées favorisent une réaction de nitrification incomplète, visible sur la **FIGURE 14A** pour une charge supérieure à 0,8 kgN-NH₄/m³/j, et qui est causée par une oxygénation du biofilm insuffisante. Cela entraîne une accumulation des intermédiaires de la réaction de nitrification (hydroxylamine, monoxyde d'azote et nitrite) qui stimulent la production de N_2O par les bactéries nitrifiantes. L'émission élevée de N_2O en période hivernale est, quant à elle, expliquée par un niveau d'oxygénation plus élevé du biofilm et donc une consommation moindre du N_2O par les bactéries dénitrifiantes.

2.4.2. Vers une modélisation simplifiée de la dynamique du facteur d'émission

Les résultats de simulation ont finalement été utilisés pour proposer un modèle de régression linéaire multiple qui décrit le facteur d'émission journalier à partir de trois principales conditions d'opération des biofiltres : la concentration en ammonium entrante (corrélation positive), le débit d'air (corrélation positive) et la température de l'eau (corrélation négative).

$$FE = 0.021 + 8,85 \cdot 10^{-4} \times N-NH_4 \text{ entrant} + 1,37 \cdot 10^{-7} \times \text{Débit air} - 1,62 \cdot 10^{-3} \times \text{Température eau} \quad \text{Équation 1}$$

Ce modèle statistique simple d'utilisation est capable de décrire très correctement l'évolution saisonnière du facteur d'émission journalier (**FIGURE 15**). Il constitue donc une meilleure alternative à la méthode usuelle de quantification des émissions de N_2O basée sur l'utilisation d'un facteur d'émission fixe.

FIGURE 14

Évolution de la charge d'ammonium traitée (A) et du facteur d'émission du N₂O (B) en fonction de charge ammoniacale appliquée (moyenne journalière des données prédites par le modèle).
 Sur la figure B, les données n'ont été représentées que selon deux niveaux de température de l'eau pour faciliter leur visualisation.

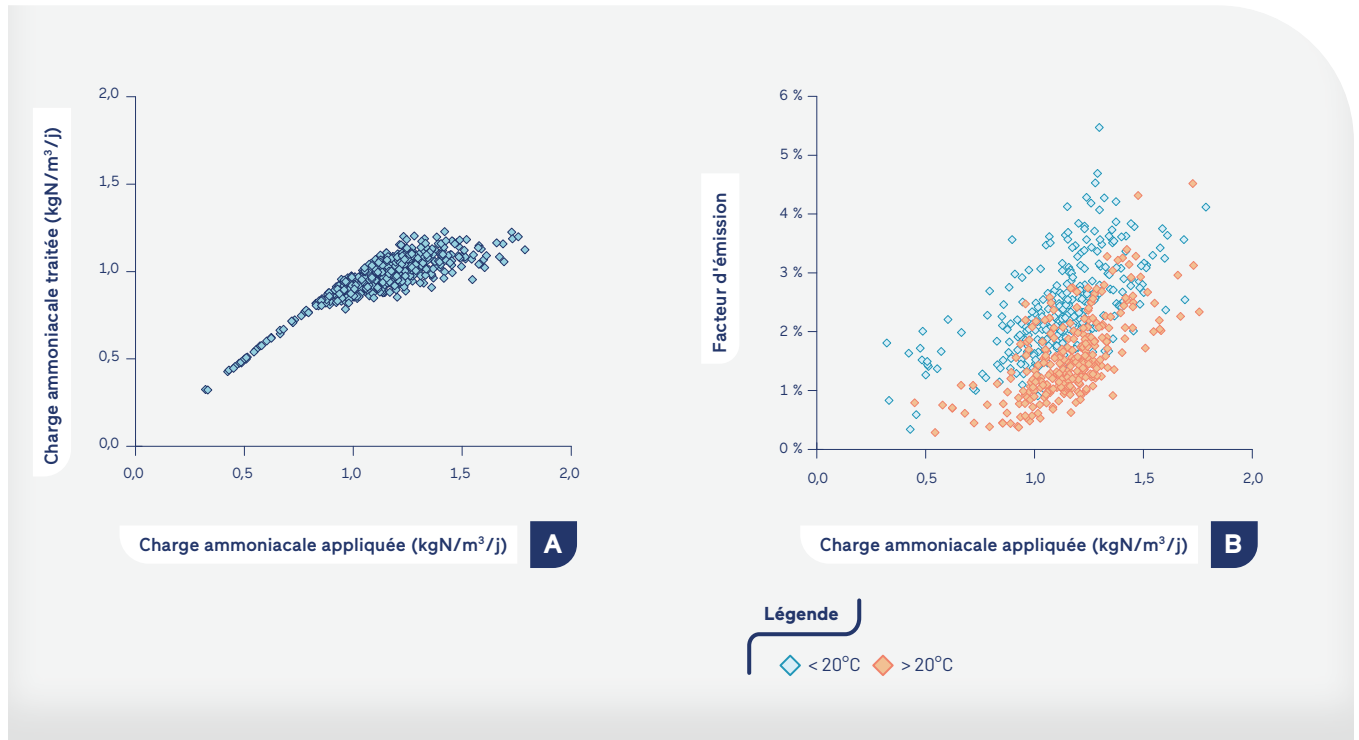
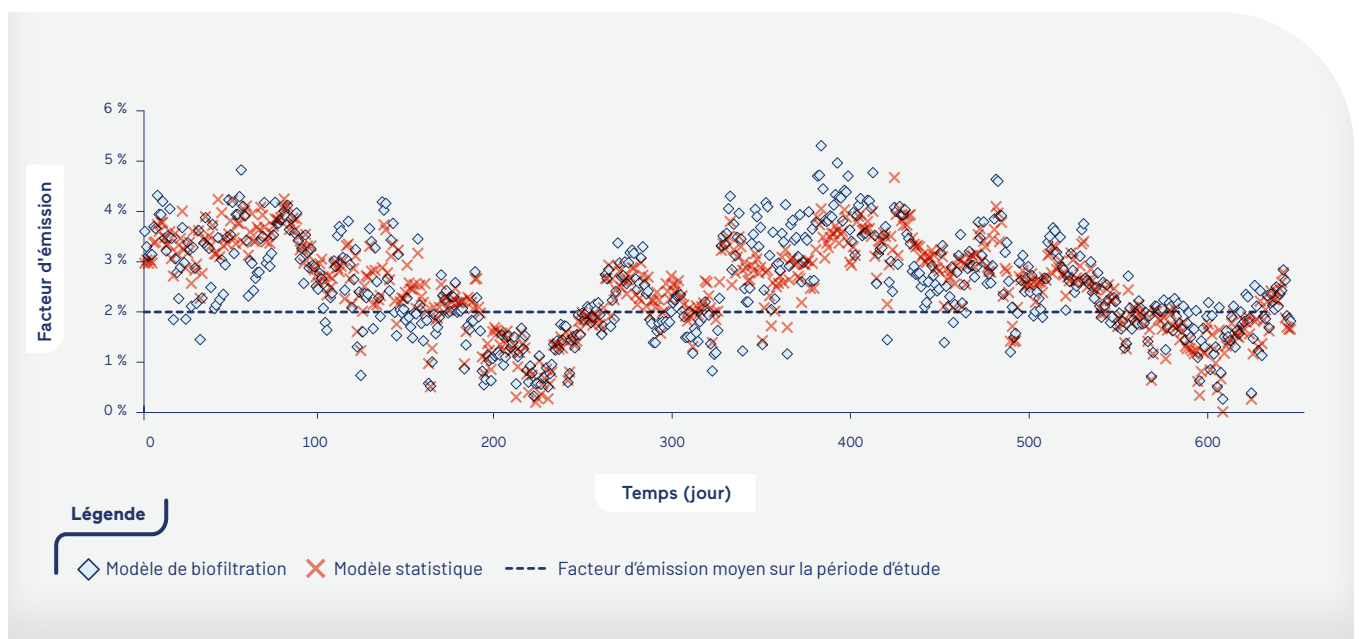


FIGURE 15

Comparaison du facteur d'émission journalier prédit par le modèle de biofiltration avec celui du modèle statistique



○ Conclusion

Pour la première fois, un modèle représentant le fonctionnement des biofiltres nitrifiants de l'usine Seine aval et les émissions de N_2O associées a été proposé.

Avec un nombre limité de paramètres ajustés, le modèle décrit l'ordre de grandeur et les principales dynamiques du facteur d'émission en périodes estivale et hivernale. Toutefois, il surestime les émissions lors d'évènements ponctuels, de surcharge en azote et/ou d'application de débits d'air très élevés, qui ne représentent pas le fonctionnement courant des biofiltres. Compte tenu de la complexité du modèle et des données expérimentales disponibles pour l'ajustement de ses paramètres, les résultats obtenus sont jugés très satisfaisants et justifient de poursuivre les travaux de développement du modèle.

Les résultats de simulation indiquent que le N_2O est principalement produit par les voies associées à la nitrification et mettent en évidence une consommation élevée du N_2O par la dénitrification qui mériterait de plus amples investigations. La forte sensibilité des émissions prédites à la concentration en oxygène dissous dans le biofilm souligne l'importance de bien représenter le transfert gaz/liquide de l'oxygène, ce qui contraste avec l'état actuel des connaissances sur les paramètres régissant ce transfert de matière dans les biofiltres en fonctionnement.

Sur la base des résultats de simulation, un facteur d'émission moyen annuel a été estimé et un modèle statistique a été établi afin de proposer une méthodologie « simple » de quantification des émissions de N_2O .

La capacité de prédiction du modèle découle du niveau de compréhension des mécanismes représentés et du détail apporté à leur description. Pour améliorer ce modèle, des expérimentations sont actuellement en cours de réalisation dans un pilote de biofiltration installé sur l'usine Seine aval et alimenté en eau réelle. Le pilote, d'un volume utile de $0,7 \text{ m}^3$, fonctionne avec une hauteur de filtration similaire à celle des biofiltres industriels ($3,5 \text{ m}$) et il est instrumenté en divers capteurs pour l'analyse de la composition des phases dissoute et gazeuse. L'objectif des essais, réalisés en conditions contrôlées, est d'une part de permettre une meilleure description des mécanismes de transfert gaz/liquide de l'oxygène dans un biofiltre en fonctionnement (c.-à-d. avec un effluent réel et en présence de biofilm); d'autre part, de permettre une analyse approfondie des voies microbiennes de production de N_2O pour des conditions contrastées de fonctionnement du pilote. En particulier, la consommation du N_2O par la dénitrification hétérotrophe devra être évaluée en testant l'impact de la composition de l'alimentation (ratio du carbone facilement biodégradable sur l'azote) et du taux d'aération sur la production de N_2O . Enfin, certaines pistes de réduction du N_2O évaluées par simulation, mais non discutées dans ce chapitre, seront testées.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'agence de recherche (ANR-15-CE04-0014) pour le financement de la bourse de thèse de Justine Fiat. Ils remercient également le personnel de la Direction Innovation du SIAAP pour la transmission des nombreuses données de fonctionnement des biofiltres.

- CONTHE M., LYCUS P., ARNTZEN M.Ø., RAMOS DA SILVA A., FROSTEGÅRD Å., BAKKEN L.R., KLEEREBEZEM R., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2019). Denitrification as an N₂O sink. *Water Research* 151, 381-387.
- HIATT W.C., GRADY C.P.L. (2008). An Updated Process Model for Carbon Oxidation, Nitrification, and Denitrification. *Water Environment Research* 80 (11), 2145-2156.
- LAW Y., NI B.J., LANT P., YUAN Z. (2012). N₂O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate. *Water Research* 46 (10), 3409-3419.
- PENG L., NI B.J., YE L., YUAN Z. (2015). The combined effect of dissolved oxygen and nitrite on N₂O production by ammonia oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge. *Water Research* 73, 29-36.
- SALTELLI A., RATTO M., TARANTOLA S., CAMPOLONGO F. (2006). Sensitivity analysis practices: Strategies for model-based inference. *Reliability Engineering & System Safety* 91 (10), 1109-1125.
- SCHREIBER F., WUNDERLIN P., UDERT K.M., WELLS G.F. (2012). Nitric oxide and nitrous oxide turnover in natural and engineered microbial communities: biological pathways, chemical reactions and novel technologies. *Frontiers in Microbiology* 3.
- WUNDERLIN P., LEHMANN M.F., SIEGRIST H., TUZSON B., JOSS A., EMMENEGGER L., MOHN J. (2013). Isotope Signatures of N₂O in a Mixed Microbial Population System: Constraints on N₂O Producing Pathways in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 47 (3), 1339-1348.

- ➔ BERNIER J., ROCHER V., GUERIN-RECHDAOUI S., LESSARD P. (2014). Modelling the nitrification in a full-scale tertiary biological aerated filter unit. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 37 (2), 289-300.
- ➔ BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., GILLOT S. (2016). N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research* 102, 41-51.
- ➔ FIAT J., FILALI A., FAYOLLE Y., BERNIER J., ROCHER V., SPÉRANDIO M., GILLOT S. (2019). Considering the plug-flow behavior of the gas phase in nitrifying BAF models significantly improves the prediction of N₂O emissions. *Water Research* 156, 337-346.
- ➔ FILALI A., BOLLON J., FAYOLLE Y., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., GILLOT S. (2017). Nitrous oxide emissions from full-scale nitrifying and denitrifying BAF reactors. In: Proceedings of 10th IWA conference on Biofilm Reactors, Dublin, Ireland, 9-12 May 2017.
- ➔ LANG L., POCQUET M., NI B., YUAN Z., SPÉRANDIO M. (2016). Comparison of different 2-pathway models for describing the combined effect of DO and nitrite on the nitrous oxide production by ammonia-oxidizing bacteria. *Water Science & Technology*.
- ➔ POCQUET M., WU Z., QUEINNEC I., SPÉRANDIO M. (2016). A two pathway model for N₂O emissions by ammonium oxidizing bacteria supported by the NO/N₂O variation. *Water Research* 88, 948-959.
- ➔ SPÉRANDIO M., LANG L., SABBA F., NERENBERG R., VANROLLEGHEM P., DOMINGO-FELEZ C., SMETS B.F., DUAN H., NI B.J., YUAN, Z. (2022) Quantification and Modelling of Fugitive Greenhouse Gas Emissions from Urban Water Systems. *IWA Publishing*, 16 p.

CHAPITRE 4

Évaluation automatique de la qualité des données pour le prétraitement des données à haute fréquence

Nathalia Covre¹, Vincent Jauzein², Vincent Rocher², Peter A. Vanrolleghem^{1*}

¹ modelEAU, Université Laval, Québec, Canada - *peter.vanrolleghem@gci.ulaval.ca

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Dans les Stations de Récupération des Ressources de l'Eau (StaRRE), des capteurs en ligne à haute fréquence sont couramment utilisés pour permettre aux opérateurs d'évaluer le processus de traitement en temps (presque) réel. Ces capteurs sont indispensables à une bonne prise de décision pour surveiller et contrôler la qualité de l'eau en conformité avec les standards d'exploitation. Cependant, de nombreux capteurs installés nécessitent une maintenance et une validation intensives pour garantir des données de haute qualité. Pour s'assurer que ces actions soient effectuées à temps, c'est-à-dire avant que le fonctionnement normal de l'usine ne soit affecté, il est important de disposer de méthodes automatisées pour évaluer en permanence la qualité des données.

La plupart des études et des outils actuellement disponibles pour l'évaluation de la qualité des données sont principalement basés sur des modèles axés sur les données qui nécessitent des jeux de données étiquetés et des réglages experts. Dans ce travail, nous cherchons à démontrer s'il est possible de développer une méthode mathématique auto-calibrée pour l'évaluation de la qualité des données qui soit à la fois puissante et facile à utiliser. Une nouvelle approche basée sur l'apprentissage automatique est en cours d'élaboration. Elle combine les réseaux neuronaux à mémoire à long terme (LSTM en anglais) et les cartes de contrôle. Cette approche en deux étapes permet une configuration plus facile grâce à une approche d'apprentissage (1) à une classe qui est plus flexible, dans laquelle les valeurs aberrantes sont automatiquement détectées et remplacées, et (2) à des caractéristiques de données qui sont calculées à l'aide de valeurs relatives, ce qui réduit l'expertise nécessaire à l'ajustement du modèle.

Les résultats préliminaires montrent comment un réseau neuronal à mémoire à long terme combiné à des stratégies de cartes de contrôle peut être appliqué pour reproduire la dynamique du processus sans être affecté par le bruit du capteur. En outre, le modèle proposé peut identifier un certain nombre d'anomalies qui indiquent une dégradation de la qualité des données du capteur.

Introduction

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, la surveillance en ligne de la qualité de l'eau devient indispensable pour contrôler, en temps réel, les conditions opérationnelles et les performances du traitement des StaRRE (Alferes & Vanrolleghem, 2016 ; Plana, 2015 ; Saberi, 2015). Pour cela, des capteurs en ligne à haute fréquence sont couramment utilisés pour aider les opérateurs à prendre des décisions assertives visant à contrôler les paramètres de qualité de l'eau.

Cependant, ces capteurs installés nécessitent également une attention et un soin constants pour s'assurer qu'ils ne produisent pas de données inexactes. Un entretien adéquat implique un nettoyage et un étalonnage périodiques, ainsi qu'un dépannage en cas de défaillance du capteur. Pour s'assurer que ces actions sont effectuées au bon moment, c'est-à-dire avant que le fonctionnement normal de l'usine ne soit affecté, il est important d'établir une méthodologie capable d'évaluer automatiquement la qualité des données générées par les capteurs installés le long de l'ensemble de l'usine (Marais *et al.*, 2022).

La plupart des études et des outils actuellement disponibles pour l'évaluation de la qualité des données sont largement basés sur des modèles axés sur les données qui nécessitent des jeux de données étiquetés et des réglages experts. Ils dépendent donc d'un expert de terrain, connaissant à la fois l'application du modèle et l'infrastructure de traitement où le processus est appliqué.

Avec la nécessité d'automatiser les processus de mesure et d'étalonnage, d'autres méthodologies basées sur de nouvelles technologies sont étudiées dans ce projet. L'objectif est d'améliorer les outils actuels de mesure et d'analyse de la qualité des données provenant des capteurs installés sur les StaRRE en appliquant des principes fondamentaux d'apprentissage automatique qui permettent à l'outil de s'auto-adapter, à condition de disposer de suffisamment de données.

1. Littérature

Un grand nombre de méthodes d'évaluation de la qualité des données sont proposées dans la littérature, allant de simples outils de prévalidation visuelle à des méthodes analytiques plus sophistiquées, en passant par des outils d'intelligence artificielle et des approches statistiques. Certaines méthodes d'évaluation de la qualité des données peuvent être largement appliquées à de multiples domaines, tandis

que d'autres voient leur champ d'application limité en raison de caractéristiques ou d'hypothèses qui les rendent incompatibles avec des procédures spécifiques. Par exemple, lors de l'application d'un filtre de Kalman classique (KF), le modèle est linéaire, avec un critère de performance quadratique et une distribution de probabilité gaussienne du bruit (Gandhi & Mili, 2010). Toutefois, les performances du filtre de Kalman peuvent se dégrader de manière significative en présence de valeurs aberrantes ou, en général, lorsque le bruit n'est pas gaussien (Chan *et al.*, 2005 ; Ting *et al.*, 2007). Les systèmes automatisés de surveillance de la qualité de l'eau présentent des caractéristiques spécifiques qui les distinguent des autres systèmes et limitent encore plus leur application pour l'évaluation de la qualité des données.

Dans cette section, différents types d'approches seront présentés et la façon dont ils abordent le problème de l'évaluation de la qualité des données sera examinée.

Une classification très simple des méthodes distingue celles hors ligne ou en ligne et, celles manuelles et automatiques. Les méthodes d'évaluation de la qualité des données hors ligne, telles que l'application de cartes de contrôle lorsqu'une mesure de référence est disponible (Thomann *et al.*, 2002), sont trop fastidieuses et prennent trop de temps lorsque d'importantes quantités de données sont enregistrées dans des systèmes automatisés en ligne. L'application de méthodes manuelles, d'autre part, n'est pas réaliste dans de tels systèmes car elle nécessite une analyse trop chronophage non rentable (Hill & Minsker, 2010). Par conséquent, les systèmes automatisés en ligne semblent plus pertinents, mais ils nécessitent des outils d'évaluation en ligne performants.

Évaluation de la qualité des données

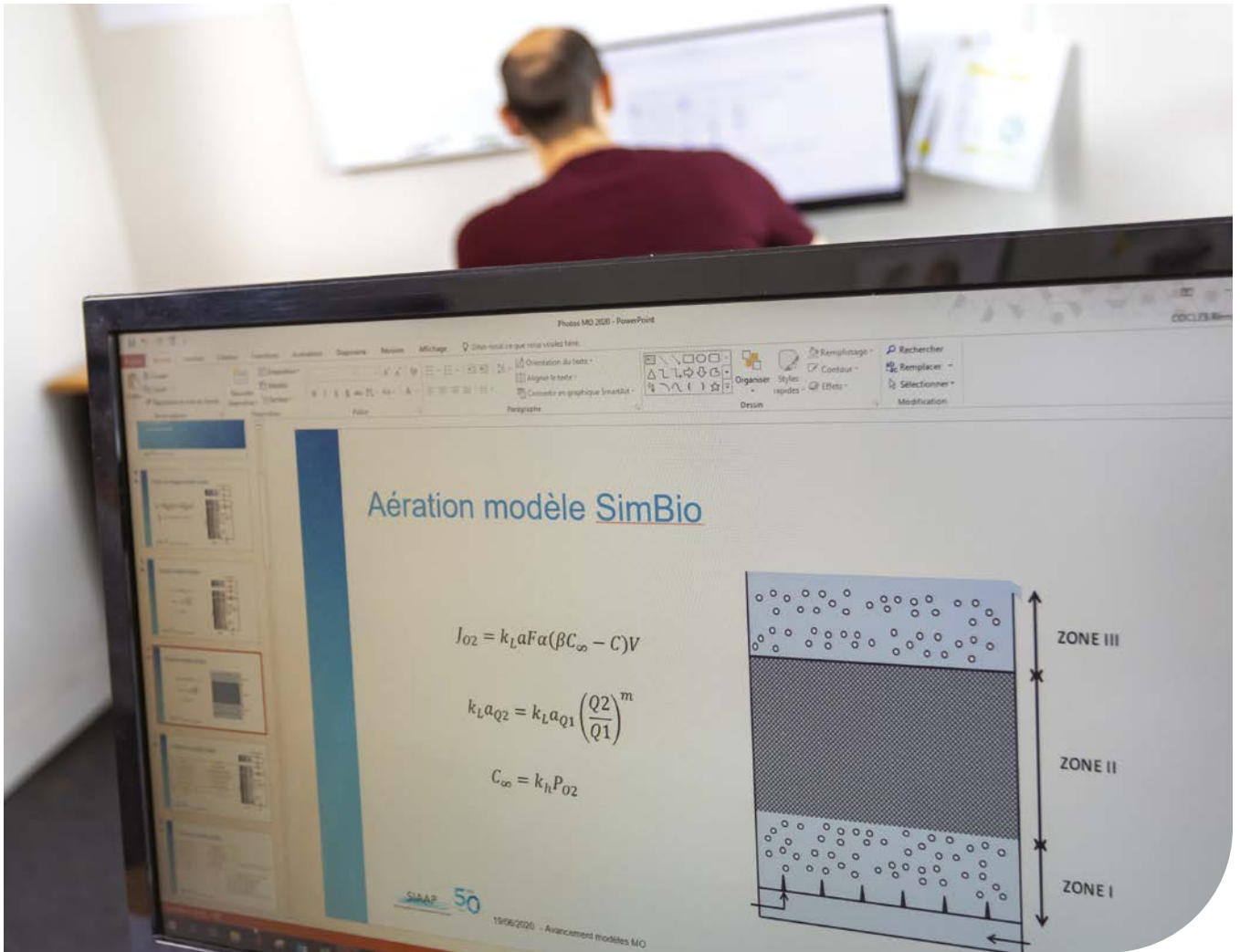
Détection des anomalies

Réseau neuronal à mémoire à long terme

Apprentissage automatique

Élimination des valeurs aberrantes

MOTS CLÉS



Les méthodes d'évaluation automatique de la qualité des données en ligne peuvent utiliser des approches univariées ou multivariées (Alferes *et al.*, 2012). Dans les méthodes univariées, les informations provenant de variables uniques sont extraites. Les méthodes multivariées détectent les corrélations dans l'espace de mesure de grande dimension, ce qui permet d'extraire des informations utiles sur les mesures. Pour une grande quantité de données corrélées, il est nécessaire de disposer d'une méthode appropriée pour tirer des informations utiles des données (Aguadoa & Rosen, 2008). Par exemple, dans les stations de mesure de la qualité de l'eau, les méthodes multivariées peuvent être utilisées pour déduire des informations significatives à partir de variables fortement corrélées. Les méthodes univariées ne pouvant traiter la corrélation entre les variables, elles ne peuvent être appliquées que pour évaluer la qualité d'un seul paramètre de qualité. Une décision plus fiable peut être prise concernant la performance du système de mesure si le résultat de l'évaluation d'une variable unique obtenu par une méthode univariée est considéré par rapport à d'autres variables.

Une autre classification fondamentale des méthodes que l'on trouve dans la littérature concerne les méthodes paramétriques (statistiques) et les méthodes non-paramétriques (sans modèle). Les méthodes statistiques paramétriques supposent une distribution sous-jacente connue des observations ou, du moins, sont basées sur des estimations statistiques de paramètres de distribution inconnus (Ben-Gal, 2005). Ces méthodes sont souvent inadaptées aux ensembles de données en grande dimension et aux ensembles de données arbitraires sans connaissance préalable de la distribution sous-jacente. Dans la classe des approches non paramétriques, une catégorie spéciale peut être établie pour les méthodes d'exploration de données, également appelées méthodes basées sur la distance. Ces approches sont généralement basées sur des mesures de distance locales et sont capables de traiter de grandes bases de données. Les techniques de partitionnement constituent une autre catégorie de méthodes non-paramétriques. Dans ces techniques, chaque objet est affecté au groupe de ses voisins les plus proches à une certaine distance (Abu-el-zeet *et al.*, 2002).

Selon Venkatasubramanian *et al.* (2003 Part I, Part II et Part III), les stratégies de détection des anomalies sont largement influencées par le type de connaissances *a priori* disponibles sur le système. Les connaissances *a priori* peuvent être développées à partir d'une compréhension fondamentale de la physique du processus exprimée en termes de relations fonctionnelles entre les entrées et les sorties du système, ce que l'on appelle les connaissances basées sur un modèle. La connaissance *a priori* peut également être basée sur l'expérience passée et la disponibilité d'une grande quantité de données historiques, sans considération de la moindre forme d'information sur le modèle.

Par conséquent, selon Venkatasubramanian *et al.* (2003 Part III), du point de vue de la modélisation, les méthodes de détection des anomalies peuvent être classées en approches basées sur les modèles ou sur l'historique de données. Les méthodes basées sur les modèles peuvent ensuite être classées comme quantitatives ou qualitatives. Dans les méthodes quantitatives, la connaissance *a priori* du processus est exprimée en termes de relation fonctionnelle mathématique entre les entrées et les sorties du système, tandis que dans les méthodes qualitatives, cette compréhension est représentée en termes de fonctions qualitatives centrées sur différentes unités du processus.

La connaissance de l'historique de données peut quant à elle contribuer de différentes manières à la connaissance *a priori* du système de détection des anomalies. C'est ce que l'on appelle l'extraction de caractéristiques à partir des données historiques. Là encore, on peut classer la méthode d'extraction des caractéristiques comme étant quantitative ou qualitative. L'extraction quantitative des caractéristiques peut être réalisée par des méthodes statistiques ou non-statistiques.

Il convient de noter que Venkatasubramanian *et al.* (2003 Part I) classent les méthodes fondées sur un modèle quantitatif, un modèle qualitatif et l'historique de données en fonction de la manière intrinsèque dont ces méthodes abordent le problème de la détection des anomalies. Par exemple, les filtres de Kalman (classés dans les méthodes basées sur un modèle quantitatif), qui sont basés sur des modèles d'espace d'état, utilisent généralement des approches quantitatives pour générer des résultats de détection d'anomalies. De même, les méthodes de réseaux neuronaux, qui abordent fondamentalement le problème de la détection des anomalies du point de vue de la reconnaissance des formes et sont donc classées comme des méthodes basées sur l'historique

des données, utilisent intrinsèquement des modèles d'espace d'état. Si l'on accepte un tel chevauchement des classifications des méthodes, cette classification est complète.

2. Objectifs

Le projet vise à développer une nouvelle approche qui combine les réseaux neuronaux artificiels LSTM (Souidi, 2020; Arismendy *et al.*, 2020) et les stratégies de cartes de contrôle (Alferes & Vanrolleghem, 2016; Marais *et al.*, 2022), qui est à la fois puissante et facile à utiliser. Le modèle LSTM est destiné à apprendre des modèles de données de bonne qualité pendant l'apprentissage avec des ensembles de données sélectionnés, pour lesquels la qualité des données a déjà été confirmée. Après un apprentissage adéquat, le modèle proposé est capable de détecter les valeurs aberrantes (et de les remplacer) ou d'autres petites défaillances des capteurs, en traitant des ensembles entiers de données brutes tout au long du processus de surveillance.

L'objectif principal de ce projet de recherche est donc le développement et l'application d'un outil mathématique auto-calibrant capable d'éliminer les valeurs aberrantes, de détecter les anomalies et de valider les données des capteurs des systèmes d'assainissement.

Le projet a les objectifs spécifiques suivants :

- Appliquer une méthode d'apprentissage automatique aux données collectées dans les usines de traitement de l'agglomération parisienne ;
- Élaborer une norme de qualification des données à l'aide de la méthodologie développée pour l'application de nouveaux capteurs.

3. Matériels et méthodes

3.1. Ensembles de données utilisés

Afin d'entraîner les modèles d'apprentissage automatique, des ensembles de données ont été collectés à partir de capteurs installés dans l'usine Seine aval exploitée par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP). Les données ont été collectées de 2016 à 2020 et comprennent des horodatages et des valeurs pour de nombreux paramètres de qualité de l'eau (tels que le nitrate, les matières en suspension, la température, etc.).

3.2. Modèles LSTM

Le modèle à long terme et à court terme (LSTM) qui est au cœur de la méthodologie basée sur l'apprentissage automatique proposée est développé dans MATLAB R2020b, qui utilise des fonctions intégrées et la Deep Learning Toolbox. Il est appliqué aux variables univariées pour un intervalle de temps de 24h avec une première couche de 24 neurones, puis une couche cachée avec un nombre optimal de neurones, puis un dernier neurone de compilation vers la valeur de sortie. Une méthode d'optimisation « Grid Search » (Chicco, 2017) a été utilisée pour tester de manière exhaustive différents modèles, chacun testant une stratégie de prédiction différente :

- 24-24^{ème}: un modèle LSTM à 3 couches : une couche d'entrée avec 24 neurones, une couche cachée avec un nombre variable de neurones LSTM, et une couche de sortie avec 1 neurone, censé corriger la dernière lecture du capteur (c'est-à-dire prédire sa propre 24^{ème} heure) (Mathworks, 2022a);
- 24-24^{ème}-2L: une variante de la disposition "24-24^{ème}" avec 2 couches cachées de même taille ;
- 24-24^{ème}-bi: une variante de la disposition "24-24^{ème}" qui utilise une couche cachée bidirectionnelle à la place (Mathworks, 2022b).

À titre d'illustration, la FIGURE 16 représente le réseau LSTM de type "24-24^{ème}" avec 24 neurones d'entrée, 24 neurones dans une couche cachée et 1 neurone de sortie, où tous les neurones d'une couche sont connectés à tous les neurones de la couche suivante.

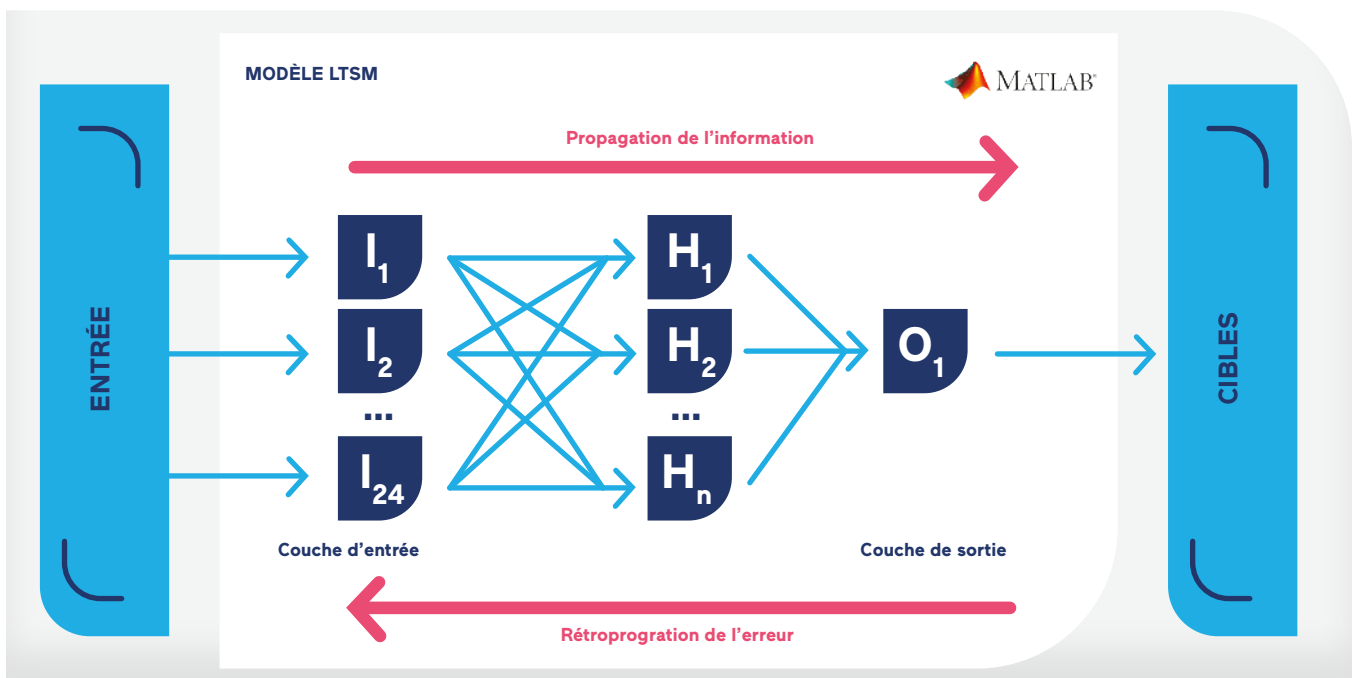
3.3. Approche d'apprentissage du LSTM

Au cours des phases d'apprentissage, l'information circule "vers l'avant" de couche en couche, jusqu'à ce que le réseau prédise une valeur qui peut être comparée à des paires entrée-cible connues. Le réseau apprend alors la distance entre ses prédictions et les données cibles données, et ajuste ses paramètres internes neurone par neurone, couche par couche, dans la direction "vers l'arrière". Cette seconde phase vers l'arrière est appelée rétropropagation. Ce cycle se répète autant de fois que souhaité, ou jusqu'à ce que l'erreur entre les cibles et les prédictions devienne négligeable.

La méthode d'optimisation « Grid Search » est utilisée pour automatiser l'apprentissage et la validation de plusieurs réseaux de tailles différentes. L'apprentissage est effectué sur des sous-ensembles de données qui ont été sélectionnés au préalable par un expert, des données connues pour être de bonne qualité, c'est-à-dire ne comportant que quelques valeurs aberrantes. L'apprentissage a été réglé pour se répéter pendant 100 itérations. Un taux « dropout » de 10 % est utilisé pour réduire le risque de surajustement.

FIGURE 16

Représentation visuelle d'un réseau LSTM 24-24^{ème}



Le « dropout » est un algorithme interne à celui d'apprentissage qui désactive de manière aléatoire certaines des connexions (10 % dans ce cas) entre la couche d'entrée et les couches cachées.

La validation est effectuée sur l'ensemble des données disponibles, un jeu de données pour chaque capteur. Le réseau est entraîné sur une partie des données puis testé sur une autre pour évaluer des performances de prédiction.

Dans ce travail, pour évaluer les performances globales du modèle, la totalité des jeux de données brutes et prédites a été lissée à l'aide d'un filtre médian mobile, et l'erreur quadratique moyenne (EQM) a été calculée sur les données lissées. Pour chaque jeu de données de capteur, la méthode d'optimisation « Grid-Search » sélectionne ensuite les paramètres du réseau présentant la EQM la plus faible.

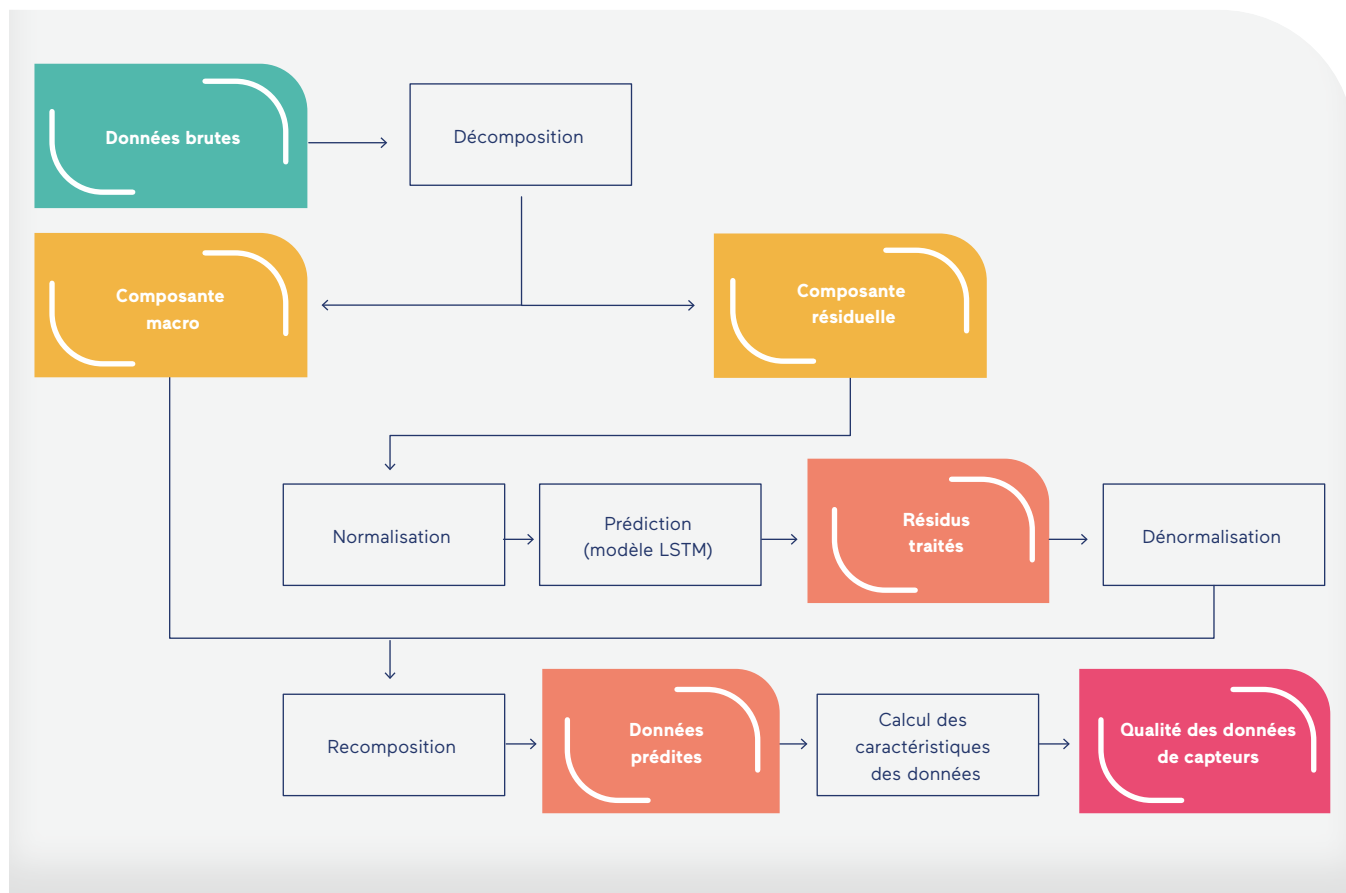
On obtient alors un modèle LSTM entraîné et optimisé pour l'élimination des valeurs aberrantes et la prédiction de la dynamique des eaux usées pour un capteur particulier.

3.4. Processus d'analyse de la qualité globale des données

Le modèle optimisé peut ensuite être utilisé dans un processus d'analyse de la qualité des données plus vaste (FIGURE 17) dans lequel les jeux de données sont d'abord décomposés et normalisés, puis soumis à une étape de détection et d'élimination des valeurs aberrantes (à l'aide du LSTM entraîné), suivie d'une recombinaison et d'une dénormalisation des données, pour finalement calculer les caractéristiques des données de contrôle pour la détection des anomalies (par exemple, les erreurs relatives entre les données originales et traitées -résidus-, le taux de changement des données et l'autocorrélation des résidus). Les résultats combinés des caractéristiques de données calculées peuvent ensuite être utilisés pour évaluer automatiquement la qualité des données des capteurs en ligne à haute fréquence.

FIGURE 17

Représentation du processus de traitement des données pour la méthode d'évaluation de la qualité des données développée autour du modèle LSTM auto-calibré



Dans ce contexte, la décomposition des séries temporelles est utilisée pour séparer les comportements périodiques (tels que la tendance à long terme et les oscillations saisonnières) des données d'une série temporelle du bruit résiduel (Hyndman & Athanasopoulos, 2018). Une technique de décomposition additive divise une série temporelle en deux composantes ou plus, de sorte que la somme des composantes donne les données d'origine (Mathworks, 2022c).

Le comportement périodique est généralement calculé en prenant une moyenne mobile (pondérée ou non) de la série temporelle originale, et les résidus sont la différence entre les données brutes et la composante périodique nouvellement calculée (Mathworks, 2022c). La composante périodique peut être divisée en tendance et en saisonnalité, en utilisant des fenêtres plus ou moins larges pour les moyennes mobiles.

Dans le présent travail, la tendance et la saisonnalité sont évaluées en un seul comportement combiné, appelé ici "composante macro", dont les valeurs ont été calculées en prenant une moyenne mobile pondérée sur une fenêtre de trois mois. La macro-composante est supposée ne pas contenir de valeurs aberrantes, de sorte qu'elle peut être isolée des étapes suivantes du traitement des données. Par conséquent, toutes les étapes de traitement des données qui ont lieu après la décomposition ne sont appliquées qu'à la composante résiduelle, qui contient donc toutes les valeurs aberrantes d'un jeu de données considéré.

4. Résultats

4.1. Performances du processus d'apprentissage du LSTM

Pour mieux évaluer les performances de la méthode d'optimisation « Grid Search », toutes les mesures obtenues à partir des capteurs ont été représentées graphiquement. En utilisant un ensemble de données fourni par le SIAAP pour le capteur nitrate situé dans l'effluent du biofiltre de pré-dénitrification comme exemple, toutes les combinaisons de réseaux des trois configurations testées décrites ci-dessus ont été testées avec des tailles de couches cachées allant jusqu'à 120 neurones (FIGURE 18).

L'illustration montre quatre graphiques organisés deux à deux, où :

- La ligne supérieure représente les résultats normalisés de la EQM (100 % étant la pire EQM obtenue pour toutes les tailles de couches cachées);

- La ligne inférieure indique le temps de calcul nécessaire pour chaque cycle d'apprentissage et de validation ;
- La colonne de gauche représente les résultats de l'apprentissage ;
- La colonne de droite présente les résultats de la validation.

En haut à gauche, on remarque que les trois modèles améliorent leurs résultats d'apprentissage à mesure que la couche cachée augmente, avec des rendements décroissants au-delà d'un certain nombre de neurones. Les résultats sont différents pour chaque modèle. Bien que les trois modèles aient des résultats très similaires, la LSTM bidirectionnelle présente un léger avantage car elle a généralement des EQM plus faibles. Ces résultats sont importants pour évaluer l'amélioration de la prédiction du réseau après apprentissage, en particulier pour les données d'étalonnage sélectionnées par un expert.

En haut à droite, les résultats de la validation montrent que l'augmentation de la taille de chaque réseau ne réduit la EQM que jusqu'à un certain point (différent pour chaque modèle), puis les valeurs EQM recommencent à augmenter, ce qui montre que les réseaux plus grands ont une tendance au sur-apprentissage. Cela s'explique par le fait que leur performance d'apprentissage augmente alors que leur validation diminue au-delà d'une taille de couche cachée définie. Les résultats de la validation sont similaires entre les tailles de couches intermédiaires pour les trois schémas, les modèles à deux couches cachées ayant la meilleure EQM en absolu, mais les modèles à une seule couche cachée (normale ou bidirectionnelle) ayant une meilleure cohérence dans les résultats.

Le graphique en bas à gauche montre le temps d'apprentissage nécessaire pour les trois modèles. On observe, comme prévu, que le temps de calcul augmente au fur et à mesure que le nombre de neurones du réseau augmente. Indépendamment de la taille, le modèle normal 24-24^{ème} est beaucoup plus rapide à traiter que les deux autres, ce qui est tout à fait normal étant donné la complexité supplémentaire que la deuxième couche cachée ajoute (directement pour les modèles 24-24^{ème}-2L, ou indirectement pour les modèles bidirectionnels).

Cette complexité supplémentaire n'a d'impact que pendant l'apprentissage, car pour la validation, les trois modèles effectuent leurs prédictions pour un temps de calcul à peu près identique, indépendamment de la taille de la couche cachée, comme le montre le graphique en bas à droite.

FIGURE 18

Exemple de graphiques d'optimisation « Grid Search » comparant plusieurs modèles LSTM de différentes dispositions et tailles, réalisés à l'aide d'un jeu de données sur le nitrate en pré-dénitrification fourni par le SIAAP



Cela est également lié au fait que le processus d'apprentissage est plus gourmand en ressources que la validation, qui utilise des modèles déjà entraînés.

Compte tenu de toutes ces considérations, il est maintenant possible de déterminer la disposition et la taille optimale du modèle LSTM pour le jeu de données de nitrate. Dans ce cas, le réseau le plus performant en termes de précision des prédictions et de vitesse de traitement globale est un réseau simple LSTM avec une couche cachée de 36 neurones.

4.2. Exemple de processus de traitement des données – Nitrate – à la sortie des biofiltres de prédénitrification

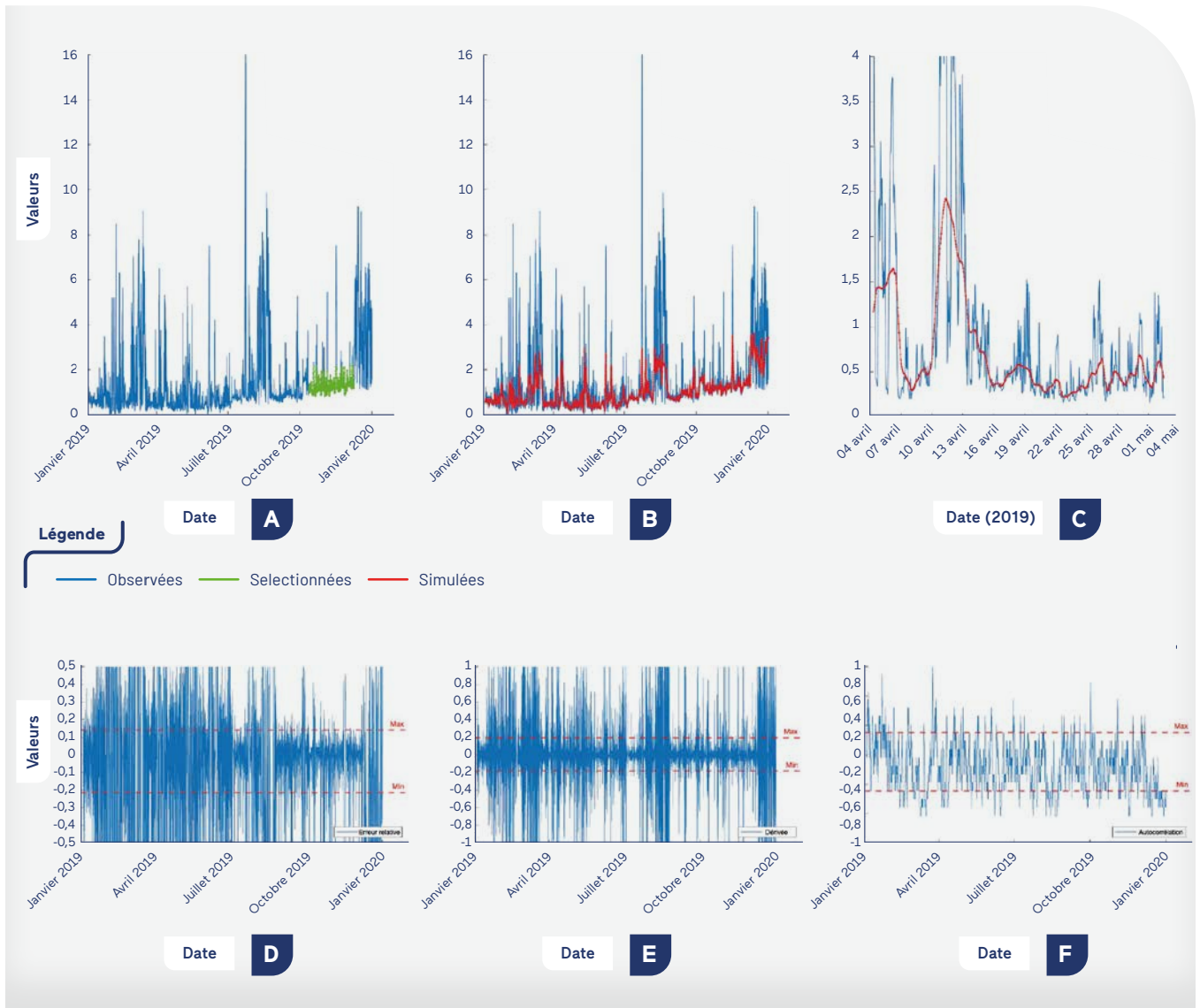
La FIGURE 19, en 6 graphiques illustre les résultats produits par un réseau particulier généré par le processus précédemment décrit. De gauche à droite, de haut en bas, chaque graphique montre (A) les données d'étalonnage sélectionnées à partir de l'ensemble de données de nitrate original

(surlignées en vert); (B) les prédictions LSTM optimales (en rouge) superposées aux données brutes; (C) un gros plan sur un mois des prédictions et des données brutes, pour mieux illustrer les performances de l'algorithme; (D), (E) et (F) les 3 caractéristiques de données calculées en vue de l'estimation de la qualité des données du capteur - erreur relative, dérivée et autocorrélation résiduelle, respectivement.

La sélection des données d'étalonnage (A) est un point clé de cette recherche, car l'une des complications des modèles d'apprentissage automatique supervisé est le temps et les connaissances nécessaires à un expert pour étiqueter manuellement un ensemble de données. En revanche, l'approche présentée n'exige de l'expert qu'une mise en évidence rapide des données dans l'interface MATLAB, en sélectionnant une ou plusieurs régions de l'ensemble de données qui présentent une bonne qualité de données et une dynamique représentative. Ce sous-ensemble de données est sauvegardé en tant que données d'apprentissage et est supposé ne présenter que peu ou pas de valeurs aberrantes.

FIGURE 19

Exemple de données de nitrate traitées par le modèle LSTM généré, sélectionnées au préalable par une recherche exhaustive par « Grid Search »



Après une sélection initiale des données de quelques secondes seulement, une fenêtre déroulante commence à s'exécuter sur l'ensemble des données et le réseau optimisé réalise des prédictions pour la fenêtre déroulante sur l'ensemble des données, générant ce que l'on voit dans le graphique du haut au centre (B). Les points où les deux courbes coïncident sont des points de données où le réseau LSTM sélectionné est en accord avec les données brutes, tandis que les points où les deux courbes ne correspondent pas sont probablement des anomalies de données que le réseau LSTM a essayé de corriger. Ces points ne correspondent généralement pas exactement au niveau micro (C), car le signal prédit par le réseau est lissé au cours du processus.

Ce n'est toutefois pas un problème, car les caractéristiques des données qui utilisent à la fois les données brutes et les données prédites fonctionnent avec une plage acceptable de différences, plages qui sont également définies automatiquement à partir des données d'étalonnage sélectionnées précédemment.

La caractéristique d'erreur relative (D) est simplement la différence relative entre les données prédites et les données brutes, point par point. Il est utile de quantifier mathématiquement la différence entre les deux courbes, en mettant en évidence les valeurs aberrantes sur la plage minimum-maximum définie.

La dérivée (**E**) est calculée comme la différence entre deux points bruts consécutifs, divisée par le pas de temps qui les sépare. Cette caractéristique des données n'utilise pas la courbe de prédiction. Elle permet de quantifier les valeurs du capteur qui augmentent ou diminuent trop rapidement, plus vite que ce qui est habituel pour un type de capteur donné. Les points qui se situent en dehors de la plage minimum-maximum définie sont considérés comme défectueux, sur la base de ce que l'on considère comme des dérivées réalistes.

Enfin, l'autocorrélation des résidus (**F**) permet d'identifier la dépendance temporelle dans la série des résidus. En effet, les résidus sont censés être aléatoires s'ils ne représentent que des erreurs de mesure. La fréquence de croisement (c'est-à-dire la vitesse à laquelle la séquence de points bruts croise la courbe de prédiction) devrait être cohérente entre les jeux de données de calibration et de test. Les points de

données qui ne respectent pas l'intervalle minimum-maximum calculé sont également considérés comme aberrants.

La fraction de points de données en dehors de ces plages de contrôle sélectionnées peut aider à indiquer la qualité des données générées par un capteur. En cas de baisse de la qualité, des stratégies de maintenance peuvent être définies en tenant compte de ces informations, afin de décider du moment optimal pour nettoyer ou réparer les capteurs installés dans les StaRRE.

En outre, la localisation de ces points par rapport aux ensembles de données brutes permet également d'identifier les périodes au cours desquelles la qualité des données a diminué en raison d'une abondance accrue d'anomalies. Ces informations peuvent être utilisées dans le cadre d'une étape ultérieure de traitement des données avant leur stockage ou à des fins de recherche.



○ Conclusion

Le modèle LSTM développé pour l'évaluation automatisée de la qualité des données s'avère facile à utiliser et moins long à ajuster correctement, tout en fournissant des informations puissantes qui peuvent aider les opérateurs des StaRRE à comprendre la dynamique des capteurs et à identifier le besoin de maintenance du matériel. L'approche en deux étapes est utile pour nettoyer automatiquement le bruit des capteurs et classer ensuite les anomalies persistantes dans le processus.

Les prochaines étapes suggérées pour le projet de recherche comprennent le développement et la documentation des sujets suivants :

- Test de résistance de la méthodologie développée par rapport à de nouveaux ensembles de données provenant des usines du SIAAP ;
- Évaluation d'une nouvelle mesure de performance pour mieux quantifier la dépendance de la performance du réseau par rapport à la complexité du modèle ;
- Étude de la tolérance à la présence d'un petit nombre de valeurs aberrantes lors de la sélection de l'ensemble de données d'étalonnage, c'est-à-dire le nombre d'anomalies qui peuvent faire partie de l'ensemble de données d'étalonnage sans affecter la performance de l'apprentissage.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABU-EL-ZEET Z.H., BECERRA V.M., ROBERTS P.D. (2002). Combined bias and outlier identification in dynamic data reconciliation. *Computers and Chemical Engineering*, 26 (6), 921-935.
- AGUADOA D., ROSÉN C. (2008). Multivariate statistical monitoring of continuous wastewater treatment plants. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 21(7),1080-1091.
- ALFERES J., POIRIER P., VANROLLEGHEM P.A. (2012). Efficient data quality evaluation in automated water quality measurement stations. In: *Proceedings of the International Environmental Modelling and Software Society (iEMS)*. Leipzig, Germany.
- ALFERES J., VANROLLEGHEM P.A. (2016). Efficient automated quality assessment: Dealing with faulty on-line water quality sensors. *AI Communications*, 29 (6), 701-709.
- ARISMENDY L., CÁRDENAS C., GÓMEZ D., MATURANA A., MEJÍA R.S., QUINTERO C.G. (2020). Intelligent system for the predictive analysis of an industrial wastewater treatment process. *Sustainability*, 12 (16), 6348.
- BEN-GAL I. (2005). Outlier Detection. In: *Data Mining and Knowledge Discovery Handbook: A Complete Guide for Practitioners and Researchers*. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- CHAN S.C., ZHANG Z.G., TSE K.W. (2005). A new robust Kalman filter algorithm under outliers and system uncertainties. In: *Proceedings IEEE International Symposium on Circuits and Systems, ISCAS 2005*, 23-26 May 2005.
- CHICCO D. (2017). Ten quick tips for machine learning in computational biology. *BioData Mining*, 10 (1), 35

- GANDHI M.A., MILI L. (2010). Robust Kalman filter based on a generalized maximum likelihood-type estimator. *Signal Processing*, IEEE Transactions, 58 (5), 2509-2520.
- HILL D.J., MINSKER B.S. (2010). Anomaly detection in streaming environmental sensor data: A data-driven modeling approach. *Environmental Modelling & Software*, 25 (9), 1014-1022.
- HYNDMAN R.J., ATHANASOPOULOS G. (2018). Forecasting: principles and practice, 2nd edition. OTexts: Melbourne, Australia. OTexts.com/fpp2.
- MARAIS H.L., ZACCARIA V., ODLARE M. (2022). Comparing statistical process control charts for fault detection in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 85 (4), 1250-1262.
- MATHWORKS (2022a). Long short-term memory layer (LSTM layer). MATLAB Documentation. <https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ref/nnet.cnn.layer.lstm.html>
- MATHWORKS (2022b). Bidirectional long short-term memory layer (BiLSTM layer). MATLAB Documentation. <https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ref/nnet.cnn.layer.bilstm.html>
- MATHWORKS (2022c). Time series decomposition. MATLAB Documentation. <https://www.mathworks.com/help/econ/detrending.html>
- PLANA Q. (2015). Automated data collection and management at enhanced lagoons for wastewater treatment. MSc Thesis, Université Laval, Québec, QC, Canada.
- SABERI A. (2015). Automatic outlier detection in automated water quality measurement stations. MSc Thesis, Université Laval, Québec, QC, Canada.
- SOUIDI R. (2020). Anomaly detection in time series data using Long Short-Term Memory algorithm. Report, Université Laval, Québec, QC, Canada.
- THOMANN M., RIEGER L., FROMMHOLD S., SIEGRIST H., GUJER W. (2002). An efficient monitoring concept with control charts for on-line sensors. *Water Science and Technology*, 46 (4-5), 107-116.
- TING J.A., D'SOUZA A., SCHAAL S. (2007). Automatic outlier detection: A Bayesian approach. In: *Proceedings IEEE International Conference on Robotics and Automation*. Rome, Italy.
- VENKATASUBRAMANIAN V., RENGASWAMY R., YIN K., KAVURI S.N. (2003). A review of process fault detection and diagnosis - Part I: Quantitative model based methods. Part II: Qualitative models and search strategies. Part III: Process history based methods. *Computer and Chemical Engineering*, 27 (3), 293-346.

- ➔ ALFERES J., VANROLLEGHEM P.A. (2016). Efficient automated quality assessment: Dealing with faulty on-line water quality sensors. *AI Communications*, 29 (6), 701-709.
- ➔ THOMANN M., RIEGER L., FROMMHOLD S., SIEGRIST H., GUJER W. (2002). An efficient monitoring concept with control charts for on-line sensors. *Water Science and Technology*, 46 (4-5), 107-116.
- ➔ HYNDMAN R.J., ATHANASOPOULOS G. (2018). Forecasting: principles and practice, 2nd edition. OTexts: Melbourne, Australia. OTexts.com/fpp2.

CHAPITRE 5

Développement d'un modèle statistique pour prédire la qualité des intrants d'une usine d'épuration

Sophie Laruelle¹, Eloïse De Tredern², Vincent Jauzein², Vincent Rocher²

¹ Université Paris-Est Créteil, Université Gustave Eiffel, CNRS, LAMA UMR8050, Créteil, France

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Ce chapitre présente une analyse statistique de données de capteurs du réseau et de la qualité des eaux usées de deux usines d'épuration du SIAAP (Clichy et Seine aval) pour construire un modèle statistique prédictif de celles à l'entrée de l'usine Seine aval. Après avoir présenté les données, nous les validons à l'aide d'outils statistiques et d'avis d'experts.

Nous analysons ensuite les saisonnalités et tendances de ces séries de façon déterministe. Ensuite, nous étudions les séries résiduelles stochastiques à l'aide des autocorrélogrammes simples et partiels pour mesurer les effets autorégressifs et moyenne-mobile.

Enfin, la structure de dépendance linéaire des séries est analysée par les corrélations croisées sans puis avec décalage temporel pour orienter les modélisations vers un système vectoriel (modélisation conjointe de toutes les séries pour préserver la structure de dépendance entre elles).

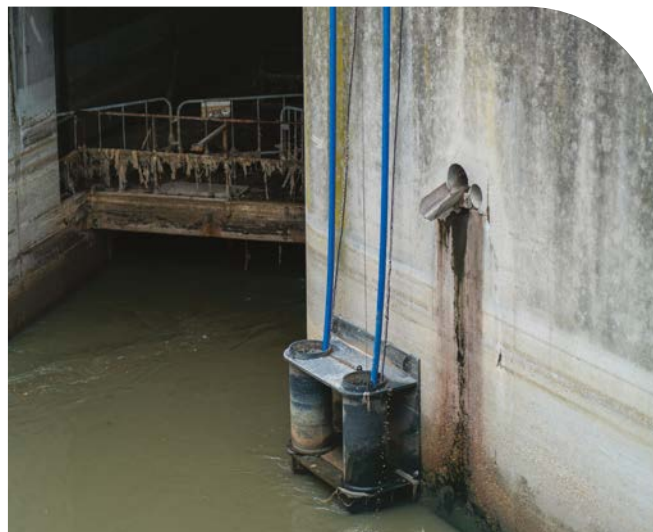
Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la modélisation de la qualité des eaux usées à l'entrée de l'usine Seine aval pour les prédire à un horizon de 6 heures dans l'optique de construire un outil d'aide à la décision en ligne pour les exploitants, leur permettant ainsi de pouvoir optimiser leur exploitation.

Pour ce faire, nous disposons des données de débit des 5 émissaires alimentant l'usine et de données de capteurs de la qualité de l'eau à l'entrée de la zone de prétraitement de l'usine Seine aval et d'une station de mesure sur l'usine de Clichy, en amont dans le réseau. Ces données couvrent une période d'environ 4 ans à des fréquences d'au moins 15 min. L'analyse des données brutes des capteurs nous amène d'abord à les valider à l'aide de méthodes statistiques couplées à l'avis d'experts.

Une fois cette validation faite, nous poursuivons l'analyse statistique de ces données en utilisant un modèle additif de séries temporelles : chaque série est la somme d'une saisonnalité, d'une tendance et d'une série résiduelle. Les deux premières composantes (saisonnalité et tendance) sont déterministes et obtenues par des polynômes trigonométriques et temporels respectivement, estimés par régression linéaire sur les données. La série résiduelle est stochastique. Pour déterminer quel modèle permet de l'estimer, nous commençons par analyser les autocorrélations simples et partielles de chacune des séries. Ceci nous permet de mesurer le pouvoir prédictif d'une série sur elle-même et de choisir entre une modélisation autorégressive, moyenne-mobile ou mixte. Cette première étude statistique ne tient pas compte des dépendances entre les séries. Il faut donc la compléter par l'étude de leurs corrélations, tout d'abord entre les séries aux mêmes instants, puis en considérant des décalages temporels. En effet, l'usine de Clichy étant située en amont dans le réseau d'assainissement, les mesures effectuées à ce point peuvent nous permettre d'anticiper la qualité des eaux usées arrivant à Seine aval de quelques heures, au moins en partie. Dans cette optique, nous évaluons les corrélations existant entre les données de Seine aval et celles du passé de Clichy avec différents décalages temporels.

Toute cette analyse statistique des séries résiduelles nous permet d'orienter la modélisation vers des modèles vectoriels de type autorégressifs (VAR) et les perspectives sont discutées dans la conclusion.



1. Présentation des données collectées

Le SIAAP gère le transport des eaux résiduaires urbaines de l'agglomération parisienne grâce à un réseau de 400 kilomètres. Avant d'arriver à l'usine de Seine aval, 5 émissaires principaux passent par le site de La Frette :

- CAA (Clichy/Achères branche Argenteuil)
- CAB (Clichy/Achères branche Bezons)
- SDA (Saint-Denis/Achères)
- SAR (Sèvre/Achères branche Rueil)
- SAN (Sèvre/Achères branche Nanterre)

Qualification de données

Séries temporelles
multivariées

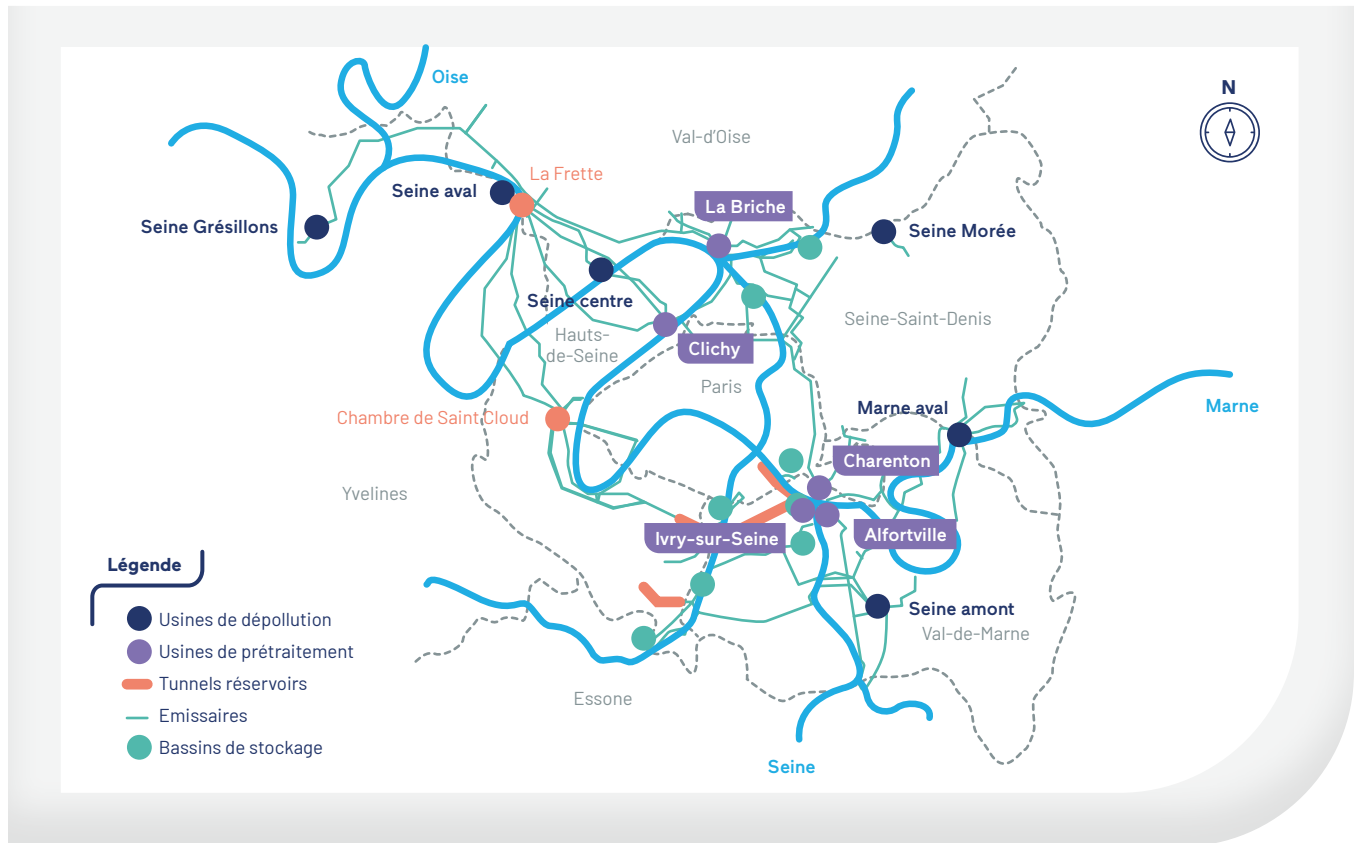
Tendance et saisonnalités

Autocorrélations
et corrélations croisées
avec décalage

MOTS CLÉS

FIGURE 20

Plan des 5 émissaires arrivant à Seine aval



L'usine de prétraitement de Clichy alimente directement les émissaires CAA et CAB ; les émissaires SAR et SAN sont quant à eux totalement indépendants de Clichy. La localisation de la station de mesure, sur l'usine de Clichy, permet de connaître la qualité de l'eau présente dans les émissaires CAA et CAB. Les données suivantes sont disponibles : conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$), turbidité (en NFU), pH, température (en $^{\circ}\text{C}$), rayonnement dans l'ultraviolet (unité arbitraire) à une fréquence de 5 min, et concentration en ammonium (en mg/L) à une fréquence de 15 min du 1^{er} janvier 2018 au 31 octobre 2021.

Avant d'arriver au prétraitement de Seine aval, les eaux des 5 émissaires transitent par La Frette où les débits admis et déversés en Seine sont mesurés. Arrivées au prétraitement de Seine aval depuis La Frette, les eaux des 5 émissaires sont qualifiées (mesures de pH, conductivité et potentiel d'oxydo-réduction), puis mélangées. Pour l'usine de Seine aval, les données suivantes sont disponibles à une fréquence de 15 min : conductivité (en $\mu\text{S}/\text{cm}$), matières en suspension (en mg/L), pH, température (en $^{\circ}\text{C}$), débit total (en m^3/s) et débits des 5 émissaires (en m^3/s) du 1^{er} janvier 2018 au 31 décembre 2021.

Sur les données collectées de Seine aval, on remarque des données manquantes et de fortes variations avec des pics qui seront difficiles à prédire et que l'on peut supposer être des valeurs aberrantes. Les données de Clichy présentent de plus fortes variations que celle de Seine aval (la fréquence d'échantillonnage y est aussi 3 fois plus grande), notamment sur la conductivité et la turbidité. On note aussi beaucoup de données manquantes. Il est donc nécessaire de valider ces données avant de les exploiter en modélisation. La section suivante se servira des propriétés statistiques de ces séries et d'avis d'experts pour déduire des plages de valeurs ou cohérentes pour les différents paramètres étudiés.

2. Validation des données collectées

Dans cette section, nous allons analyser les données de Seine aval et de Clichy pour les valider à l'aide d'outils statistiques sur les distributions des séries et de leurs accroissements (à la même fréquence que les séries), couplés avec des avis d'experts sur la qualité des eaux résiduaires urbaines.

2.1. Données de Seine aval

Au regard des tables statistiques des séries et d'avis d'expert, nous avons défini des plages de variation acceptables pour chaque paramètre mesuré en entrée de Seine aval :

- conductivité : entre 200 et 1 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- matières en suspension : entre 120 et 570 mg/L ;
- pH : entre 6 et 9 ;
- température : entre 10 et 25°C.

Les débits ne seront pas concernés par la validation. Toutes les valeurs en dehors de ces bornes sont remplacées par une interpolation linéaire entre les autres dates.

Pour compléter cette validation, on calcule les accroissements des séries lissées à fréquence de 15 min, c'est-à-dire la différence de deux valeurs consécutives, et à l'aide de tables statistiques sur ces accroissements, nous décidons de retirer les accroissements supérieurs au quantile à 99 % et inférieurs à celui à 1%. Nous remplaçons les données retirées par leur interpolation linéaire. Les résultats obtenus sont présentés dans la **FIGURE 21**.

FIGURE 21

Données brutes vs validées de l'usine Seine aval : conductivité (A), matières en suspension (B), pH (C), température (D)

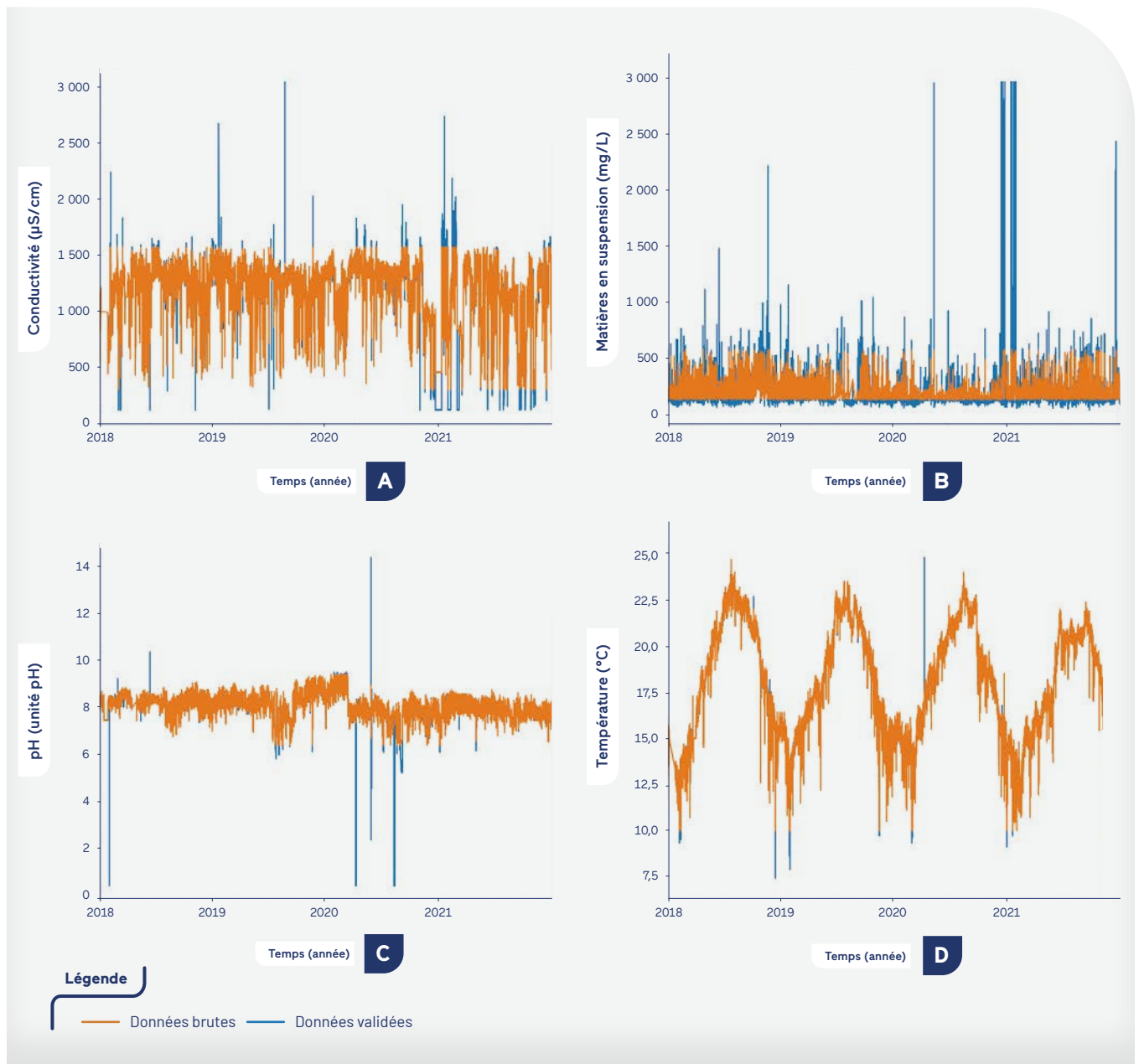


FIGURE 22

Données brutes vs validées de la station de mesure de Clichy : conductivité (A), turbidité (B), pH (C), température (D), concentration en ammonium (E) et rayonnement ultraviolet (F)



2.2. Données de Clichy

Les données de Clichy (à l'exception de la concentration en ammonium) sont mesurées à une fréquence de 5 min. Pour avoir la même échelle de temps que pour les données de Seine aval, on procède tout d'abord à un ré-échantillonnage à la fréquence de 15 min en prenant la moyenne des 3 valeurs pour la conductivité, la turbidité, la température, le pH et le rayonnement ultraviolet. Les valeurs nulles ou négatives seront retirées. Les données sont ensuite validées selon la même méthode qu'appliquée aux données de l'usine Seine aval.

Au regard des tables statistiques et par cohérence avec les données de Seine aval, nous avons déterminé des plages de variation acceptables suivantes pour les paramètres mesurés à Clichy :

- conductivité : entre 200 et 1 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- turbidité : entre 2 et 600 NFU ;
- pH : entre 6 et 9 ;
- température : entre 10 et 30 $^{\circ}\text{C}$;
- ammonium : entre 11 et 45 mg/L ;
- rayonnement ultraviolet : entre 0 et 100 %.

Toutes les valeurs en-dehors de ces bornes sont remplacées par une interpolation linéaire entre les autres dates. Comme précédemment, nous retirons les quantiles à 1 % et 99 % des accroissements de ces données lissées et les remplaçons par interpolation linéaire. Les résultats obtenus sont présentés dans la **FIGURE 22**.

3. Analyse de la saisonnalité et de la tendance des séries validées

Les séries temporelles validées présentent des saisonnalités (ce qui est flagrant sur la température) et des tendances. Nous allons donc les modéliser de façon déterministe en considérant que chaque série suit le modèle additif suivant

$$\forall t \geq 0, \forall 0 \leq k \leq 16, X_t^k = T_t^k + S_t^k + \epsilon_t^k, \quad \text{Équation 1}$$

où X_t^k est la k -ème série étudiée, T_t^k est sa tendance, S_t^k sa saisonnalité et ϵ_t^k est sa série résiduelle stochastique qui sera modélisée à l'aide d'un modèle statistique multivarié.

3.1. Analyse de la saisonnalité

La saisonnalité est modélisée à l'aide de polynômes trigonométriques, c'est-à-dire

$$\forall t \geq 0, \forall 0 \leq k \leq 16, S_t^k = \sum_{i=1}^N a_i^k \cos\left(\frac{2\pi t}{s_i}\right) + b_i^k \sin\left(\frac{2\pi t}{s_i}\right), \quad \text{Équation 2}$$

où s_i est l'une des N saisonnalités retenues (1h, 3h, 6h, 12h, 1 jour, 1 semaine, 1 mois, 1 trimestre, 1 semestre et 1 an) et les a_i^k et b_i^k sont les coefficients des polynômes trigonométriques de la i -ème saisonnalité pour la k -ème série estimés par régression linéaire. Selon les séries étudiées, toutes les saisonnalités ne sont pas significatives, et seules celles qui le sont seront conservées. Les résultats obtenus sont présentés dans la **FIGURE 23** où la saisonnalité estimée est superposée à la série validée.

3.2. Analyse de la tendance des séries désaisonnalisées

La tendance est estimée sur les séries désaisonnalisées, c'est-à-dire sur les séries $X_t^k - S_t^k$ pour tous $t \geq 0$ et $0 \leq k \leq 16$, à l'aide de polynômes temporels, soit

$$\forall t \geq 0, \forall 0 \leq k \leq 16, T_t^k = c_0^k \sum_{j=1}^M c_j^k t^j, \quad \text{Équation 3}$$

où M est le degré du polynôme et les $c_j^k, 0 \leq j \leq M$, sont les coefficients de degré j du polynôme pour la k -ème série, estimés par régression linéaire sur la série désaisonnalisée. Au vu de la significativité des coefficients, le degré des tendances de nos séries est fixé à $M = 5$. Les résultats obtenus sont présentés sur la **FIGURE 24** où sont superposées les séries désaisonnalisées et leurs tendances estimées.

4. Analyse des autocorrélations et des corrélations croisées des séries résiduelles

Maintenant que les saisonnalités et tendances sont estimées de façon déterministe à l'aide de polynômes trigonométriques et temporels respectivement, nous allons étudier statistiquement les séries résiduelles $\epsilon_t^k, 0 \leq k \leq 16, t \geq 0$. Pour les modéliser à l'aide de modèle de séries temporelles de type VARMA (autorégressif moyenne mobile vectoriel), nous devons vérifier leurs stationnarités (au second ordre), regarder leurs autocorrélations simples et partielles, ainsi que leurs corrélations croisées avec décalage (car la station de mesure de Clichy est située en amont de l'usine Seine aval sur le réseau).

FIGURE 23

Saisonnalités estimées sur les séries validées

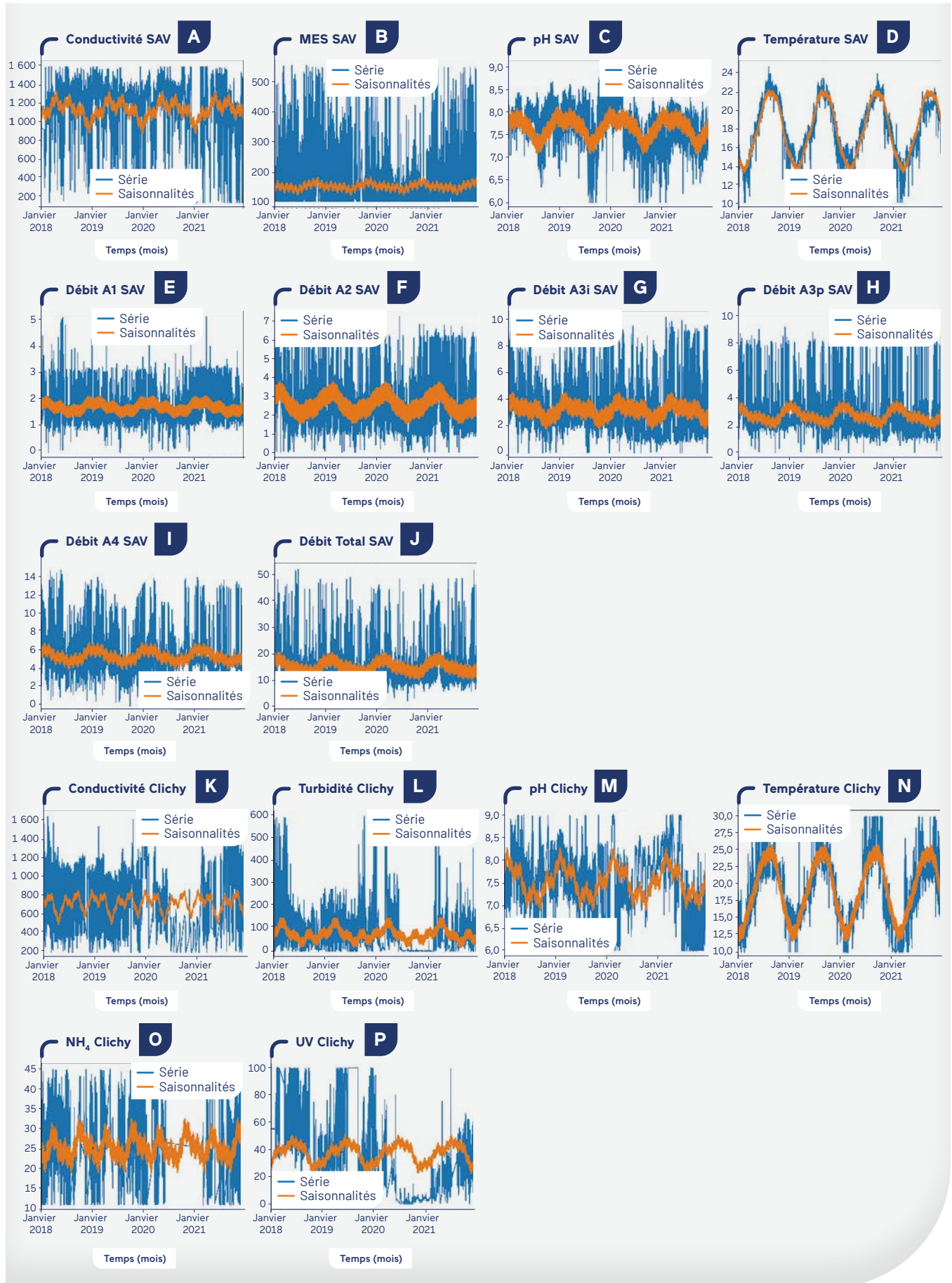


FIGURE 24

Tendances estimées sur les séries validées

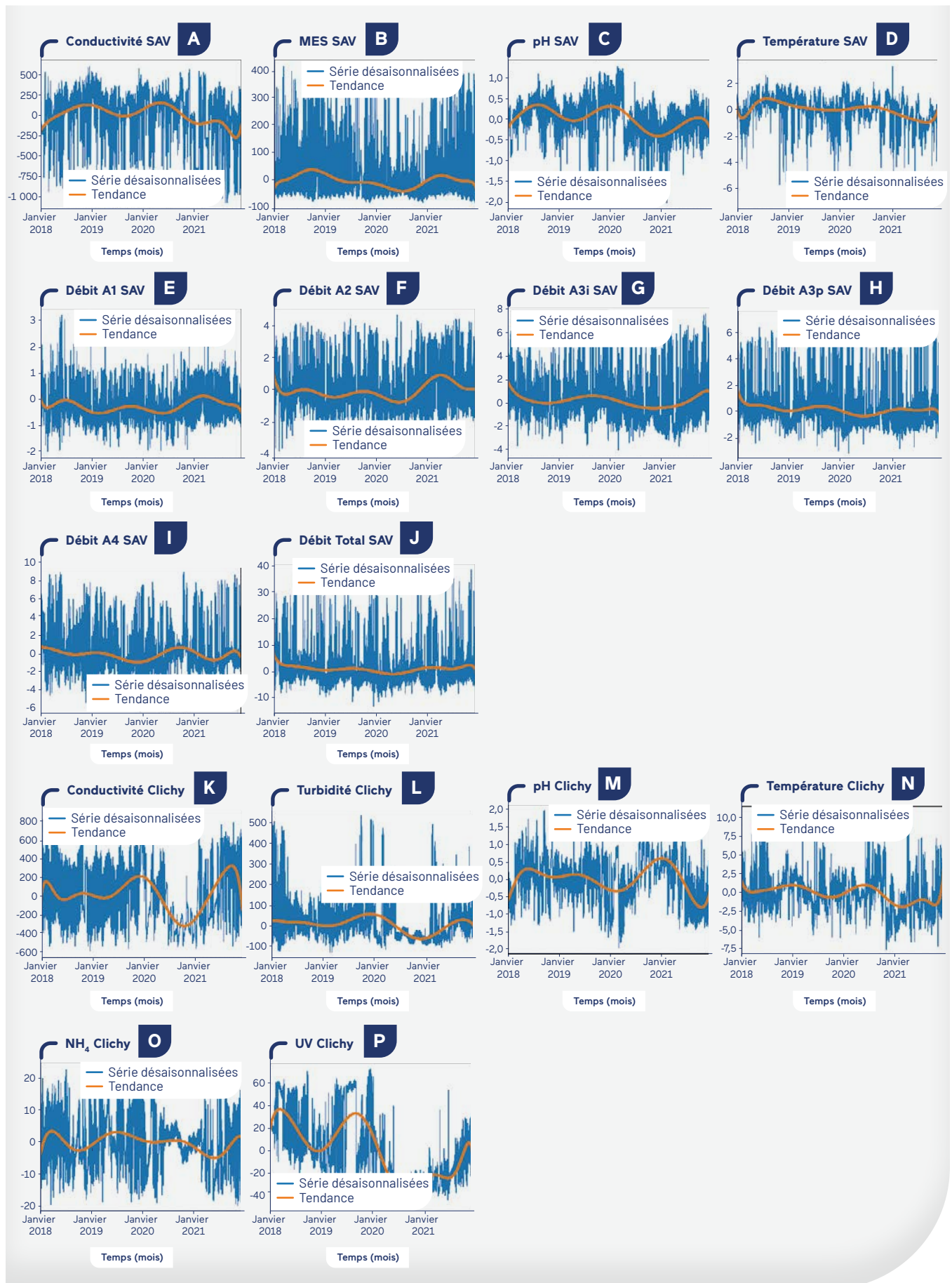
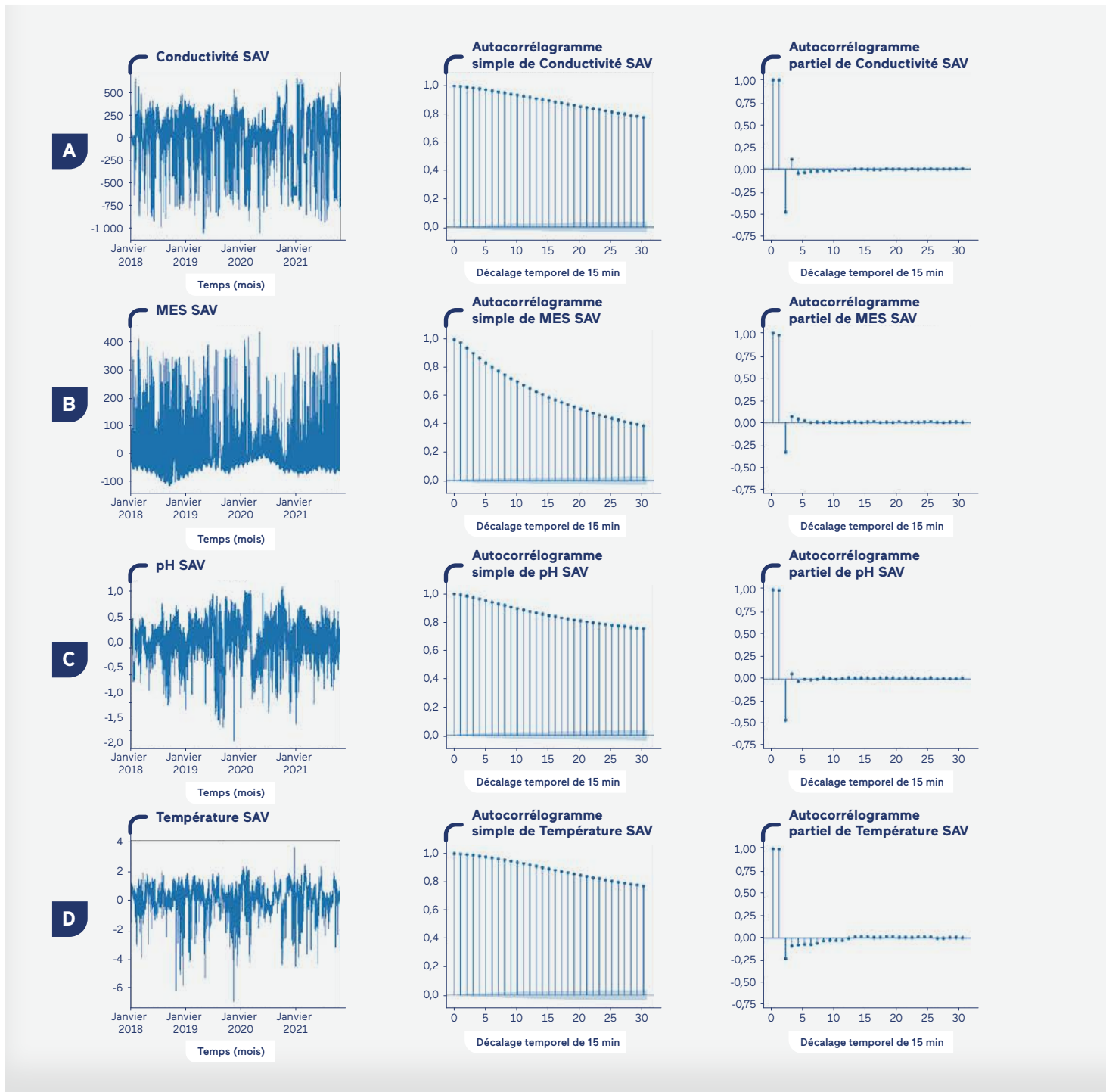


FIGURE 25

Séries résiduelles avec leurs autocorrélogrammes simples et partiels

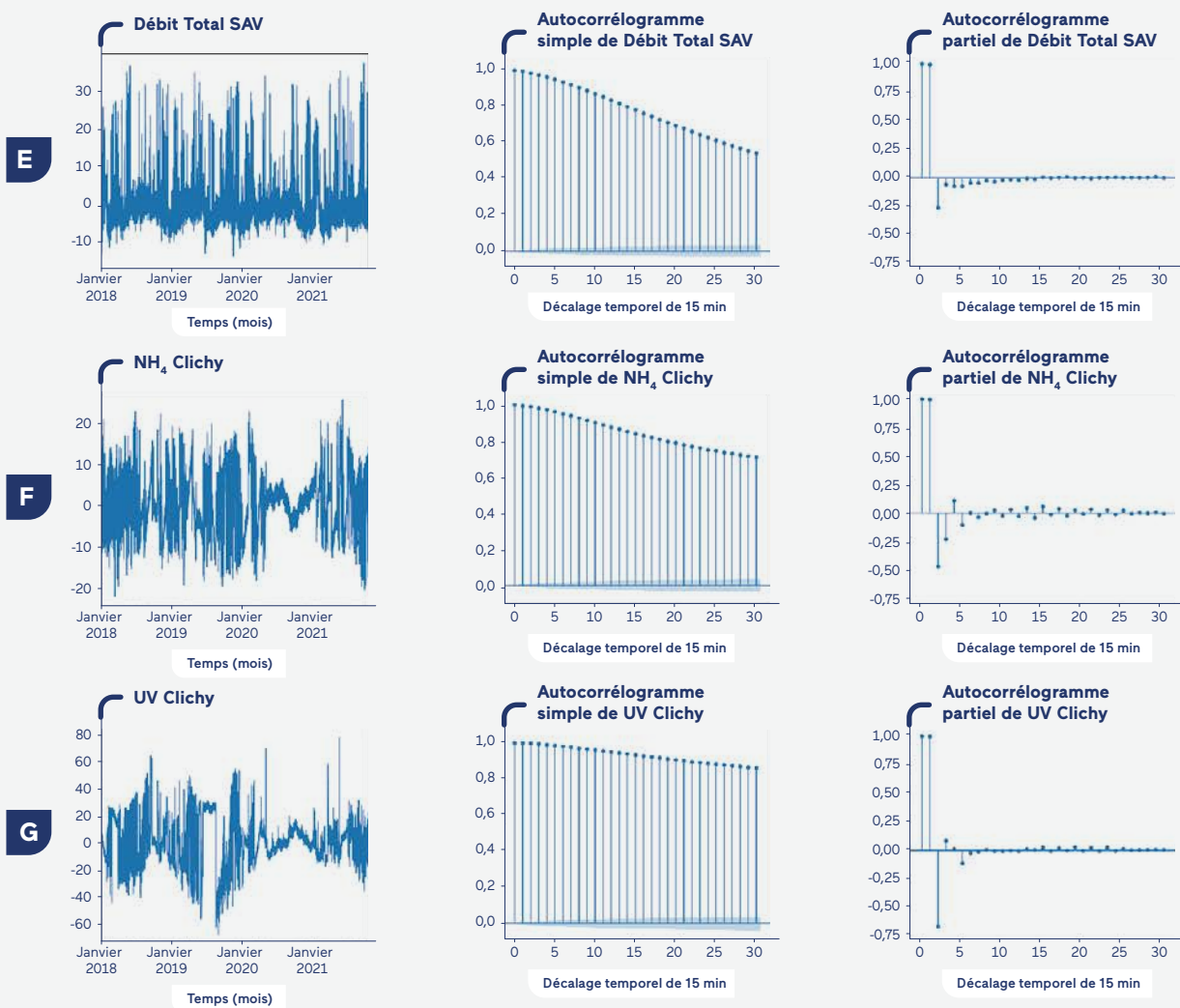


4.1. Stationnarité des séries résiduelles

Pour vérifier la stationnarité des séries résiduelles, nous utilisons le test de Dickey-Füller augmenté. Les 16 séries considérées sont stationnaires selon ce test statistique avec des p-values inférieures à 10^{-20} . Nous allons maintenant regarder leurs autocorrélations simples et partielles pour nous aider à choisir le type de modèle de séries temporelles à considérer pour la modélisation.

4.2. Analyse des autocorrélations simples et partielles des séries résiduelles

Les autocorrélogrammes simples et partiels peuvent nous aider à choisir le type de modélisation statistique (autorégressive et/ou moyenne-mobile) à adopter pour nos séries : plus les autocorrélations simples sont élevées, plus notre modèle est autorégressif ; plus les autocorrélations partielles sont élevées, plus il est moyenne-mobile.



La **FIGURE 25** présente un échantillon des données (7 séries sur les 16, mais les séries omises présentent les mêmes caractéristiques) avec, pour chacune d'elle, la série résiduelle et ses autocorrélogrammes simple et partiel.

Cette première analyse, série par série, nous indique le caractère très autorégressif de chacune d'entre elles et un petit effet moyenne-mobile, ce qui oriente vers une modéli-

sation ARMA (p,q) pour chacune avec $p > q$ (et $q=1$ ou 2), où p est l'ordre de l'autorégressif et q celui de la moyenne-mobile. Cependant, la structure de dépendance entre les variables dans une telle modélisation n'est pas prise en compte. Il nous faut donc étudier les corrélations entre elles, mais aussi en considérant des décalages temporels entre celles de Seine aval et de Clichy relative au temps de transport.

4.3. Analyse des corrélations simples et avec décalage

En regardant cette matrice de corrélations, on voit que les débits sont corrélés entre eux, que la conductivité, les matières en suspension, la température et la concentration en ammonium sont corrélées avec les débits et que les mesures de Seine aval et de Clichy des mêmes paramètres sont corrélés. Ceci conforte la modélisation vectorielle des données, et non série par série indépendamment, pour tenir compte de la structure de dépendance entre les séries. Pour affiner l'analyse, nous allons regarder ce qu'il en est des mêmes corrélations, mais en considérant un décalage temporel, pour établir la puissance de prédiction des données de Clichy (prélevées en amont du réseau) sur celles de Seine aval.

Pour ce faire, nous calculons les corrélations suivantes

$$\rho_{i,j}(h) = \text{Corr}(\epsilon_t^i; \epsilon_{t-h}^j), \quad h \in \{0, \dots, 60\}, \quad \text{Équation 4}$$

où ϵ_t^i désigne la donnée i de Seine aval (conductivité, matières en suspension, température ou pH) mesurée à l'instant t et ϵ_{t-h}^j la donnée j de Clichy (conductivité, turbidité, température, pH, ammonium ou ultraviolets) mesurée à l'instant $t-h$. Nous gardons uniquement les couples dont ces corrélations sont supérieures à 10 % et nous obtenons les résultats présentés sur la **FIGURE 26**.

Les quatre couples les plus corrélés sont donc la conductivité de Seine aval avec celle de Clichy, la température et la concentration en ammonium à Clichy, ainsi que le couple des températures pour des décalages entre 10 et 20 pas de temps de 15 min, soit entre 2h30 et 5 h. L'utilisation des données de qualité de l'eau à Clichy dans un modèle linéaire statistique avec décalage temporel pour la modélisation de la qualité de l'eau arrivant à Seine aval devrait donc améliorer leurs prédictions.

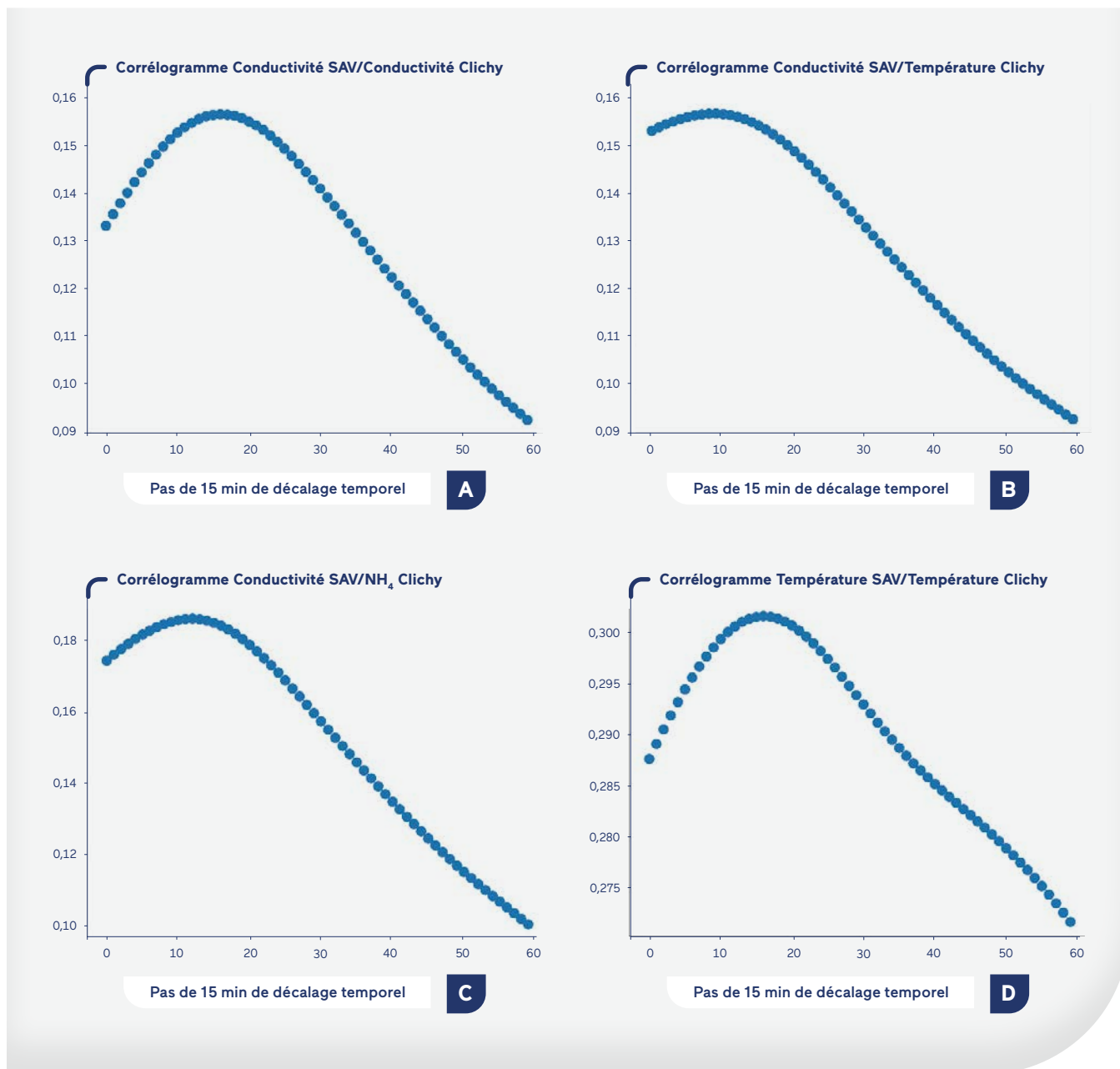
TABLEAU 9

Matrice de corrélation entre les séries résiduelles

	Conduc SAV	MES SAV	pH SAV	Temp SAV	Débit A1 SAV	Débit A2 SAV	Débit A3i SAV	Débit A3p SAV	Débit A4 SAV	Débit Total SAV	Conduc Clichy	Turbi Clichy	pH Clichy	Temp Clichy	NH ₄ ⁺ Clichy
MES SAV	-0.074														
pH SAV	0.049	0.011													
Temp SAV	0.355	0.027	-0.092												
Débit A1 SAV	-0.309	0.180	0.040	-0.217											
Débit A2 SAV	-0.326	0.210	0.075	-0.303	0.698										
Débit A3i SAV	-0.334	0.160	0.091	-0.388	0.522	0.605									
Débit A3p SAV	-0.468	0.160	0.071	-0.384	0.508	0.604	0.616								
Débit A4 SAV	-0.382	0.132	0.096	-0.372	0.451	0.500	0.542	0.616							
Débit Total SAV	-0.466	0.204	0.082	-0.436	0.683	0.780	0.794	0.838	0.814						
Conduc Clichy	0.134	-0.037	-0.050	0.057	-0.094	-0.131	-0.164	-0.131	-0.162	-0.186					
Turbi Clichy	0.050	-0.008	0.009	0.009	0.009	0.011	0.034	0.019	0.049	0.028	0.277				
pH Clichy	0.025	0.025	-0.032	0.019	-0.106	-0.049	-0.029	-0.076	-0.070	-0.073	-0.295	-0.133			
Temp Clichy	0.162	0.008	0.034	0.288	-0.057	-0.092	-0.109	-0.114	-0.125	-0.131	-0.001	-0.025	0.009		
NH₄⁺ Clichy	0.174	-0.056	0.087	0.077	-0.129	-0.174	-0.165	-0.157	-0.108	-0.183	0.252	0.271	-0.076	0.119	
UV Clichy	0.067	-0.011	0.047	0.056	-0.033	-0.017	-0.093	-0.014	-0.037	-0.063	0.165	0.162	-0.072	-0.110	0.162

FIGURE 26

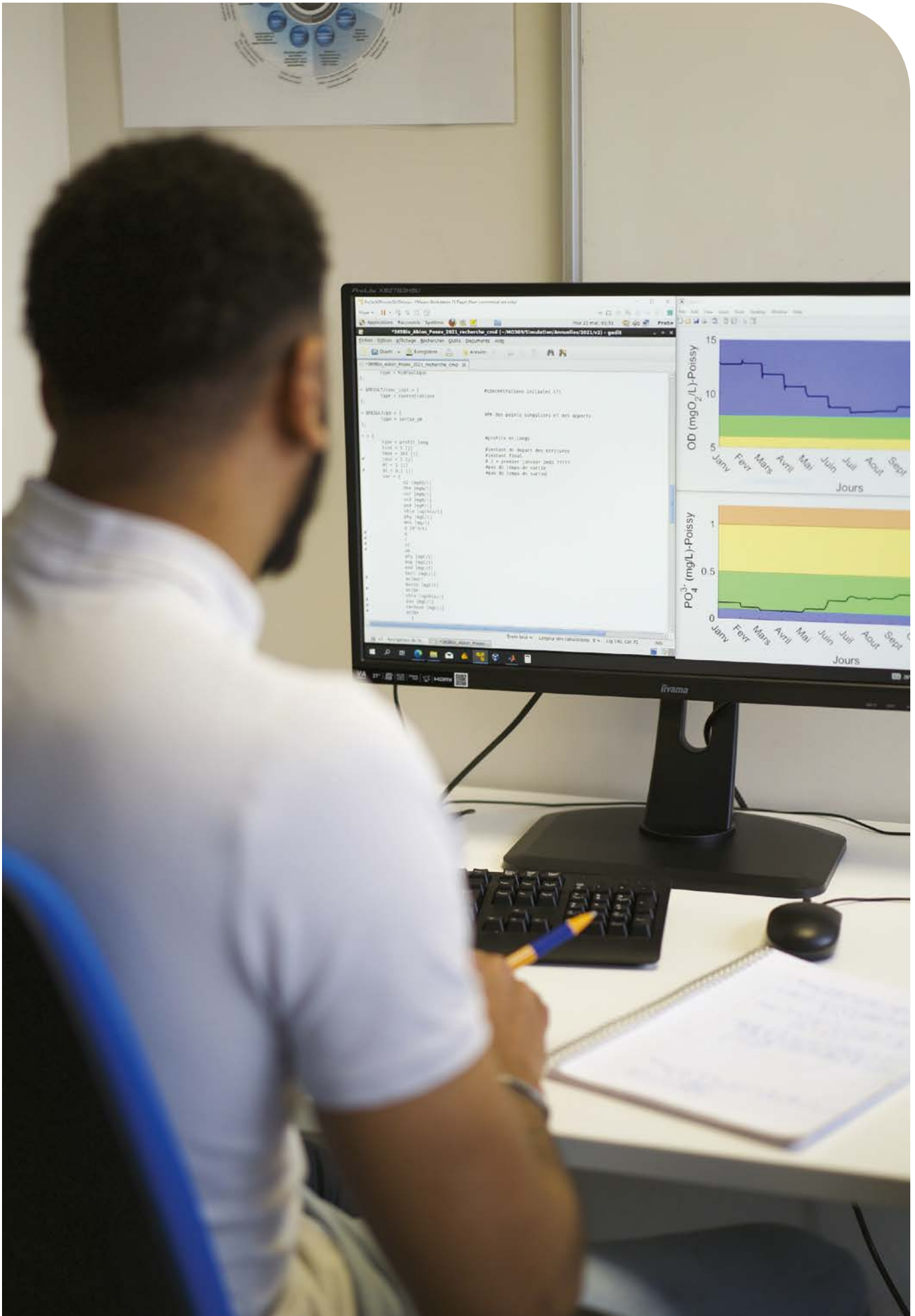
Corrélations décalées entre les données de Seine aval et de Clichy : entre les conductivités (A), entre la conductivité à Seine aval et la température à Clichy (B), entre la conductivité à Seine aval et la concentration en ammonium à Clichy (C), entre les températures (D)



○ Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé statistiquement des séries temporelles de débit des émissaires, et de qualités des eaux usées à l'entrée de l'usine Seine aval et de la station de mesure de Clichy (en amont sur le réseau) en vue de construire un modèle stochastique de prédiction de la qualité d'eau alimentant l'usine Seine aval. Après avoir retiré les saisonnalités (modélisées par des polynômes trigonométriques) et les tendances (modélisées par des polynômes temporels), la structure de corrélation des séries résiduelles montre des autocorrélations séries par séries, ainsi que des corrélations croisées entre les séries de chaque usine, mais aussi des corrélations avec décalage temporel entre les données de Clichy et celles de Seine aval. Cette étude oriente donc la modélisation vers des modèles vectoriels autorégressifs où les séries dépendent linéairement de leur passé et de ceux des autres séries. Une composante moyenne-mobile pourrait être ajoutée si cela est nécessaire pour obtenir des modèles de type VARMA. Une analyse plus fine de la structure de dépendance entre les données, notamment non linéaire, devra être menée pour savoir si des modèles plus complexes (de type GARCH ou leurs extensions) sont plus pertinents et améliorent la modélisation. Des données de pluviométrie pourront être ajoutées pour obtenir un modèle avec deux régimes (temps sec et temps de pluie). Enfin, il faudra estimer et prédire en ligne ces modèles pour construire un outil d'aide à la décision pour les exploitants de l'usine d'épuration de Seine aval.

- LÜTKEPOHL H. (2005). New Introduction to Multiple Time Series Analysis, Springer.
- REINSEL G.C. (1993). Elements of Multivariate Time Series Analysis, Springer Series in Statistics.
- ZHANG Z. (2018). Multivariate Time Series Analysis in Climate and Environmental Research, Springer.



Liste des figures

- **120** ——— **FIGURE 1** : Structure de modèle hybride (boîte grise) combinant un modèle de ML basé sur les données (boîte noire) et un modèle mécaniste basé sur la connaissance du système bio-physico-chimique (boîte blanche)
- **127** ——— **FIGURE 2** : Résultats de la calibration du modèle de qualité des eaux en sortie de DAM. Résultats de calibration de la concentration en sortie de DAM sur une période de 30 jours en décembre 2019 : en DCO totale (A), DCO soluble (B) et $N-NO_3$ (C). Concentration moyenne journalière prédite par le modèle en fonction de la concentration observée (D)
- **128** ——— **FIGURE 3** : Résultats de validation de la concentration en $N-NO_3$ en sortie de DAM (A). Diagramme de parité présentant les concentrations prédites en $N-NO_3$ en fonction des concentrations observées (B). Résultats de validation de la concentration en DCO totale (C) et (D) et DCO soluble (E) et (F)
- **129** ——— **FIGURE 4** : Résultats de l'entraînement (A) et du test (C) du modèle hybride de la concentration en $N-NO_3$ en sortie de DAM. Concentrations prédites par le modèle mécaniste et hybride en fonction de la concentration observée (B) et (D)
- **137** ——— **FIGURE 5** : Schéma simplifié de la filière BAM de l'usine SAV
- **140** ——— **FIGURE 6** : Structure du modèle intégré
- **143** ——— **FIGURE 7** : Comparaison des concentrations mesurées et simulées dans l'effluent pour : l'oxygène dissous (A), la DCO (B), les nitrates et nitrites (C), l'ammonium (D), le phosphore (E), et dans le réacteur membranaire pour les MES (F)
- **144** ——— **FIGURE 8** : Données observées et simulées pour la PTM (A) journalier et (B) du 08/11/2018 au 03/02/2019
- **145** ——— **FIGURE 9** : Comparaison des données simulées et mesurées pour l'énergie spécifique (A) et relation entre le débit de charge et la consommation d'énergie spécifique (B)
- **152** ——— **FIGURE 10** : Représentation des principales voies de production de N_2O . La couleur des flèches indique le microorganisme impliqué : bactéries nitritantes ou AOB (bleu), bactéries nitrifiantes ou NOB (violet), bactéries dénitrifiantes hétérotrophes (orange).
- **153** ——— **FIGURE 11** : Schéma simplifié d'un biofiltre nitrifiant représentant les principaux mécanismes microbiens et physiques considérés dans le modèle
- **156** ——— **FIGURE 12** : Comparaison des résultats de simulation numérique avec les données expérimentales pour les concentrations de nitrate et d'ammonium dans l'effluent (moyenne sur 24 heures) (A) et le facteur d'émission en périodes estivale (B) et hivernale (moyenne sur 10 min) (C)
- **157** ——— **FIGURE 13** : Résultats expérimentaux et de simulation des tests d'aération : évolution du flux d'ammonium éliminé (A), de la concentration en oxygène dissous dans l'effluent (B) et du facteur d'émission du N_2O (C) avec la charge d'air appliquée (moyenne sur 10 min); évolution de la concentration en nitrite de l'effluent sur la durée de l'expérience (D)
- **159** ——— **FIGURE 14** : Évolution de la charge d'ammonium traitée (A) et du facteur d'émission du N_2O (B) en fonction de charge ammoniacale appliquée (moyenne journalière des données prédites par le modèle). Sur la figure B, les données n'ont été représentées que selon deux niveaux de température de l'eau pour faciliter leur visualisation.
- **159** ——— **FIGURE 15** : Comparaison du facteur d'émission journalier prédit par le modèle de biofiltration avec celui du modèle statistique

- **166** — **FIGURE 16** : Représentation visuelle d'un réseau LSTM 24-24^{ème}
- **167** — **FIGURE 17** : Représentation du processus de traitement des données pour la méthode d'évaluation de la qualité des données développée autour du modèle LSTM auto-calibré
- **169** — **FIGURE 18** : Exemple de graphiques d'optimisation « Grid Search » comparant plusieurs modèles LSTM de différentes dispositions et tailles, réalisés à l'aide d'un jeu de données sur le nitrate en pré-dénitrification fourni par le SIAAP
- **170** — **FIGURE 19** : Exemple de données de nitrate traitées par le modèle LSTM généré, sélectionnées au préalable par une recherche exhaustive par « Grid Search »
- **176** — **FIGURE 20** : Plan des 5 émissaires arrivant à Seine aval
- **177** — **FIGURE 21** : Données brutes vs validées de l'usine Seine aval : conductivité (A), matières en suspension (B), pH (C), température (D)
- **178** — **FIGURE 22** : Données brutes vs validées de la station de mesure de Clichy : conductivité (A), turbidité (B), pH (C), température (D), concentration en ammonium (E) et rayonnement ultraviolet (F)
- **180** — **FIGURE 23** : Saisonnalités estimées sur les séries validées
- **181** — **FIGURE 24** : Tendances estimées sur les séries validées
- **182-183** — **FIGURE 25** : Séries résiduelles avec leurs autocorrélogrammes simples et partiels
- **185** — **FIGURE 26** : Corrélations décalées entre les données de Seine aval et de Clichy : entre les conductivités (A), entre la conductivité à Seine aval et la température à Clichy (B), entre la conductivité à Seine aval et la concentration en ammonium à Clichy (C), entre les températures (D)

Liste des tableaux

- **124** — **TABLEAU 1** : Nombre de données brutes et qualifiées par paramètre en entrée et en sortie de dénitrification amont pour les phases de calibration et de validation
- **125** — **TABLEAU 2** : Valeurs retenues après optimisation des paramètres du modèle
- **126** — **TABLEAU 3** : Résultats des scores statistiques pour les périodes de calibration (26.11.2019 – 15.03.2020) et validation (01.07.2020 – 30.09.2020) pour les variables simulées en sortie de DAM
- **129** — **TABLEAU 4** : Résultats de scores statistiques du modèle hybride pour les périodes de calibration (01.12 – 31.12.2019) et validation (01.03 – 15.03.2020) pour les variables simulées en sortie de DAM
- **137** — **TABLEAU 5** : Conception et spécificités de l'unité membranaire
- **138** — **TABLEAU 6** : Caractéristiques des eaux brutes, décantées, entrée du BAM, et sortie eau traitée
- **139** — **TABLEAU 7** : Caractéristiques des boues et paramètres opératoires durant la phase d'étude
- **155** — **TABLEAU 8** : Valeurs des paramètres avant et après ajustement
- **184** — **TABLEAU 9** : Matrice de corrélation entre les séries résiduelles



3

INTÉGRITÉ DES SYSTÈMES DE TRANSPORT ET DE TRAITEMENT

192 — INTRODUCTION

194 — CHAPITRE 1
Gestion d'un parc membranaire industriel

208 — CHAPITRE 2
Dégradation des bétons en assainissement

220 — CHAPITRE 3
Dégradation des métaux en assainissement

INTRODUCTION



Marcos Oliveira

SIAAP - Direction Innovation



Christel Causserand

Université Toulouse III - Paul Sabatier
LGC

L'**AXE 3** a pour objectif principal de comprendre et quantifier les processus biologiques et physico-chimiques impliqués dans le vieillissement des ouvrages de transport, de stockage et de traitement des eaux usées et des boues urbaines. Mieux comprendre les processus de dégradation des matériaux utilisés en lien avec les conditions d'exploitation est essentiel pour optimiser la durée de vie des ouvrages et anticiper plus finement leur renouvellement.

Trois cibles ont ainsi été définies: (**CHAPITRE 1**) les membranes au sein des bioréacteurs à membranes, (**CHAPITRE 2**) les matières cimentaires présentes dans les réseaux d'assainissement et dans les bassins de traitement de l'azote et (**CHAPITRE 3**) les métaux servant de glissière à des batardeaux au sein des unités de nitrification.

Pour ce faire, les études suivent des méthodologies très similaires. Tout d'abord des protocoles de vieillissement accéléré sont développés en laboratoire. Ceux-ci permettent de soumettre des échantillons de membranes, métaux ou bétons à des environnements identiques à ceux

auxquels ils sont exposés sur site tout en ayant un meilleur contrôle des conditions d'exposition et en laissant la possibilité d'accélérer les processus. Cette accélération est rendue possible par un choix judicieux des temps de contact ou des conditions physico-chimiques. Il est ainsi possible d'effectuer une étude paramétrique (composition du milieu, pH, température...) qui apporte de nombreuses informations sur les mécanismes de dégradation des matériaux. Un deuxième niveau d'étude est alors mis en œuvre, il s'agit d'exposer des échantillons aux milieux réels sur site grâce à l'immersion d'éprouvettes (bétons et métaux) ou la connexion de pilotes (membranes) au sein des installations du SIAAP. La dynamique des systèmes (hydrodynamique, variabilité du milieu) est ainsi prise en compte sur les cinétiques de dégradation. Enfin des échantillons réels pourront être prélevés sur site afin d'évaluer, grâce à des autopsies, la cohérence entre le niveau de dégradation atteint en conditions réelles et celui observé aux échelles laboratoire et pilotes-éprouvettes immergées *in situ*. L'ensemble des informations acquises permettra alors de comprendre les liens entre les processus de dégradation et les conditions d'exploitation appliquées.



En termes de retombées opérationnelles, les recherches menées sur les mécanismes de dégradation des matériaux permettront la détermination d'indicateurs de vieillissement pour : 1) diagnostiquer l'intégrité des systèmes et 2) estimer la durée de vie des matériaux. Ces indicateurs pourront être déployés pour optimiser les conditions d'exploitation ou guider le choix des exploitants vers des matériaux adaptés aux

conditions d'exposition. L'objectif visé ici est d'améliorer les pratiques opérationnelles en termes de construction et de réhabilitation d'ouvrages et de définition des conditions d'exploitation afin d'augmenter la durée de vie des ouvrages de transport et de traitement en assainissement et ainsi offrir une gestion patrimoniale optimisée.

CHAPITRE 1

Gestion d'un parc membranaire industriel

Marcos Oliveira¹, Capucine Blin², Yannick Fayolle³, Christel Causserand², Vincent Rocher¹

¹ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France - *marcos.oliveira@siaap.fr

² Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

³ Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, Antony, France

RÉSUMÉ

Le vieillissement des membranes utilisées dans les bioréacteurs à membranes (BAM) qui traitent des eaux usées entraîne la perte de productivité et le remplacement des fibres. A l'heure actuelle, les exploitants ne disposent pas d'outil leur permettant de déterminer l'état des membranes en opération. Avec le vieillissement accéléré en laboratoire, les données des BAM du SIAAP et des prélèvements de fibres entre 2016 et 2022, l'objectif de ce travail est de définir un protocole de diagnostic de l'état de membranes en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Cette approche permet de limiter et estimer le vieillissement des membranes selon les conditions d'exploitation. Des différences entre l'évolution de la perméabilité et la taille des pores ont été observées entre le vieillissement accéléré par simple trempage chimique en laboratoire et le vieillissement à l'échelle industrielle. Ces résultats témoignent des limites des protocoles de vieillissement accéléré en laboratoire actuels. A l'échelle industrielle, les résultats des données d'exploitation ont montré une diminution annuelle d'environ 6,3 % de perméabilité en boue par an sur l'ensemble des cuves membranaires analysées. Si cette perméabilité dépasse le seuil critique d'exploitation, le procédé devient inexploitable et les membranes doivent être remplacées. A partir du taux de diminution de perméabilité, la durée de vie des membranes peut être estimée à environ 11 ans. Cette diminution de perméabilité a montré une corrélation significative avec la masse de matières en suspension (MES) filtrée par les membranes. Cette stratégie pourra être déployée à d'autres BAM afin de valider une approche globale de détermination de durée de vie de membranes basée sur les conditions d'exploitation spécifiques de chaque procédé.

○ Introduction

Le bioréacteur à membranes (BAM) est une technologie en pleine croissance pour le traitement des eaux usées, notamment dans un contexte de réglementations de plus en plus exigeantes vis-à-vis de la qualité des effluents, de croissance de la demande de réutilisation des eaux et de tension du marché foncier urbain. Les freins au déploiement de ce procédé sont : 1) les coûts d'investissement en dollars US (USD), qui, pour les BAM de grande taille (>10 000 m³/j) en Chine correspondent à environ 600 USD/(m³/j) contre 380 USD/(m³/j) pour des installations urbaines classiques par boues activées en 2015; 2) les coûts d'exploitation de ces BAM entre 0,11 et 0,18 USD/m³ alors que pour les installations classiques le coût moyen est de 0,11 USD/m³.

Ces coûts d'exploitation sont fortement liés aux stratégies de contrôle du colmatage des membranes fibres creuses, telles que l'aération, les rétrolavages et les nettoyages chimiques. De plus ces étapes et leurs conditions de mise en œuvre impactent les propriétés membranaires au fil du temps, provoquant le phénomène de vieillissement responsable de perte de productivité et du remplacement des membranes. Le coût de remplacement des modules membranaires est estimé entre 0,015 et 0,045 USD/m³ en plus des coûts d'exploitation.

A l'heure actuelle, les exploitants ne disposent pas d'outil de détermination de l'état des membranes en opération. Des méthodes de vieillissement accéléré en laboratoire permettent d'étudier le vieillissement, cependant la représentativité des résultats obtenus par rapport au vieillissement en conditions réelles reste à confirmer. Parmi les études à pleine échelle, Fenu *et al.* (2012) ont observé que la projection de la diminution de perméabilité permettait d'estimer la durée de vie des membranes. De plus, Cote *et al.* (2012) ont montré que la cause principale du remplacement des membranes était la diminution de perméabilité et la nécessité d'augmenter la fréquence des lavages chimiques avec 15 ans de données collectées sur les BAM.

Ainsi, ce chapitre vise à : 1) mettre en évidence la représentativité des méthodes de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement réel des membranes en BAM et 2) proposer un protocole de diagnostic du vieillissement d'un parc membranaire basé sur le retour d'expérience du SIAAP.

1. Représentativité du vieillissement en BAM par la méthode accélérée en laboratoire

Les résultats d'évolution des propriétés membranaires soumises à un vieillissement accéléré à l'échelle laboratoire par simple trempage dans une solution de NaOCl sont comparés dans cette section aux propriétés des échantillons vieillis en BAM à pleine échelle. Ces résultats et leur exploitation ont été publiés dans « Separation and Purification Technology ».

1.1. Méthodologie de vieillissement et analytique mis en œuvre

1.1.1. Vieillissement chimique accéléré en laboratoire

Les membranes Zeeweed® 500D utilisées en BAM sur les usines du SIAAP ont été choisies dans cette étude. Ce sont des membranes composées de polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme polymère principal additionné d'agents hydrophilisants. Par ailleurs, leur structure est renforcée par un tissage sous la peau externe filtrante. Enfin, leur diamètre de pore nominal est estimé à 40 nm.

Ces membranes sont vieilles en laboratoire par une méthode traditionnelle de trempage dans des bains de réactif. L'hypochlorite de sodium est le réactif utilisé dans ces essais en conditions contrôlées similaires à celles appliquées sur site industriel (concentration de 1 000 ppm, pH de 9,0 et température de 21°C) pendant des durées d'exposition différentes afin d'atteindre une dose d'exposition (définie comme le produit de la concentration en hypochlorite de sodium par le temps d'exposition et exprimée en ppm.h) équivalente aux doses appliquées lors des nettoyages des modules membranaires sur les installations industrielles. Des prélèvements de fibres sont réalisés dans les bains à intervalles réguliers pour analyse à différentes doses d'exposition.

Bioréacteur à membranes

Ultrafiltration

Traitement des eaux usées

Vieillissement

MOTS CLÉS

1.1.2. Vieillessement à pleine échelle sur le BAM de Seine Morée (SEM)

Le BAM a été mis en route en 2014 avec une capacité de traitement de 50 000 m³/j d'eaux usées (300 000 équivalents-habitants). Entre 2014 et 2021, ce BAM a été exploité à environ 30 % de sa capacité dû à la non-disponibilité d'une unité de valorisation des boues. Ce BAM suit le procédé Ultrafor® (Suez Water Technologies, France) composé de trois bassins biologiques (volume total de 39 500 m³) et de huit cuves membranaires de 300 m³ chacune (nommées SEM-UF1 à SEM-UF8 dans la suite du document). La surface filtrante représente 13 250 m² par cuve.

Les membranes fonctionnent avec une aération séquencée à des intervalles de 10 s. Les cycles de filtration/rétrolavage ont une durée respective de 15 min et 30 s et la liqueur mixte est recirculée vers le bassin biologique. La durée de filtration journalière de chaque cuve a été de $5,4 \pm 1,9$ h pendant la période de l'étude dû au fonctionnement en capacité réduite.

Concernant les nettoyages chimiques, des rétrolavages chimiques et des nettoyages intensifs (NEI) sont réalisés. Les rétrolavages chimiques sont mis en œuvre une fois par semaine à l'hypochlorite de sodium (concentration de 200 ppm en NaOCl) et toutes les 2 semaines à l'acide citrique (concentration de 1000 ppm en C₆H₈O₇). La dose d'exposition annuelle en chlore correspondant à ces cycles est estimée à 500 ppm.h. Les NEI sont réalisés une fois par an. Les membranes sont immergées dans une solution à 800 ppm de NaOCl, suivi d'une immersion dans l'acide citrique à un pH inférieur à 3,0. Chaque trempage a une durée de 20 h avec des cycles d'aération toutes les heures pour assurer l'homogénéisation et le decolmatage des membranes. La dose d'exposition en chlore théorique est estimée à 16 000 ppm.h par nettoyage intensif.

Pour cette étude, des prélèvements ont été réalisés toujours sur une même cuve (SEM-UF3) entre 2016 et 2021, avant chaque nettoyage intensif. Pour chacun des prélèvements, quatre à cinq morceaux de fibre sont découpés au niveau des empotages des modules. Les échantillons sont nettoyés au laboratoire selon le protocole de nettoyage intensif et stockés dans une solution à 1 g/L de bisulfite de sodium jusqu'à l'analyse.

1.1.3. Méthodes de caractérisation des membranes

Les échantillons de membrane prélevés ont été caractérisés en laboratoire afin d'analyser leurs propriétés mécaniques, leurs propriétés de filtration, leur chimie de surface, leur aspect morphologique et leur porométrie.

Concernant les propriétés mécaniques, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés afin de déterminer la contrainte à la rupture avec l'appareil Instron 3340 series.

En terme de propriété de filtration, la perméabilité intrinsèque a été déterminée par filtration frontale d'eau pure à différents débits de filtration et application de la loi de Darcy. La perméabilité des échantillons prélevés a été normalisée par la perméabilité d'une membrane Zeeweed® neuve ($Lp_0/\mu 20$) et ces résultats sont présentés selon Lp/Lp_0 .

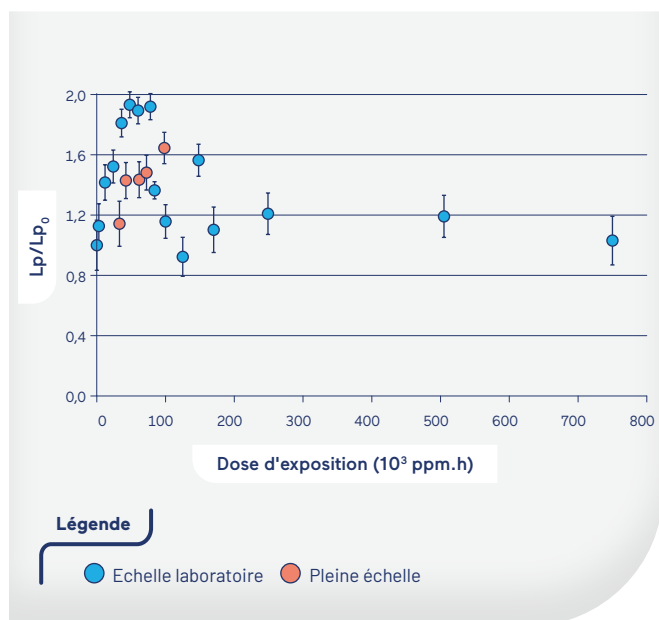
Pour le suivi de la chimie et de la morphologie de surface, les échantillons ont été découpés puis séchés pendant 48 h à 40 °C. Les groupements chimiques présents sur la surface membranaire ont été analysés par FTIR-ATR (infrarouge à transformée de Fourier-Réflexance Totale Atténuée) avec le spectromètre Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Etats-Unis). Les bandes caractéristiques du PVDF (800 - 1403 cm⁻¹) et la région caractéristique des agents hydrophiles (1 550 - 1 770 cm⁻¹) ont été suivies. En particulier la teneur en agent hydrophile a été quantifiée par le rapport entre l'intensité de la bande à 1 674 cm⁻¹, caractéristique de la polyvinyle pyrrolidone (PVP) et celle à 1 403 cm⁻¹, correspondant à une liaison C-F de la PVDF supposée stable dans les conditions de vieillissement choisies. Dans cette étude, la teneur en agent hydrophile est exprimée en pourcentage de ce ratio par rapport au ratio de la membrane neuve.

Le microscope électronique à balayage (MEB) TM3030 (Hitachi, Japon) a été utilisé pour les observations morphologiques de surface sur des échantillons métallisés au préalable avec une couche d'or.

Enfin, la porométrie par désorption gazeuse a été mise en œuvre avec un appareil Belsorp (Microtrac MRN, Allemagne) afin de suivre l'évolution de la distribution de tailles des pores.

FIGURE 1

Évolution de la perméabilité intrinsèque (rapport L_p/L_{p0}) lors du vieillissement en laboratoire et sur site



1.2. Résultats

1.2.1. Évolution des propriétés comportementales des membranes vieilles à l'échelle laboratoire et à pleine échelle

Des essais de traction ont été réalisés sur les membranes vieilles en laboratoire et à grande échelle. À partir de ces essais, la contrainte et l'allongement à la rupture et le module de Young ont été déterminés.

À l'échelle du laboratoire, le trempage dans l'hypochlorite de sodium n'a pas entraîné de changements statistiquement significatifs sur la contrainte à la rupture des membranes ZeeWeed® (test de Kruskal, $p = 0,468$). Cette stabilité a également été observée sur le pourcentage d'allongement à la rupture et le module de Young (données non présentées).

En ce qui concerne les membranes vieilles à pleine échelle, la contrainte à la rupture a montré une baisse de 45 % sur la durée de l'étude (~ 100 000 ppm.h).

La perméabilité membranaire intrinsèque est présentée sur la FIGURE 1 en fonction de la dose $C \times t$ sous la forme d'un rapport entre les valeurs obtenues sur membrane vieillie et sur membrane vierge (L_p/L_{p0}).

Pour le vieillissement à l'échelle du laboratoire, ces résultats peuvent être divisés en trois phases. Sur la première phase, correspondant à des membranes exposées à un $C \times t$ allant de 0 jusqu'à 78 000 ppm.h, la perméabilité croît jusqu'à atteindre 1,9 fois sa valeur initiale. La deuxième phase ($C \times t = 78 000 - 150 000$ ppm.h) correspond à une diminution de L_p/L_{p0} avec l'augmentation de $C \times t$. Dans la troisième phase, après 150 000 ppm.h, la perméabilité des membranes a atteint un plateau à une valeur comparable à celle d'une membrane vierge.

À pleine échelle, le rapport L_p/L_{p0} des membranes suit une tendance à la hausse avec la dose $C \times t$, bien que cette augmentation soit moindre par rapport aux échantillons vieillis à l'échelle laboratoire, sur la durée de l'étude.

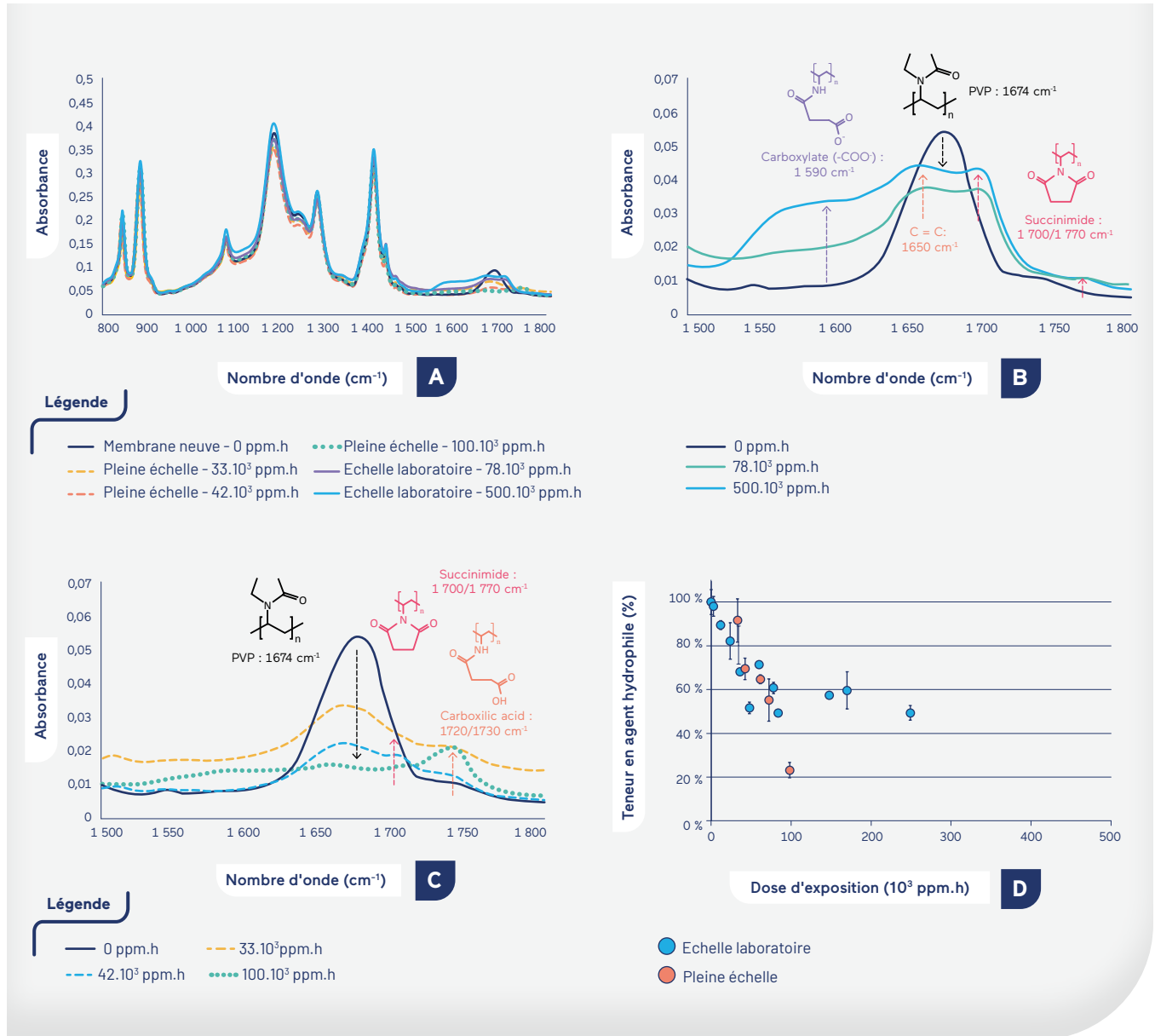
1.2.2. Effet du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques à l'échelle laboratoire et à pleine échelle

○ Dégradation de la PVP

Le PVDF est un polymère résistant au chlore. En revanche, la PVP utilisée comme agent hydrophile est généralement très réactive. Les spectres IR présentés sur la FIGURE 2A ont confirmé la stabilité de l'empreinte du PVDF (1 403, 1 277, 1 178, 1 072, 880 et 841 cm^{-1}). La bande à 1674 cm^{-1} est caractéristique de la présence de la PVP alors que ses produits de dégradation conduisent à l'apparition de bandes dans la zone 1 500 - 1 800 cm^{-1} . Celle-ci est agrandie sur les FIGURES 2B et 2C pour le vieillissement à l'échelle laboratoire et à pleine échelle, respectivement. La teneur en PVP des membranes vieilles par rapport aux membranes vierges en fonction de $C \times t$ est quant à elle présentée à la FIGURE 2D. Pour les deux échelles de vieillissement, une baisse de la teneur en PVP est observée. Celle-ci peut être associée à son élimination de la structure membranaire et/ou sa dégradation en d'autres sous-produits. Cependant, pour les échantillons à l'échelle laboratoire, la teneur en PVP se stabilise à 40 % de sa valeur initiale à partir de 78 000 ppm.h, alors qu'à pleine échelle, la diminution se poursuit jusqu'à 25 % pour les doses plus élevées (FIGURE 2D).

FIGURE 2

Spectres FTIR (600 – 1800 cm^{-1}) de membranes vieilles à l'échelle laboratoire et à pleine échelle (A). Agrandissement de la région caractéristique de la PVP et de ses produits de dégradation (1500 – 1800 cm^{-1}) pour les échantillons vieillis à l'échelle laboratoire (B) et à pleine échelle (C), ainsi que la teneur en PVP en fonction de la dose d'exposition pour les échantillons aux deux échelles (D)



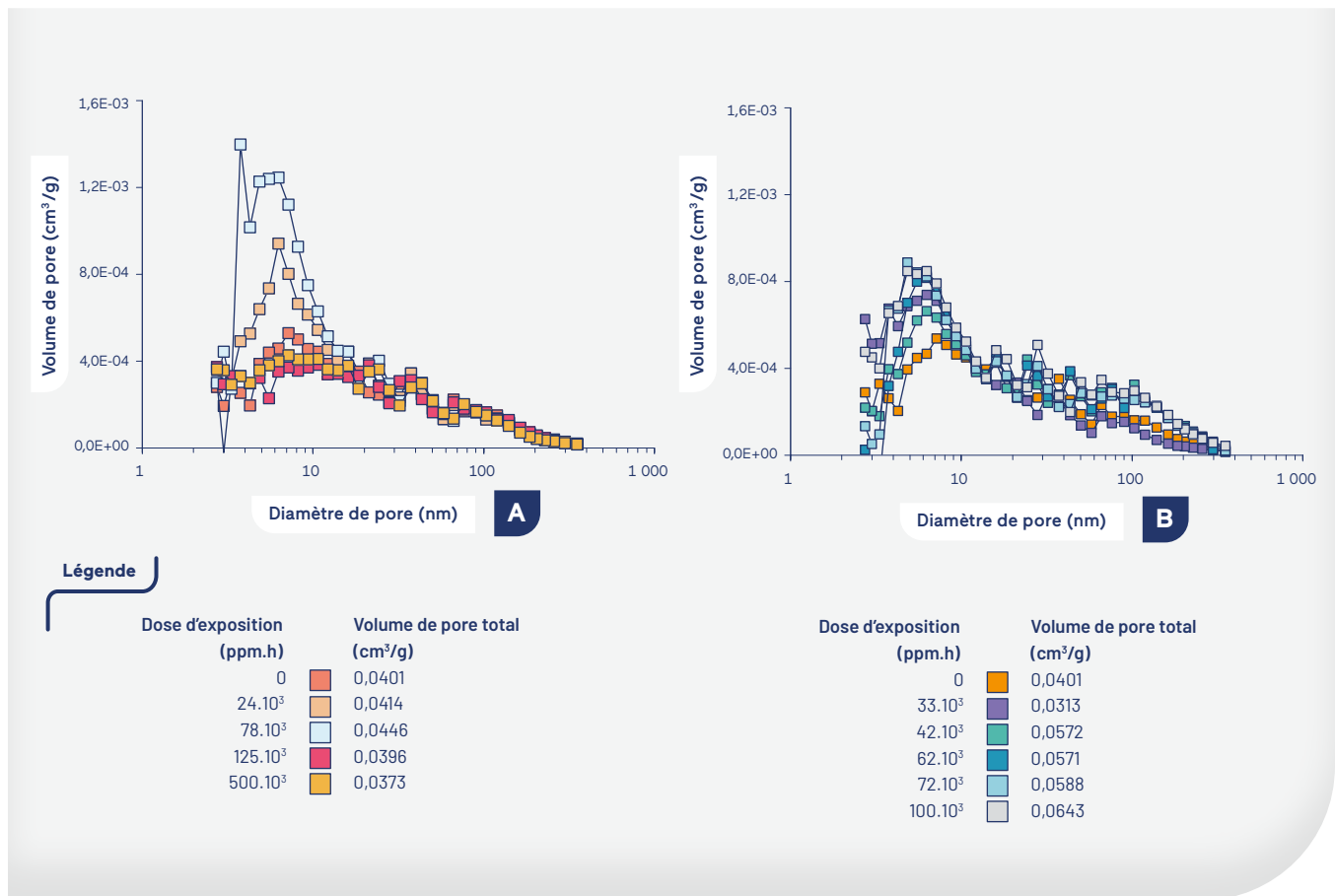
Propriétés morphologiques

L'évolution du volume des pores en fonction du diamètre des pores (d_p) est présentée sur la **FIGURE 3** pour les membranes vieilles à l'échelle laboratoire (**A**) et à pleine échelle (**B**). Concernant le volume poreux sur les échantillons du laboratoire (**FIGURE 3A**), une augmentation de la porosité est notée jusqu'à 78 000 ppm.h, suivie d'un effondrement de la structure pour les échantillons exposés à 125 000 et 500 000 ppm.h d'hypochlorite. De plus, ces changements

de volume poreux total semblent être gouvernés par une augmentation initiale suivie d'une diminution du nombre de pores de diamètre (d_p) < 20 nm (zone grise de la **FIGURE 3A**). Pour les membranes prélevées sur site (**FIGURE 3B**), la même tendance d'un nombre croissant de petits pores a été observée. De plus, à partir de 42 000 ppm.h, est détecté un nombre croissant de pores de diamètre d_p > 40 nm, ce qui n'a pas été observé à l'échelle du laboratoire.

FIGURE 3

Volume poreux et distribution de tailles de pores sur les échantillons vieillis en laboratoire (A) et à pleine échelle (B)



1.3. Discussion sur les différences observées aux deux échelles

1.3.1. Résistance mécanique

En ce qui concerne la résistance mécanique, les membranes vieilles par simple trempage dans des solutions d'hypochlorite n'ont pas connu l'affaiblissement observé sur les membranes en fonctionnement à pleine échelle. Ces résultats suggèrent que les conditions d'aération et de filtration dans le BAM peuvent fortement contribuer à une baisse de la contrainte à la rupture des membranes. Cependant, le mécanisme précis derrière ces changements n'a pas pu être étudié dans le cadre de cette étude et d'autres suivis sont nécessaires. Cet affaiblissement pourrait entraîner une rupture des fibres, ce qui dégraderait les performances en termes de sélectivité de la filtration. Néanmoins, les exploitants n'ont signalé aucune évolution de la qualité du perméat sur ces 7 années de fonctionnement malgré cette baisse de résistance mécanique des membranes.

1.3.2. Dégradation de la PVP

Les mécanismes de dégradation de la PVP entre le vieillissement à l'échelle du laboratoire et à pleine échelle sont également différents (FIGURES 2B et 2C, respectivement). À l'échelle du laboratoire, le seul effet de l'hypochlorite (pH 9,0) induit la production de carboxylate et de succinimide à partir des attaques chimiques sur les molécules de PVP. Ces produits de dégradation sont restés dans la structure membranaire. A pleine échelle (FIGURE 2C), la bande de la PVP (1 674 cm⁻¹) est fortement atténuée alors que les bandes associées aux sous-produits ne semblent pas augmenter avec la même amplitude, suggérant que la PVP est oxydée puis extraite de la structure membranaire. De plus, l'apparition d'un pic à 1 730 cm⁻¹ (acides carboxyliques) peut être attribué soit à un autre produit de dégradation de PVP, soit à un encrassement résiduel.

Plusieurs études ont comparé la dégradation de la PVP lorsqu'elle est soumise à différents protocoles de vieillissement. Par exemple, Robinson et Bérubé (2021) ont suivi la teneur

en agent hydrophile de membranes de filtration mises en contact avec NaOCl par trempage simple et lors de cycles de filtration à grande échelle dans les installations de potabilisation de l'eau et n'ont signalé aucune différence significative dans l'élimination de l'agent hydrophile. Cependant, l'impact des conditions de fonctionnement du BAM n'a pas été évalué dans de telles études de vieillissement. Les résultats présentés ici suggèrent que ces conditions de fonctionnement pourraient exacerber le délogement de l'agent hydrophile de la structure membranaire.

1.3.3. Perméabilité intrinsèque

Les changements de perméabilité des membranes vieilles à l'échelle laboratoire peuvent être principalement associés à : 1) des changements dans les caractéristiques physico-chimiques de surface, en particulier l'hydrophobicité et les charges électriques et 2) des modifications de la porosité. La première phase d'augmentation de la perméabilité entre 0 et 78 000 ppm.h (FIGURE 1) s'est avérée être liée significativement ($r = -0,951$, $p = 0,0003$, test de corrélation de Pearson) à la baisse de la teneur en PVP (FIGURE 2D).

En ce qui concerne le changement de porosité, une formation de petits pores ($d_p < 20$ nm) est observée sur la FIGURE 3A, augmentant la porosité globale de la membrane. Ceci doit être associé à un délogement partiel de la PVP, la partie oxydée en succinimide ($1700/1770$ cm^{-1}) et en carboxylate (1590 cm^{-1}) restant dans le matériau. Un délogement complet formerait des pores plus grands. Ces augmentations de perméabilité à la suite à l'oxydation et au délogement du PVP dans les membranes en PVDF/PVP sont en accord avec la littérature.

Après le seuil d'exposition de 78 000 ppm.h, la baisse de L_p/L_{p_0} n'est plus corrélée à la teneur en PVP. Il semble qu'après l'augmentation de la porosité, la structure de la membrane se soit effondrée ($C \times t > 78$ 000 ppm.h). D'après Gao et al. (2016), la dégradation de la PVP permet aux chaînes macromoléculaires de la PVDF de se réorganiser par réticulation.

Les fibres collectées dans le BAM ont présenté deux différences principales par rapport à l'échelle laboratoire : 1) dans la première phase la perméabilité a augmenté dans une moindre mesure 2) aucune baisse de L_p/L_{p_0} n'a été constatée pour des doses plus élevées dans la plage étudiée. L'absence d'une phase de baisse de perméabilité pourrait être liée aux rétrolavages cycliques qui sont connus pour

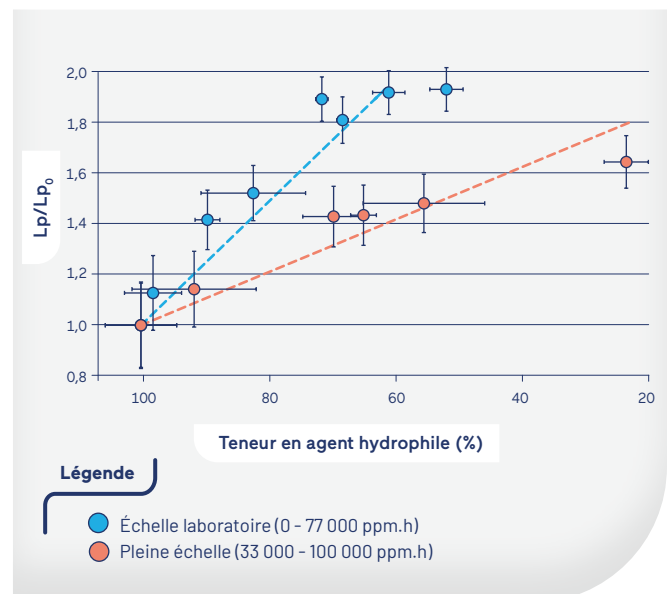
augmenter la taille des pores, contribuant à une augmentation de la perméabilité. De plus, une différence dans le processus de vieillissement de la PVP expliquée auparavant pourrait jouer un rôle, mettant en évidence l'importance de la teneur en agent hydrophile dans la préservation des propriétés de filtration des membranes.

Dans le même temps, les membranes fonctionnant à pleine échelle sur lesquelles la population de gros pores augmente peuvent être plus sensibles à long terme au colmatage résiduel (FIGURE 3B). En effet on peut s'attendre dans ce cas à un colmatage interne plus important par la matière organique apportant une résistance additionnelle à l'écoulement de l'eau.

De plus, il convient de noter qu'à pleine échelle, les espèces NaOCl réagissent non seulement avec les polymères membranaires mais également avec la matière organique. Ce qui peut induire une surestimation du $C \times t$ réellement en contact avec la surface de la membrane. Pour mettre cela en évidence, la relation entre la teneur en PVP et L_p/L_{p_0} est tracée sur la FIGURE 4 pour les deux échelles. Pour le même taux d'élimination de PVP, l'augmentation de L_p/L_{p_0} à l'échelle laboratoire est supérieure à celle à pleine échelle. Cela illustre le rôle des différentes distributions de taille de pores et de l'encrassement résiduel, qui entrave l'augmentation de L_p/L_{p_0} .

FIGURE 4

Relation entre l'évolution de la teneur en PVP et les changements de L_p/L_{p_0} pour les membranes vieilles à l'échelle du laboratoire et à pleine échelle



1.4. Conclusions partielles

Les principales conclusions de cette étude peuvent être résumées comme suit :

- Les différences dans le processus de vieillissement de membranes vieilles par simple trempage dans une solution de NaOCl et en fonctionnement pendant une période de 7 ans dans un BAM traitant des eaux usées urbaines sont mises en évidence en appliquant le même protocole méthodologique. Une contribution non négligeable des conditions de filtration, des contraintes mécaniques dues à l'aération et de l'encrassement résiduel, propres aux conditions de fonctionnement à pleine échelle, peut modifier significativement les mécanismes de vieillissement. Cette étude a montré que la compréhension des mécanismes à l'origine de l'action chimique simple du NaOCl sur les membranes en PVDF peut ne pas représenter ce qui se produit réellement à pleine échelle et ne remplace pas les autopsies continues des fibres prélevées au fil des ans.
- Étant donné que les protocoles de vieillissement à l'échelle laboratoire ne sont pas entièrement représentatifs du vieillissement dans un BAM à pleine échelle, un protocole de vieillissement accéléré intégrant des conditions de filtration et la présence des boues activées permettrait d'atteindre un vieillissement plus représentatif des conditions réelles.

2. Diagnostic du vieillissement d'un parc membranaire industriel

Grâce à l'étude aux différentes échelles, il a été possible de mettre en évidence et de décomposer les impacts des conditions d'exploitation et les effets chimiques sur le vieillissement des membranes. Cependant, selon les BAM, les conditions d'exploitation peuvent être légèrement différentes ce qui pourrait impacter différemment sur le vieillissement.

Cette partie sera donc dédiée à présenter le vieillissement de membranes prélevées sur deux BAM identiques mais fonctionnant dans des conditions de filtration différentes, ceci pour quantifier l'influence de ces dernières sur le vieillissement. De cette façon, un protocole de diagnostic du vieillissement d'un parc membranaire industriel sera établi.

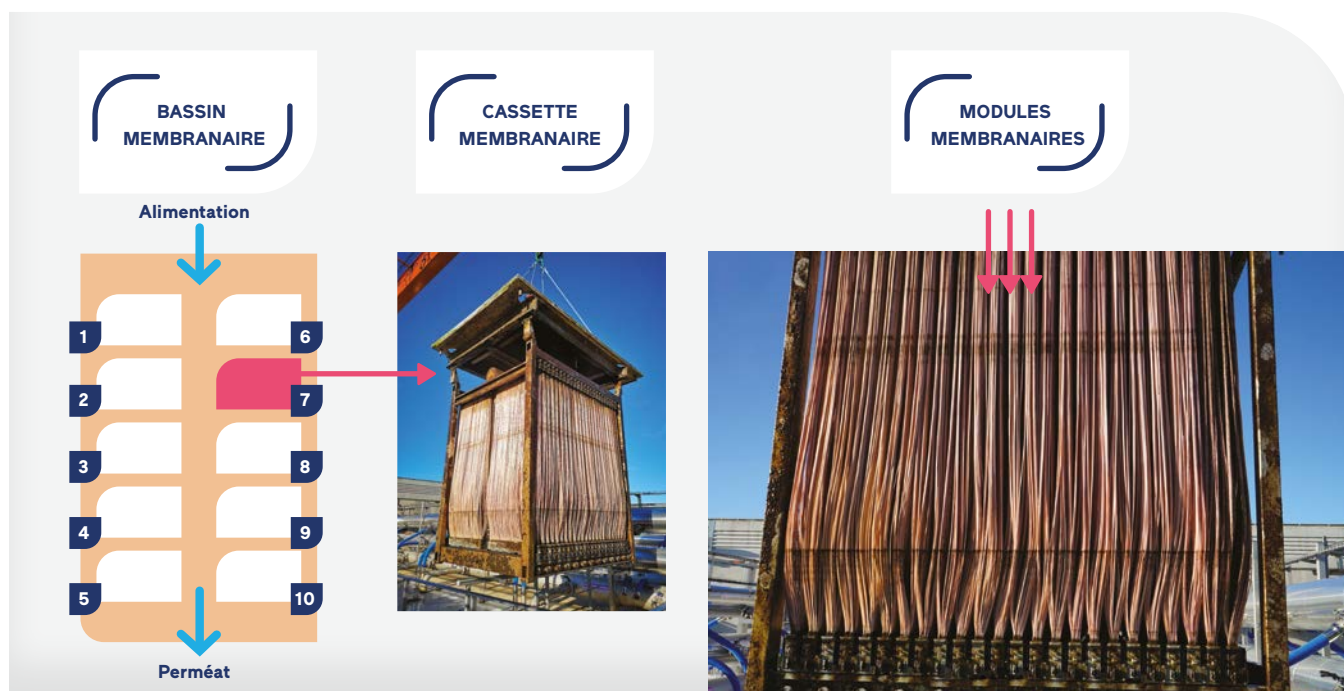
2.1. Méthodologie

2.1.1. Suivi des bioréacteurs à membranes (BAM) à l'échelle industrielle

Pour suivre le vieillissement du parc membranaire du SIAAP, les membranes Zeeweed® 500D ont été prélevées dans les BAM des usines d'épuration de Seine Morée (SEM) entre 2016 et juin 2021 et Seine aval (SAV) du SIAAP entre 2018 et juin 2021 pour des analyses des propriétés membranaires en

FIGURE 5

Représentation d'une cuve membranaire, d'une cassette et des modules Zeeweed® 500D



laboratoire (présentées en section 2.1.2). Parallèlement, les données générées par les capteurs installés sur les procédés ont été récupérées pour l'analyse de l'évolution des performances des membranes dans le temps.

Le BAM de SAV a une capacité de traitement de 300 000 m³/j (1 800 000 équivalents-habitants) et suit également le procédé Ultrafor®. Il est composé de deux files constituées de trois bassins biologiques (19 600 m³ /bassin) et quatorze cuves membranaires (300 m³/cuve) par file (SAV-A1 à SAV-A14 et SAV-B1 à SAV-B14). Ces cuves contiennent 10 cassettes avec 48 modules membranaires par cassette (FIGURE 5). La surface filtrante représente 16 500 m²/cuve.

Le fonctionnement du BAM de SEM a été présenté dans la section 2.1.1. et les caractéristiques principales des deux BAM sont regroupées sur le TABLEAU 1 ci-dessous.

Les modules sont aérés de façon séquentielle à des intervalles de 10 s, le cycle de filtration a une durée de 11 min et est suivi de relaxation pendant 45 s. Après 8 cycles de filtration/relaxation, un rétrolavage au perméat est réalisé pendant 35 s.

Les nettoyages chimiques sont également réalisés par rétrolavage chimique et NEI. Les rétrolavages chimiques sont réalisés trois fois par semaine, dont deux au NaOCl (200 ppm) et un à l'acide citrique (1 100 ppm). La dose annuelle d'exposition au chlore est estimée à 1 000 ppm.h. Les NEI sont réalisés deux fois par an. Les membranes sont immergées dans une solution de NaOCl à 1000 ppm pendant 6 h, puis dans une solution d'acide citrique à pH inférieur à 3,0, également pendant 6 h. Ainsi, la dose d'exposition au chlore annuelle totale est estimée à 13 000 ppm.h.

TABLEAU 1

Caractéristiques de fonctionnement des BAM de SAV et SEM

Paramètres	SAV	SEM
Capacité de traitement (m ³ /j)	300 000	50 000
Surface filtrante (m ²)	462 000	106 000
Durée des cycles de filtration	8 cycles de 11 min filtration ; 45 s relaxation suivi de 35 s rétrolavage	15 min de filtration ; 45 s de rétrolavage
Aération	Intermittente toutes les 10 s	
Conditions de nettoyage de maintenance	Rétrolavage chimique 2x par semaine en hypochlorite de sodium à 200 ppm 1x par semaine en acide citrique à 1 100 ppm	Rétrolavage chimique 1x par semaine en hypochlorite de sodium à 200 ppm 1x toutes les deux semaines en acide citrique à 1 000 ppm
Conditions de nettoyage intensif	Trempage chimique 2x par an 1 000 ppm en hypochlorite de sodium pendant 6 h pH < 3.0 en acide citrique pendant 6 h	Trempage chimique 1x par an 800 ppm en hypochlorite de sodium pendant 24 h pH < 3.0 en acide citrique pendant 24 h
Doses d'exposition en chlore annuelle théorique	13 000 ppm.h	16 000 ppm.h

2.1.2. Récupération et traitement des données du procédé

Les données générées par les capteurs du procédé ainsi que des analyses de la boue biologique en laboratoire d'exploitation ont été récupérées depuis la mise en eau des deux BAM. Les boues biologiques ont été prélevées dans les canaux de recirculation et ont été analysés tous les jours la concentration en matière en suspension (MES) et la demande chimique en oxygène du surnageant (DCO surnageant). Les données journalières par cuve membranaire de flux de perméat à 20°C, pression transmembranaire, débit d'aération et durée de filtration ont été récupérées pour l'analyse de l'historique des membranes.

A partir de cela, la perméabilité en boue corrigée à 20°C a été déterminée à travers le rapport entre flux de perméat à 20°C et pression transmembranaire après chaque nettoyage intensif, ceci pendant une durée de 7 jours. La moyenne des perméabilités en boues a été calculée pour chaque nettoyage intensif et normalisée par la perméabilité en boue initial déterminé lors de la mise en route des BAM. Ce paramètre permet d'estimer l'accumulation du colmatage irréversible sur les membranes et peut être utilisé pour déterminer la fin de vie des membranes d'un point de vue technique.

2.2. Résultats

2.2.1. Historique des conditions de fonctionnement des cuves membranaires

Pour tenir compte de l'historique du fonctionnement des membranes, le **TABLEAU 2** présente les moyennes de MES, DCO surnageant, flux de perméat, demande spécifique d'aération ramené à la surface membranaire (SADm) et durée quotidienne en filtration des deux BAM étudiés entre la mise en eau et juin 2021.

Le BAM-SEM fonctionne à des concentrations en MES et à des DCO surnageant 19% et 40% supérieures à celles du BAM SAV, respectivement. De plus, les deux BAM ont présenté des moyennes de flux instantané de perméat et de SADm similaires, mais la durée de filtration quotidienne de chaque BAM est très différente (20,7 et 5,4 h pour SAV et SEM, respectivement). Les cuves membranaires du BAM SAV ont fonctionné presque 4 fois plus en filtration que les cuves du BAM-SEM, en raison du fonctionnement à 30% de la capacité nominale à SEM.

TABLEAU 2

Moyennes et écarts-types des conditions de fonctionnement des cuves membranaires des BAM SAV et SEM

Paramètres	Unité	SAV	SEM
MES dans la cuve membranaire	(g/L)	6,4 ± 0,9	7,6 ± 1,1
DCO surnageant	(mg O ₂ /L)	31,3 ± 16,8	43,9 ± 11,5
Flux de perméat instantané 20°C	(L/h/m ²)	26,6 ± 6,4	26,4 ± 6,0
SADm	(Nm ³ /m ² membrane/h)	0,22 ± 0,05	0,21 ± 0,09
Durée quotidienne en filtration	(h)	20,7 ± 1,7	5,4 ± 1,9

2.2.2. Evolution des propriétés membranaires avec le vieillissement membranaire

Les propriétés membranaires évoluent avec le temps de fonctionnement, conduisant au phénomène de vieillissement membranaire. Les échantillons issus des prélèvements sur les deux BAM ont été caractérisés selon leur contrainte à la rupture, la perméabilité à l'eau pure, la teneur en agent hydrophile et l'aspect morphologique de la surface.

La contrainte à la rupture présente une légère diminution avec le temps, indiquant une fragilisation des fibres. De plus, les cuves membranaires présentent deux niveaux de contrainte à la rupture, celles avec des valeurs au-dessus de 300 MPa (8 cuves à SAV) et celles avec des valeurs inférieures à 300 MPa (1 cuve à SAV et 5 cuves à SEM). Malgré ces diminutions, les exploitants n'ont pas signalé des ruptures de fibre lors des inspections annuelles des cassettes. Nous pouvons conclure que ces fibres sont résistantes aux contraintes mécaniques auxquelles elles sont soumises au sein des BAM.

L'origine de la différence observée entre les deux groupes est inconnue, mais deux hypothèses sont posées : 1) des différences de lot de fabrication des membranes et/ou 2) des conditions d'exploitation peuvent avoir provoqué cet

affaiblissement. Cette seconde hypothèse reste cependant peu probable, des échantillons issus des deux installations appartenant à chacun des deux groupes.

La perméabilité intrinsèque (L_p/L_{p0}) a été déterminée pour les mêmes échantillons et les résultats en fonction du temps sont présentés dans la **FIGURE 6**. La dispersion des points est très importante pour cette propriété, probablement parce qu'il s'agit d'une propriété impactée par les caractéristiques de surface, les tailles de pores et la présence de colmatage. Globalement, L_p/L_{p0} semble augmenter avec le vieillissement, mais avec des différences de cinétique les cellules de filtration étudiées.

Le suivi de la teneur en agent hydrophile avec le temps est présenté dans la **FIGURE 7**. Les agents hydrophiles sont des polymères plus solubles dans l'eau et connus pour leur réactivité au contact d'agents oxydants, comme l'hypochlorite de sodium. En comparant les tendances obtenues sur les échantillons prélevés sur les deux usines, SAV présente une réduction plus rapide de la teneur en agent hydrophile que SEM. Cela peut indiquer un effet important de la filtration, qui est plus intense à SAV qu'à SEM, sur la dégradation des agents hydrophiles.

FIGURE 6

L_p/L_{p0} en fonction du temps pour les échantillons prélevés à SAV et SEM

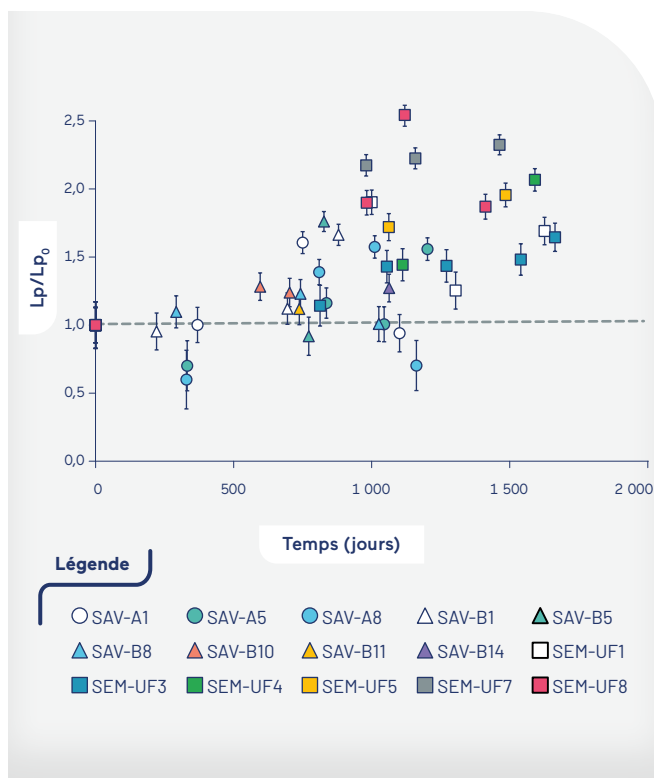
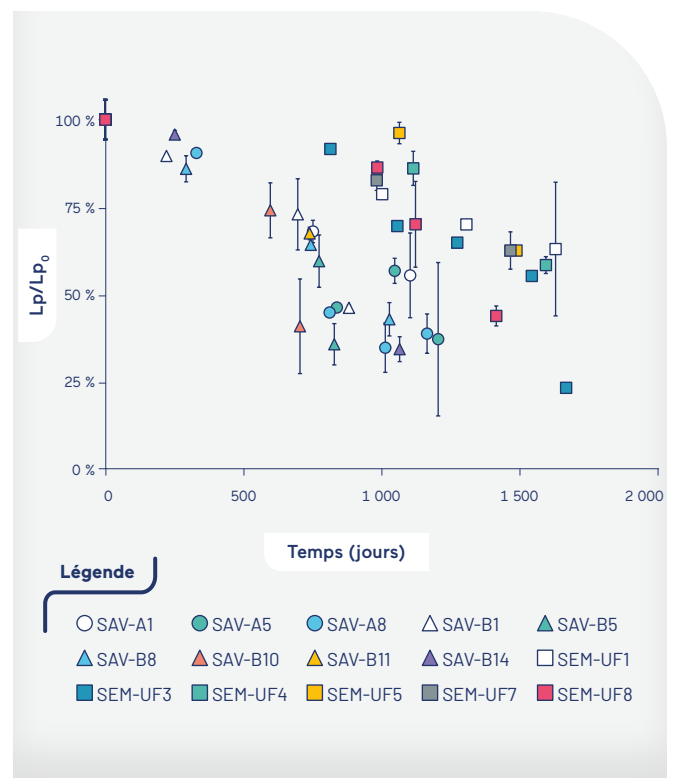


FIGURE 7

Évolution de la teneur en agent hydrophile avec le temps pour les fibres prélevées à SAV et SEM



2.2.3. Evolution des performances *in situ* avec le vieillissement membranaire

La perméabilité en boue a été déterminée pour 14 cuves membranaires de SAV et 4 de SEM. L'évolution de cette perméabilité normalisée par rapport à la perméabilité en boue initiale en fonction du temps est présentée dans la **FIGURE 8**. Les perméabilités de SAV ont diminué avec un taux d'encrassement résiduel de $-1,91.10^{-4} j^{-1}$, conduisant la perméabilité normalisée à atteindre 0,73 après 1 400 jours de fonctionnement, soit une baisse de 27 % de cette perméabilité après près de 4 ans de traitement.

Les membranes du BAM-SEM présentaient un taux d'encrassement résiduel inférieur à celui de celles du BAM SAV, ce qui pourrait être lié à sa particularité de filtrer moins que sa capacité nominale. Après les mêmes 1 400 jours de fonctionnement, SEM a atteint une perméabilité en boue normalisée moyenne de 0,84.

Avec ces deux tendances, la fin de vie peut être estimée à partir de la définition d'une perméabilité en boue normalisée critique d'un point de vue d'exploitation. Mailler *et al.* (2021) ont estimé des niveaux de perméabilité en boue contraignants pour l'exploitation aux alentours de 100 LMH/bar, équivalent à une perméabilité en boue normalisée de 0,15 - 0,25 LMH/bar. En se basant sur cette valeur, les durées de vie des membranes de SAV et SEM peuvent être estimées à environ 11 et 19 ans respectivement. Ces estimations supposent une tendance linéaire jusqu'à la fin de vie et pour des

conditions d'exploitations équivalentes. L'analyse de ces données à chaque NEI devrait cependant permettre de réaliser la mise à jour de ces tendances.

2.3. Conclusions partielles

Des conclusions peuvent être tirées de l'étude du vieillissement de membranes prélevées sur site, étude basée sur le suivi des propriétés membranaires et des performances *in situ* (perméabilité en boue).

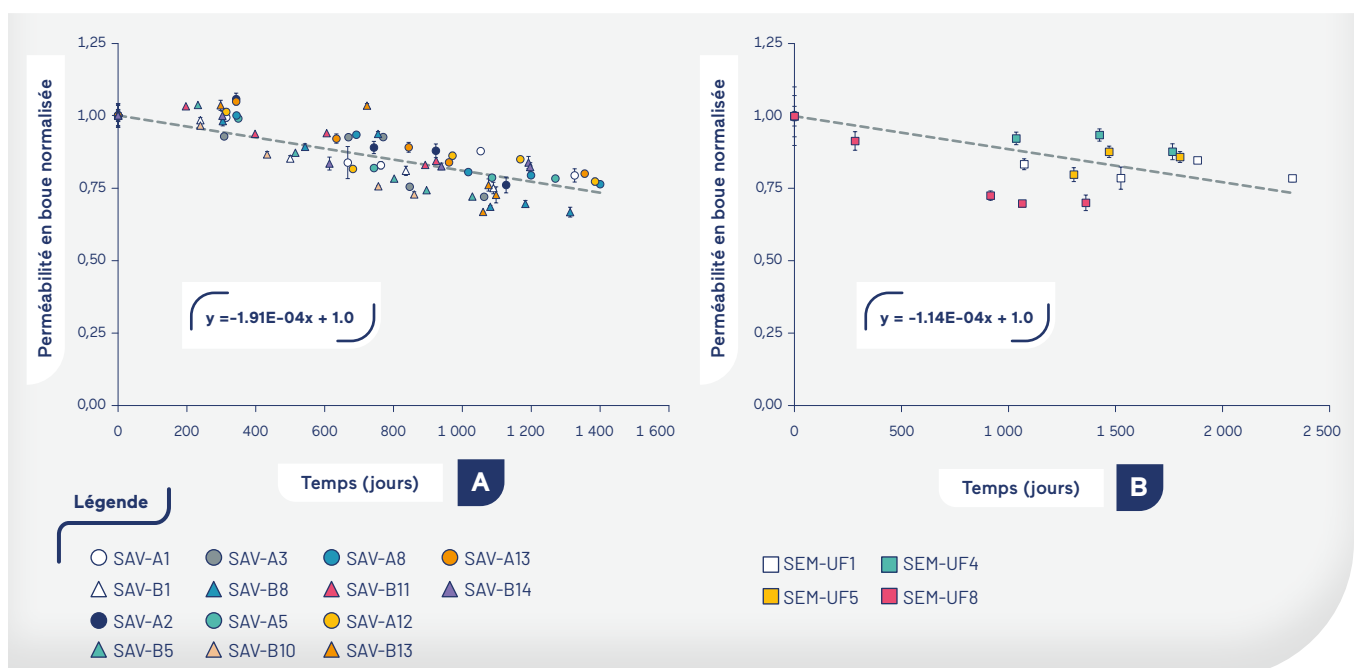
Deux BAM avec des conditions d'exploitation distinctes ont été analysés en exploitation à long-terme. Les membranes de SEM sont exposées à des doses de chlore plus élevées et à moins de filtration, ce qui a contribué à ce qu'elles conservent des perméabilités intrinsèques plus élevées que sur SAV. La baisse de la teneur en PVP était plus rapide pour les membranes de SAV, indiquant que non seulement l'exposition au chlore est responsable de la dégradation la PVP mais que les conditions de filtration peuvent également affecter cette dégradation.

Sur la durée de cette étude, la résistance mécanique n'est pas un problème dans les BAM équipés de membranes Zeeweed®, qui sont des fibres creuses PVDF supportées.

Les deux modes de fonctionnement différents ont impacté également les indicateurs de fonctionnement tels que la perméabilité en boue. SAV a présenté une diminution plus rapide de ce paramètre que SEM. Cela met en évidence l'effet de la filtration sur le vieillissement des membranes.

FIGURE 8

Perméabilité en boue normalisée en fonction du temps pour les BAM de SAV (A) et SEM (B)



○ Conclusion

Le protocole de vieillissement accéléré en laboratoire est intéressant pour évaluer le comportement des membranes après exposition intensive aux réactifs chimiques. Cependant cette méthode ne permet pas de reproduire exactement le vieillissement observé sur les membranes en exploitation dans les BAM. Ainsi, il est nécessaire de suivre le vieillissement des membranes en exploitation pour garantir la durabilité de cette dernière.

Une méthode pour surveiller le vieillissement dans les BAM basée sur l'analyse des données du procédé a été développée. Elle consiste à enregistrer après chaque nettoyage intensif l'évolution de la perméabilité en boue au cours du temps couplée à des prélèvements de fibres pour suivre leurs propriétés, notamment, la teneur en agent hydrophile et la perméabilité à l'eau. Cette méthode sera évaluée sur un cycle de vie complet des membranes pour établir des liens précis entre propriétés membranaires et indicateurs de fonctionnement aux différentes phases du vieillissement.

Le suivi de la perméabilité en boue après nettoyage intensif au fil des années permet d'estimer des durées de vie des membranes utilisées dans les BAM traitant des eaux résiduaires urbaines.



- ABDULLAH S.Z., BÉRUBÉ P.R. (2013). Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes, *Water Research* 47, 5392–5399.
- AKHONDI E., ZAMANI F., LAW A.W.K., KRANTZ W.B., FANE A.G., WEI CHEW J. (2017). Influence of backwashing on the pore size of hollow fiber ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* (521), 33–42.
- COTE P., ALAM Z., PENNY J. (2012). Desalination. 288: 145 – 151.
- FENU A., DE WILDE W., GAERTNER M., WEEMAES M., DE GUELDRE G., VAN DE STEENE B. (2012). *Journal of Membrane Science*. 421 – 422: 349 – 354.
- GAO F., WANG J., ZHANG H., ZHANG Y., HANG M.A. (2016). Effects of sodium hypochlorite on structural/surface characteristics, filtration performance and fouling behaviors of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science* 519, 22–31.
- HAJIBABANIA S., ANTONY A., LESLIE G., LE CLECH P. (2012). Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances, *Separation and Purification Technology* 90.
- LEVITSKY I., DUEK A., ARKHANGELSKY E., PINCHEV D., KADOSHIAN T., SHETRIT H., NAIM R., GITIS V. (2011). Understanding the oxidative cleaning of UF membranes, *Journal of Membrane Science* 377, 206–213.
- PRULHO R., THERIAS S., RIVATON A., GARDETTE J.L. (2013). Ageing of polyethersulfone / polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water, *Polymer Degradation and Stability* 98 1164–1172.
- ROBINSON S., BERUBE P.R. (2020). Membrane ageing in full-scale water treatment plants, *Water Research*, 169, 115212.
- ROBINSON S.J., BÉRUBÉ P.R. (2021). Seeking realistic membrane ageing at bench-scale, *Journal of Membrane Science* 618, 118606.
- WANG Q., ZENG H., WU Z., CAO J. (2018). Impact of sodium hypochlorite cleaning on the surface properties and performance of PVDF membranes, *Applied Surface Science* 428.
- XIAO K., LIANG S., WANG X., CHEN C., HUANG X. (2019). *Bioresource Technology*, 271:473–81.

- ➔ MAILLER R., POUILLAUDE J., FAYOLLE Y., OLIVEIRA FILHO M., CAUSSERAND C., ROCHER V. (2021). Long-term performances and membrane lifespan of full-scale MBR treating filtrate from sludge ultra-dewatering, *Environmental Technology Volume 4 - Pages 1653-1666*.
- ➔ OLIVEIRA FILHO M., MAILLER R., ROCHER V., FAYOLLE Y., CAUSSERAND C. (2021). Comprehensive study of supported PVDF membrane ageing in MBR: a direct comparison between changes at bench scale and full scale, *Separation and Purification Technology volume 279, Volume 279, 15 December 2021, 11969*.

CHAPITRE 2

Dégradation des bétons en assainissement

Marielle Guéguen Minerbe¹, Tony Pons¹, Marcos Oliveira², Sam Azimi², Thierry Chaussadent¹

¹ Université Gustave Eiffel, MAST-CPDM, Marne – la-Vallée, France – [*marielle.gueguen@univ-eiffel.fr](mailto:marielle.gueguen@univ-eiffel.fr)

² SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Les infrastructures permettant le transport et le traitement des eaux usées sont majoritairement construites en matériaux cimentaires. Bien que ceux-ci soient considérés comme des matériaux résistants à diverses attaques chimiques, des dégradations de bétons sont observées à la fois dans la partie réseau et dans la partie usine d'épuration. Des dégradations lors de la présence d'hydrogène sulfuré (H₂S) et des dégradations dans les bassins de nitrifications sont observées. Ainsi, lors de cette étude, des échantillons ont pu être exposés à différents teneurs en H₂S dans l'émissaire général permettant d'apprécier la dégradation de différents liants cimentaires. Des échantillons de mortiers ont également été exposés dans des bassins de type Biostyr® afin d'évaluer et de comprendre les dégradations observées lors de la nitrification en biofiltration.

Les résultats obtenus sur ces deux expositions in situ indiquent que le choix du ciment utilisé pour fabriquer le béton est fondamental pour garantir une durabilité optimale des infrastructures. De plus, les travaux menés dans le cadre du programme Mocopée (essais abiotiques et mise en place des bioréacteurs de nitrification) ont permis de commencer à mieux comprendre les mécanismes de dégradation des ouvrages en béton dans les bassins de nitrification. Ces études vont être poursuivies grâce au projet ANR WWTCConcrete dans la phase III de Mocopée (2023 – 2027).

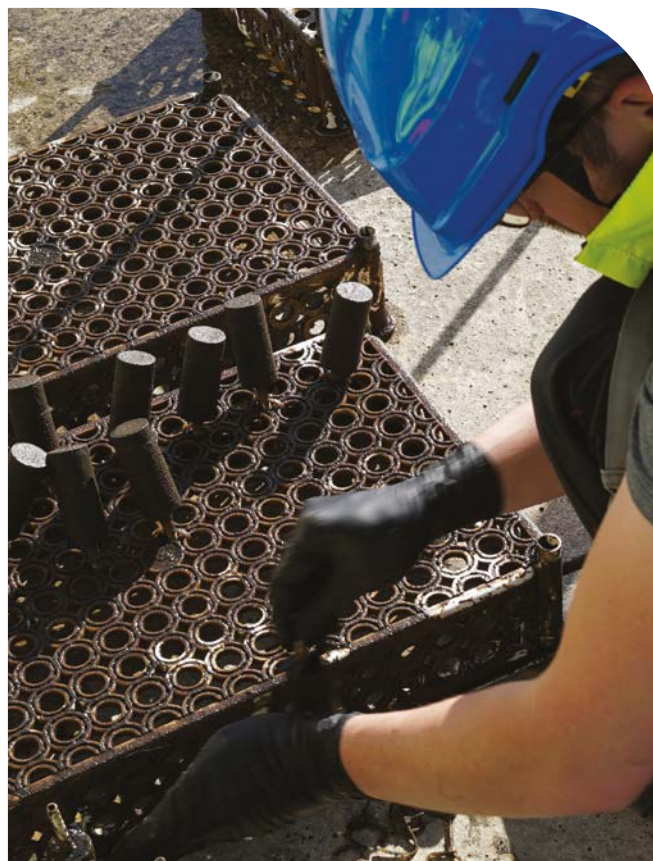
Introduction

L'assainissement des eaux usées performant nécessite une gestion optimisée des processus de traitement mis en place et une qualité des infrastructures très souvent en béton. L'assainissement vise d'une part à collecter et transporter les eaux usées jusqu'à des usines d'épuration et d'autre part à traiter ces effluents dans ces usines avant de les rejeter dans l'environnement. Les deux problématiques observées relatives à la durabilité des infrastructures en béton concernent la présence d'hydrogène sulfuré principalement dans les réseaux de transport et le traitement des composés azotés.

Ces deux problématiques ont fait l'objet d'études dans le cadre de la phase II du programme Mocopée et sont décrites dans ce chapitre.

1. Dégradation des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement

Dans les réseaux d'assainissement en présence d' H_2S , les mécanismes de dégradation du béton sont bien connus. Outre un caractère malodorant, la présence d'hydrogène sulfuré dans le réseau peut entraîner la dégradation des matériaux cimentaires situés de la partie supérieure des réseaux. Ce gaz est adsorbé à leur surface pour former différents composés sulfatés. Les sulfures sont oxydés de façon abiotique à la surface du béton en thiosulfate et tétrathionate. Le pH à la surface des bétons est généralement compris entre 12 et 9 en fonction de leur composition et degré de carbonatation. La présence des composés sulfatés à la surface des bétons induit une chute de pH en surface pouvant atteindre un pH de 5 accompagnée d'un développement de micro-organismes. Cette étape permet un conditionnement de la surface (chute du pH de fortement alcalin à neutre et un apport de nutriments soufrés). Les différents micro-organismes sulfo-oxydants vont ensuite coloniser la surface des matériaux en produisant des acides en particulier de l'acide sulfurique. Les espèces microbiennes vont se succéder en commençant par des souches neutrophiles puis acidophiles. L'espèce la plus impactante est *Thiobacillus thiooxidans* qui va conduire à une production importante d'acide sulfurique et ainsi permettre la chute de pH de surface jusqu'à atteindre un pH de 1 localement en fonction de la localisation du biofilm.



En 2015, le patrimoine des réseaux d'eaux usées français représentait environ 337 000 collecteurs (dont environ 91 000 km de type unitaire et 246 000 km de type séparatif). La valeur patrimoniale à neuf est estimée à 193,5 milliards d'euros HT (Werey et al., 2015). Ce patrimoine est capital pour limiter la propagation de certaines maladies (en évitant le contact être vivant/eaux usées), et acheminer les eaux usées des habitations et/ou des usines aux stations d'épuration afin de limiter les rejets directs sur l'environnement (évitant par exemple les phénomènes d'eutrophisation). L'intégrité de ces infrastructures est donc essentielle.

Matériaux cimentaires
Infrastructures
Biomasse
Hydrogène sulfuré
Nitrification

MOTS CLÉS

FIGURE 9

Photographies d'une caisse contenant les échantillons de CEM I, CEM II, CEM III et CEM V avant exposition



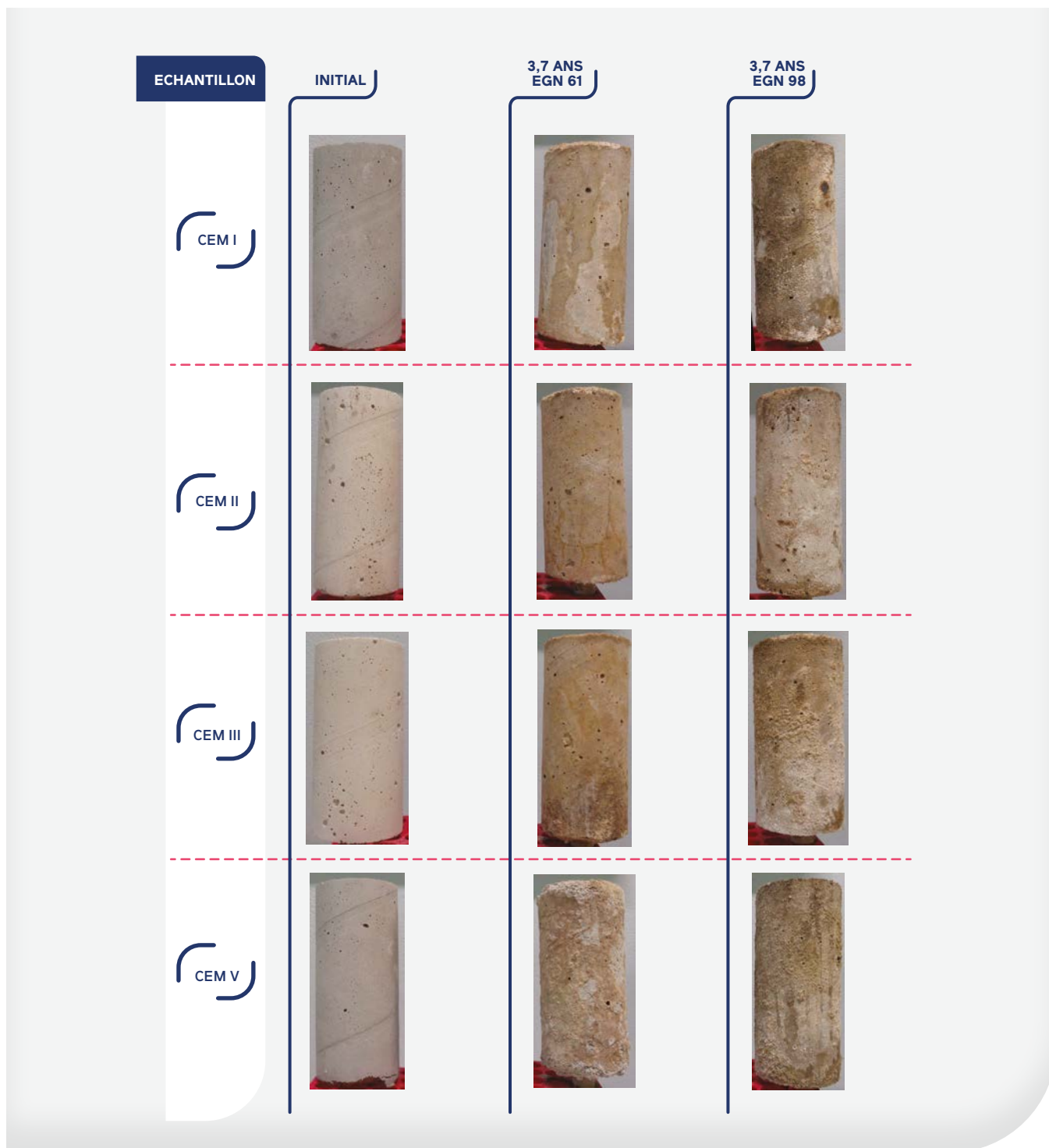
Or, à ce jour, il n'existe pas de solution normative effective. Les deux normes évoquant l'agressivité d'un environnement gazeux d' H_2S en lien avec des matériaux cimentaires sont la norme européenne EN 206 et au niveau français le fascicule de recommandation FD P 18-011. Il existe un manque de connaissances concernant le lien matériau / paramètres environnementaux et notamment le lien matériau / flux d' H_2S perçu par le matériau. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de différentes formulations de matériaux cimentaires à différentes concentrations en H_2S correspondantes aux classes d'exposition XA2, XA3 ou supérieures définies dans la norme.

Pour cela des essais *in situ* ont été conduits à partir d'avril 2019. Des caisses d'échantillons de mortiers (FIGURE 9) ont été placées sur deux sites différents des réseaux d'assainissement du SIAAP.

L'EGN 61 et l'EGN 98 sont situés sur l'émissaire générale du SIAAP, à l'ouest de Paris, qui transporte les eaux vers l'usine Seine Grésillons, la plus à l'aval de Paris. Ces deux sites présentent des concentrations en H_2S différentes (EGN 61 : 11 ± 16 ppm et EGN 98 : $1,2 \pm 2,6$ ppm) et qui sont équivalentes ou supérieures aux classes d'exposition XA1 et XA3 définies dans la norme FD P 18-011. Chaque caisse contient quatre formulations de mortiers (CEM I, CEM II, CEM III et CEM V) et 3 échantillons par formulation.

FIGURE 10

Photographies des échantillons de mortier CEM I, CEM II, CEM III et CEM V avant et après 3,7 ans d'exposition sur l'EGN 61 et 98



La FIGURE 10 présente l'aspect visuel des différentes formulations sur les deux sites après 3,7 ans d'exposition. On peut ainsi noter que sur les deux sites, les échantillons présentent des dégradations. Les échantillons à base de CEM V présentent le plus de dégradations. Ces observations sont corroborées par les variations dimensionnelles des échantillons (FIGURE 11). On peut noter un gonflement impor-

tant des échantillons à base de CEM V (courbe verte) et également du CEM II (courbe jaune) sur le site de l'EGN 61.

Le suivi des échantillons va se poursuivre encore une année. Des analyses complémentaires vont être réalisées notamment pour mieux évaluer la dégradation des matériaux en réalisant des coupes en profil.

FIGURE 11

Variation de diamètre (en %) des échantillons à base de CEM I, CEM II, CEM III et CEM V au cours de 3,7 ans d'exposition sur l'EGN 61(A) et EGN 98 (B)

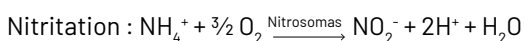


2. Pistes de compréhension de la dégradation des matériaux cimentaires dans les bassins biologiques

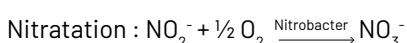
Les ouvrages de nitrification sont généralement construits en matériaux cimentaires sur lesquels apparaissent des dégradations qui sont de plus en plus visibles ces dernières années. Par exemple, dans un biofiltre de l'usine Seine centre du SIAAP, opérationnel depuis une dizaine d'années, des dégradations de la matrice cimentaire de quelques millimètres de profondeur sont observées au niveau du massif des billes et de la lame d'eau traitée (FIGURE 12).

Ce type de dégradation des bassins de nitrification a fait l'objet de plusieurs publications (Leemann, Lothenbach, & Hofmann, 2010; Leemann, Lothenbach, Siegrist, et al., 2010). Ces articles ne permettent toutefois pas de déterminer l'origine exacte de ces dégradations.

Pendant les étapes de nitrification, les ions ammonium sont oxydés en ions nitrites (NO_2^-) puis en ions nitrates (NO_3^-) grâce à l'action de deux genres bactériens : *Nitrosomas* (équation 1) et *Nitrobacter* (équation 2).



Équation 1



Équation 2

FIGURE 12

Dégradation du béton sur une paroi au-dessus du plancher d'un biofiltre nitrifiant de l'usine Seine aval du SIAAP

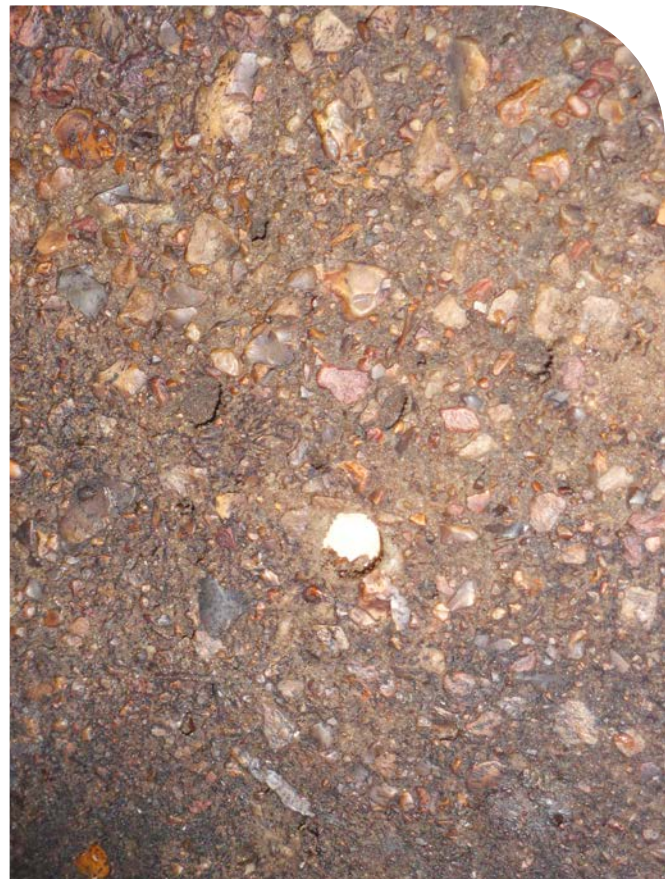
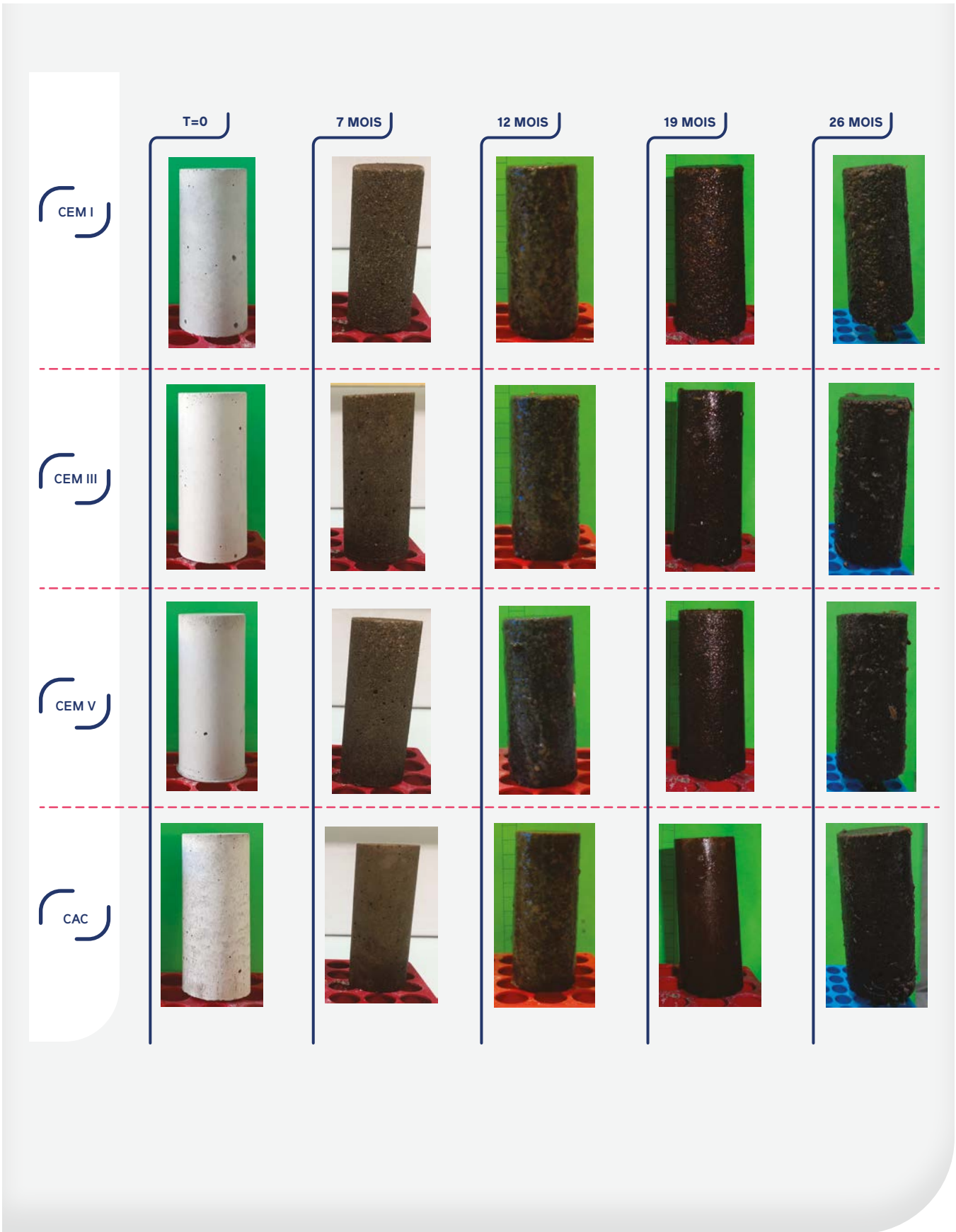


FIGURE 13

Photographies de l'évolution de l'aspect visuel des mortiers à base de CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés 26 mois dans la partie supérieure d'un bassin Biostyr®



La nitrification s'effectue généralement dans des bassins de boues activées en culture libre ou dans des biofiltres en culture fixée.

Les ions nitrates sont ensuite éliminés des eaux par le procédé de dénitrification qui transforme les nitrates en nitrites puis en diazote qui est dégazé dans l'air. Ces réactions s'effectuent en anoxie grâce à l'action de bactéries hétérotrophes anaérobies.

Pour bien comprendre les mécanismes à l'origine des dégradations observées dans les bassins de nitrification, des échantillons de mortiers ont été exposés *in situ*, puis l'étude s'est focalisée uniquement sur l'impact chimique des trois composés azotés présents lors de la nitrification (ammonium, nitrates et nitrites) et enfin l'impact de l'activité biologique a été analysé.

2.1. Etude *in situ* de mortiers dans les bassins de traitement de l'azote

Lors de cette première étude *in situ* d'échantillons, nous avons exposé des échantillons de mortiers dans l'une des 84 cellules permettant de traiter plus de 80 % des volumes d'eau usées de Seine aval. La biomasse nitrifiante est fixée à un support en polystyrène. Dans ce bassin, une caisse a pu être exposée dans la partie supérieure du bassin après la nitrification.

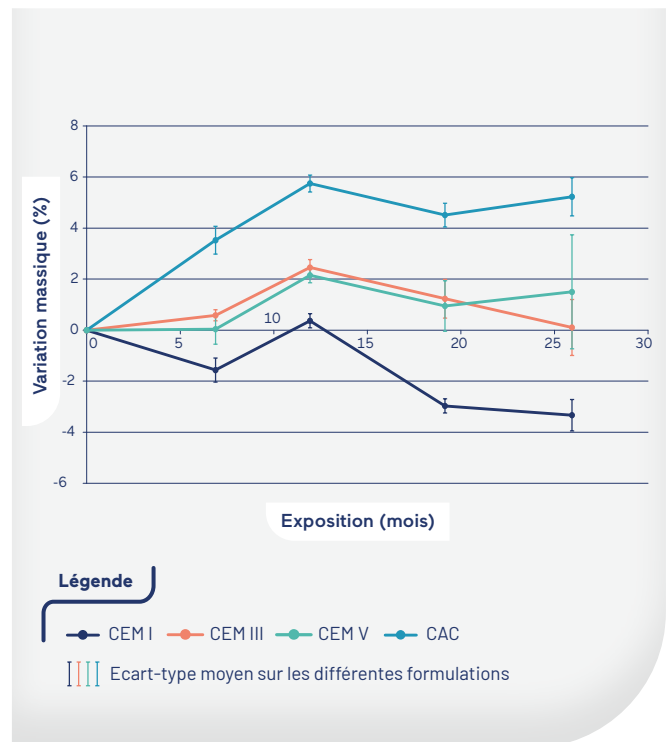
Des éprouvettes de mortier de 6 cm de hauteur et 3 cm de diamètre ont été fabriquées à partir de quatre liants différents : CEM I, CEM III/A, CEM V/A (ciment Portland) et CAC (ciment d'aluminat de calcium). Le ratio eau/ciment est de 0,5 et sable/ciment de 3. Le sable utilisé est un sable siliceux normalisé CEN EN 196-1. Lors de la fabrication un tube en PVC a été inséré afin de pouvoir maintenir les échantillons en place dans une caisse. Les échantillons ont reçu une cure endogène de 28 jours.

Environ tous les 6 mois, les caisses sont sorties du bassin afin d'effectuer une série d'analyses non destructives sur les échantillons : photos, suivi de la masse, suivi du diamètre (avec un pied à coulisse) et du pH (avec du papier pH gradué à 0,2 unité pH). La caisse située dans le massif où se déroule la nitrification n'a pu être suivie qu'au bout d'un an car l'accès à cette caisse demande un arrêt de l'ouvrage et un abaissement du plan d'eau.

L'aspect visuel des échantillons exposés dans la partie supérieure du bassin Biostyr est disponible dans la **FIGURE 13**. On observe la perte de la matrice cimentaire sur les échantillons

FIGURE 14

Variation massique des échantillons à base de CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés 26 mois dans un bassin de traitement biologique aéré



à base de Portland (CEM I, CEM III et CEM V) avec une mise à nu des granulats bien qu'un biofilm relativement épais se forme. Les échantillons à base de CAC ne présentent pas de dégradation après 26 mois d'exposition. Ce résultat est confirmé par le suivi des variations massiques (**FIGURE 14**).

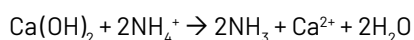
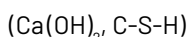
Dès 18 mois, on observe une perte de masse de l'ordre de 5 % des mortiers à base de CEM I. Les mortiers à base de CEM III et CEM V ne présentent qu'une faible perte de masse par rapport à la masse initiale sèche des échantillons (T0). Par contre on observe une perte de masse par rapport à l'échéance à 1 an qui représente la masse de l'échantillon à T0 plus l'eau absorbée et adsorbée à la surface des échantillons.

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la détérioration de la matrice cimentaire dans les bassins de nitrification nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à étudier l'impact des trois sources d'azote (NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^-) sur la matrice cimentaire afin de déterminer si un ou plusieurs composants pouvaient expliquer ces dégradations.

2.2. Etude de l'impact des éléments azotés sur la matrice cimentaire

Le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) est un fertilisant utilisé dans l'agriculture. Il est connu pour son agressivité vis-à-vis des matrices cimentaires. En laboratoire, des essais de dégradation accélérés, détaillés dans l'état de l'art Rilem (Alexander *et al.*, 2013) ont été menés en immergeant des échantillons de béton dans des solutions de NH_4NO_3 . En général, la solution est à saturation (6 mol/L) à température ambiante et renouvelée tous les mois. À cette concentration, la cinétique de dégradation d'un béton à base de CEM I varie entre 0,6 et 2 mm/j selon les études et le rapport e/c de l'échantillon. Pour des concentrations plus faibles (0,12 mol/L) et (1,2 mol/L), la cinétique de dégradation varie de 0,2 mm/j à 0,4 mm/j.

Dans les études sur le nitrate d'ammonium, la réaction des ions ammonium avec le béton conduit à une baisse du pH de surface du matériau et à une dissolution de ses composés alcalins.



Équation 3

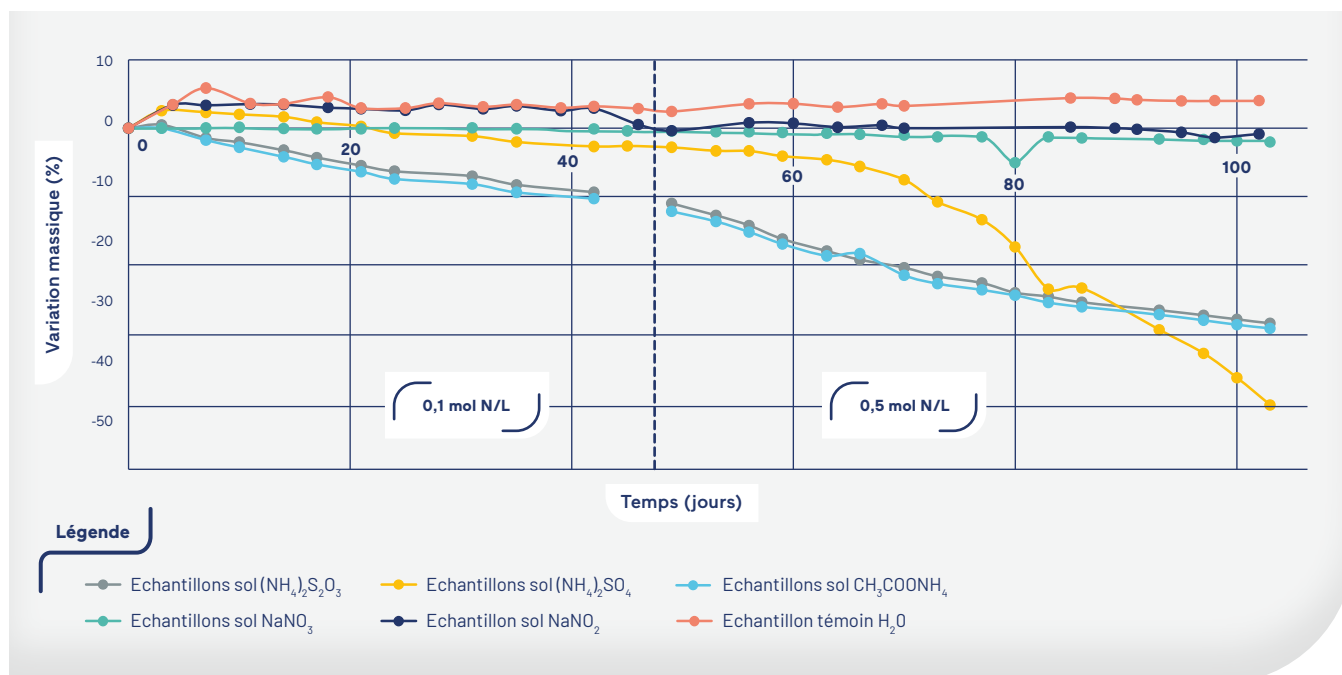
Dans le fascicule de recommandation FD P 18-011, les ions ammonium sont considérés comme agressifs pour des concentrations égales ou supérieures à 15 mg NH_4^+ /L (soit $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol NH_4^+ /L).

Les ions nitrite sont les intermédiaires réactionnels de la réaction de nitrification. La transformation des ions nitrite en nitrate n'est pas limitante donc normalement les ions nitrites ne s'accumulent pas dans la colonne d'eau. Dans le biofiltre de l'usine Seine centre du SIAAP, les concentrations en ions nitrite retrouvés dans l'effluent sont considérées comme négligeables. Cependant à l'intérieur d'un biofilm, les ions nitrites pourraient s'accumuler. Cela demande donc une vérification de son impact sur les matériaux cimentaires.

Ainsi des expositions de pâte de ciment de CEM I (ratio e/c 0,3) ont été réalisées vis-à-vis de différents composés azotés ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour les ions ammonium, NaNO_3 pour les ions nitrate et NaNO_2 pour les ions nitrite. Les concentrations en composés azotés sont de 0,1 et 0,5 mol N/L respectivement pour les 42 premiers jours et les 48 jours suivants. Les concentrations étudiées sont très largement supérieures à celles en entrée d'usine d'épuration proche de 0,001 mol N/L afin d'accélérer une potentielle dégradation. Le ratio surface des échantillons exposés sur le volume de la solution est de 8.

FIGURE 15

Suivi des variations massiques d'échantillons de pâtes de ciment CEM I en immersion dans différentes solutions aqueuses de composés azotés



L'évolution de la masse des échantillons des pâtes de ciment dans les différents milieux est présentée dans la **FIGURE 15** et confirme que seules les solutions aqueuses comportant des ions ammonium ont conduit à une dégradation des matériaux cimentaires. Ces résultats ont été attestés, d'une part, par l'analyse des ions présents en solution au cours du temps qui montre une lixiviation des composés calciques présents dans la pâte de ciment et d'autre part, par des observations en microscopie électronique à balayage.

Cette première étude en conditions abiotiques montre que la partie strictement chimique des composés azotés des effluents n'explique pas les dégradations du béton *in situ*, ces dégradations étant essentiellement observées dans les zones de transformation biotique de l'ammonium en nitrate. Les essais en conditions biotiques sont donc essentiels pour comprendre les mécanismes de dégradation et pourraient peut-être entraîner une accumulation d'ammonium à l'interface entre le biofilm et le matériau.

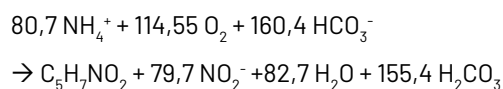
3. Étude de la biomasse nitrifiante sur la matrice cimentaire

Les concentrations globales en ammonium de l'effluent sont de l'ordre de 19,6 mg NH₄⁺/L en entrée d'un bassin Biostyr® et de l'ordre de 0,7 mg NH₄⁺/L en sortie pour l'année 2018 (Lewi *et al.*, 2020). Ces valeurs ne permettent pas d'expliquer les dégradations observées dans les bassins de nitrification d'autant plus qu'au niveau des zones où la concentration en ammonium est la plus importante aucune dégradation n'est visible. La biomasse semble donc avoir un rôle dans cette dégradation.

De nombreuses études ont été menées pour déterminer les conditions optimales de nitrification. Les facteurs clés ont été identifiés. Outre les paramètres classiques de température et pH on peut également citer : le temps de rétention de la boue contenant les micro-organismes autotrophes, la durée de séjour de l'eau usée, la teneur en oxygène dissous, le ratio C/N dans les eaux et la charge en azote (Chudoba & Pannier, 1994).

Par ailleurs, le bilan net en carbonate lors de la nitrification est négatif (1 mole de N nitrifié pour 2 moles de carbonates (**équation 4**)). Ce bilan induit une acidification naturelle du milieu avec une baisse du pH pouvant être inférieur à 6 et ainsi inhibant la nitrification. L'apport de l'alcalinité par l'effluent permet de compenser ce déficit cependant à l'interface

biofilm/matériaux, ce déficit n'est peut-être pas comblé.



Équation 4

Afin de mieux comprendre les mécanismes se déroulant entre le biofilm nitrifiant et les matériaux, nous avons mis en place avec l'aide du SIAAP un pilote de nitrification permettant de recréer les conditions de nitrifications en bioréacteur (**FIGURE 16**).

Les essais sont en cours de réalisation afin de déterminer si les conditions classiques de nitrification permettent de recréer des dégradations sur les matériaux cimentaires.

4. Conclusions et perspectives sur l'étude de la détérioration en usine d'épuration

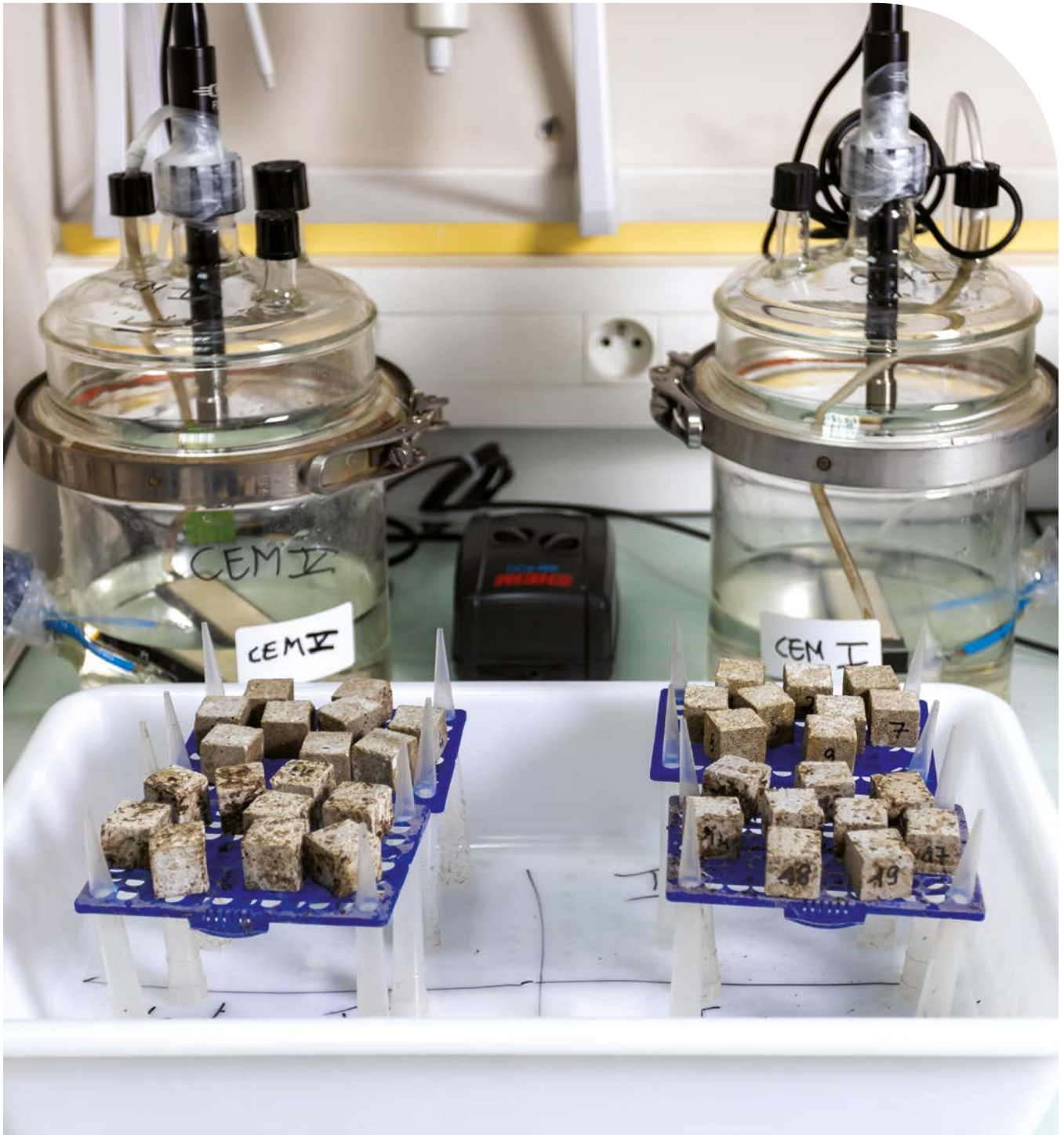
Les premières investigations menées ont permis de confirmer les observations réalisées dans le cadre de différentes expertises. Ainsi les matériaux cimentaires peuvent être sensibles à certains bio-traitements des eaux usées dont la nitrification. La nitrification induite dans les bassins à culture fixe semble induire une dégradation plus importante par rapport à la nitrification dans les bassins à culture libre. Au début de cette étude uniquement une seule équipe suisse (Bischof *et al.*, 2010; Leemann, Lothenbach, & Hoffmann, 2010; Leemann, Lothenbach, Siegrist, *et al.*, 2010) avait publié quelques résultats sur ces dégradations.

Ces premiers résultats, obtenus dans le cadre du programme de recherche Mocopée avec le SIAAP nous ont permis de confirmer que la biomasse avait un rôle significatif dans la dégradation des matériaux cimentaires. Des investigations complémentaires vont être menées dans le cadre du projet ANR WWTCConcrete (coordinateur : Université Gustave Eiffel/MAST, partenaires : SIAAP, LMDC et Université Gustave Eiffel/LGE).

En effet, de nombreuses formulations sont exposées sur site depuis 6 mois. Ces différentes formulations nous permettront de 1) réaliser une cinétique de dégradations sur 3 formulations à base de CEM I, CEM V et CAC, 2) d'étudier l'impact de différents paramètres (nature des granulats, teneur en C3A, ratio E/C, etc.) et 3) enfin tester des nouveaux matériaux (CSA, géopolymères,...).

FIGURE 16

Bioréacteurs pour étudier la durabilité des matériaux cimentaires lors de la nitrification



Ces différentes formulations sont exposées sur deux usines d'épuration (Seine centre et Seine aval) dans différents bassins de traitements de la pollution azotée (biofiltres de décarbonatation, nitrification, pré-dénitrification, post-dénitrification, bioréacteur à membranes en zone de nitrification et de dénitrification...) En parallèle des prélèvements de béton issus des bassins seront réalisés lors de chômage de bassin.

De plus, les essais en bioréacteurs vont continuer. Une fois les 4 mois d'essais en condition normale de nitrification, nous allons essayer de travailler en mode dégradé afin de simuler les conditions locales pouvant avoir lieu à l'interface biofilm/matériaux.

○ Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre concernent la durabilité des matériaux cimentaires utilisés dans les infrastructures de collecte des effluents et de traitement de ces effluents. En particulier, l'action de l'hydrogène sulfuré et les mécanismes de nitrification ont été analysés.

Les résultats acquis montrent que le choix du ciment utilisé est fondamental pour une durabilité des infrastructures. Les études menées dans le cadre du programme Mocopée ont participé à la mise en place d'essais accélérés qui permettront à terme de choisir des matériaux cimentaires adaptés à un environnement donné. Ces essais ont été ou seront notamment validés par des comparaisons avec des suivis in situ. Les investigations concernant l'impact de la nitrification sur les matériaux cimentaires seront poursuivies dans le cadre du projet ANR WWTCConcrete jusqu'en 2025 dans la phase III de Mocopée.



- ALEXANDER M.G., BERTRON A., DE BELIE N. (2013). Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments, *Springer Ed.*; RILEM Stat.
- BISCHOF S., BÜHLMANN B., WERNER H., HUGGENDER U., LUNK P., LEEMANN A., MÜHLETHALER U., PIEL A., STRAHM K., VAN SCHULTHESS R., WIDMER H. (2010). Erosion du béton dans les bassins biologiques des stations d'épuration Rapport explicatif du cahier technique 01 cemsuisse Sommaire. 1-28.
- CHUDOBA P., PANNIER M. (1994). Nitrification kinetics in activated sludge with both suspended and attached biomasses, *Water Science and Technology* (Vol. 29, Issue 7).
<https://iwaponline.com/wst/article-pdf/29/7/181/15163/181.pdf>
- LEEMANN A., LOTHENBACH B., HOFFMANN C. (2010). Biologically induced concrete deterioration in a wastewater treatment plant assessed by combining microstructural analysis with thermodynamic modeling, *Cement and Concrete Research*, 40 (8), 1157-1164.
- LEEMANN A., LOTHENBACH B., SIEGRIST H., HOFFMANN C. (2010). Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by nitrifying biofilms in wastewater treatment plants, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64 (6), 489-498.
- WEREY C., DORCHIES D., MELLAC BECK I. (2015). Gestion patrimoniale des réseaux d'assainissement. *Techniques Sciences Méthodes*, 10, 248.

- ➔ LEWI J., GUEGUEN MINERBE M., MAILLER R., PEYRE LAVIGNE M., NOUR I., MECHE P., AZIMI S., ROCHER V., CHAUSSADENT T. (2020). Détérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages de nitrification des stations d'épuration, *Matériaux & Techniques*, 108 (3), 306.
- ➔ GUEGUEN MINERBE M., NOUR I., CHAUSSADENT T. (2020). Devenir des structures en béton en présence d'H₂S – Vers une évolution des classes d'exposition, *Techniques Sciences Méthodes*, 10, 45.

CHAPITRE 3

Dégradation des métaux en assainissement

Thi Tuyet Mai Tran¹, Marcos Oliveira^{2*}, Sam Azimi²

¹Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Paris, France

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France - *marcos.oliveira@siaap.fr

RÉSUMÉ

Dans le but de maîtriser la corrosion des métaux dont de nombreux de cas ont été rencontrés dans les systèmes d'assainissement, la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 dans l'eau nitrifiée a été évaluée par une méthode mise en place en conditions de laboratoire : la vitesse de corrosion uniforme est déterminée par la mesure de la résistance de polarisation alors que la résistance à la piqûration est caractérisée par le potentiel de piqûration. La corrosion uniforme des alliages, faible (quelques $\mu\text{m}/\text{an}$) en milieu neutre et alcalin (pH 5 - 10), augmente fortement, des dizaines voire centaines de fois, dans le milieu acide (pH 2 - 4). La piqûration est observée sur la surface métallique lorsque la teneur de chlorure en eau est supérieure à 100 mg/L dans le cas de l'alliage AA6061, à 1000 mg/L pour l'acier 316L. Pour les deux métaux étudiés, leur résistance à la corrosion par piqûre diminue avec l'augmentation de la teneur de chlorure.

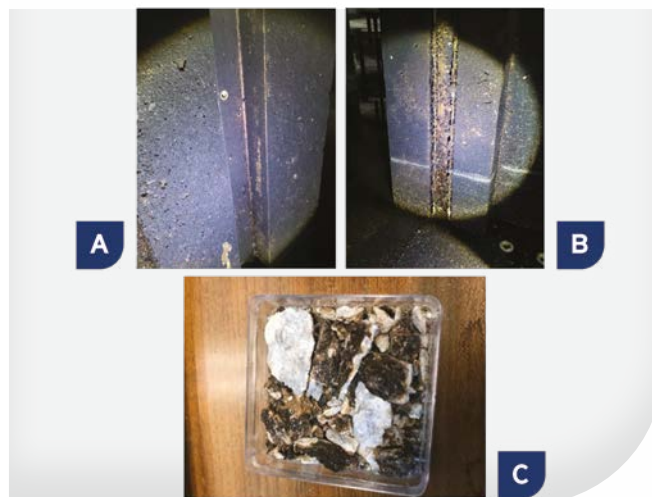
En condition in situ, dans le bassin de nitrification à Seine aval, la surface des échantillons est rapidement recouverte de biofilm dès la première semaine d'exposition. Leur vitesse de corrosion augmente les trois premières semaines, diminue et se stabilise jusqu'à la fin de l'essai (15 mois) à un niveau faible (ne dépassant pas $1 \mu\text{m}/\text{an}$).

Introduction

L'exploitation des systèmes d'assainissement, qui transportent (réseaux d'assainissement) et dépolluent (usines d'épuration) les eaux usées, entraîne le vieillissement progressif des installations par des phénomènes de corrosion ou de détérioration biogénique des matériaux, notamment des aciers et alliages d'aluminium. De nombreux cas de corrosion de ces matériaux ont été rencontrés par les exploitants de système d'assainissement au SIAAP. La **FIGURE 17** montre des dommages des rails en alliage d'aluminium servant de glissière à des batardeaux dans l'unité de nitrification de l'usine Seine aval. La corrosion des rails, survenue après seulement quelques années de mise en service, rend impossible la mise en place des batardeaux d'isolement et perturbe ainsi le bon fonctionnement de l'usine. La caractérisation, la compréhension et la maîtrise des processus de corrosion des métaux rencontrés en assainissement représente donc, au-delà de l'enjeu opérationnel stratégique, un intérêt scientifique certain.

FIGURE 17

Usine Seine aval – Bassin de nitrification : un rail en bon état (A), un rail corrodé (B), produits de corrosion du rail corrodé (C) (visite du site le 17.10.2019)



1. Mise en place d'une méthode de caractérisation de corrosion accélérée

L'étude de la corrosion des métaux a été menée, en eaux nitrifiées prélevées à l'usine Seine aval sur la période 2019 – 2022, sur deux alliages fréquemment utilisés en assainissement, l'acier inoxydable 316L et l'alliage d'aluminium AA6061 dont les compositions chimiques sont données dans les **TABLEAUX 3** et **4**. En répondant à la problématique du SIAAP, deux types de corrosion suspectés sont considérés : la corrosion uniforme (ou corrosion généralisée) et la corrosion par piqûre. Une méthode permettant de caractériser ces types de corrosion de façon accélérée dans les conditions de laboratoire, mesure de la résistance de polarisation R_p et détermination du potentiel de piqûration E_{piq} , a été mise en place.

Acier inoxydable
Alliage d'aluminium
Corrosion
Eau nitrifiée
Activité microbienne

MOTS CLÉS

TABLEAU 3

Composition chimique (en % massique) de l'acier inoxydable 316L (1.4404) selon la norme EN 10088-2

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Fe
≤ 0,03	≤ 2,0	< 0,045	≤ 0,015	≤ 1,0	16,5 - 18,5	10,0 - 13,0	2,0 - 2,5	≤ 0,11	balance

TABLEAU 4

Composition chimique (en % massique) de l'alliage d'aluminium AA6061 selon la norme NF EN 573 - 3

Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
0,40 - 0,80	0,70	0,80 - 1,20	0,15 - 0,40	0,15	0,04 - 0,35	0,25	0,15	balance

1.1. Corrosion uniforme – Mesure de la résistance de polarisation R_p

La corrosion uniforme se déroule sur toute la surface d'un métal. La conséquence de ce type de corrosion est une diminution régulière de l'épaisseur. La vitesse de la corrosion uniforme v_{corr} ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$) est reliée au courant de corrosion i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) par la loi de Faraday :

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} * M_{\text{métal}}}{z_{\text{métal}} * F} \quad \text{Formule 1}$$

où $M_{\text{métal}}$ (g/mol) est la masse molaire du métal corrodé, $z_{\text{métal}}$ le nombre des électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal, F constante de Faraday (96500 C).

Connaissant la masse volumique du métal corrodé $\rho_{\text{métal}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en réduction d'épaisseur Δe (cm/s) :

$$\Delta e = \frac{v_{\text{corr}}}{\rho_{\text{métal}}} \quad \text{Formule 2}$$

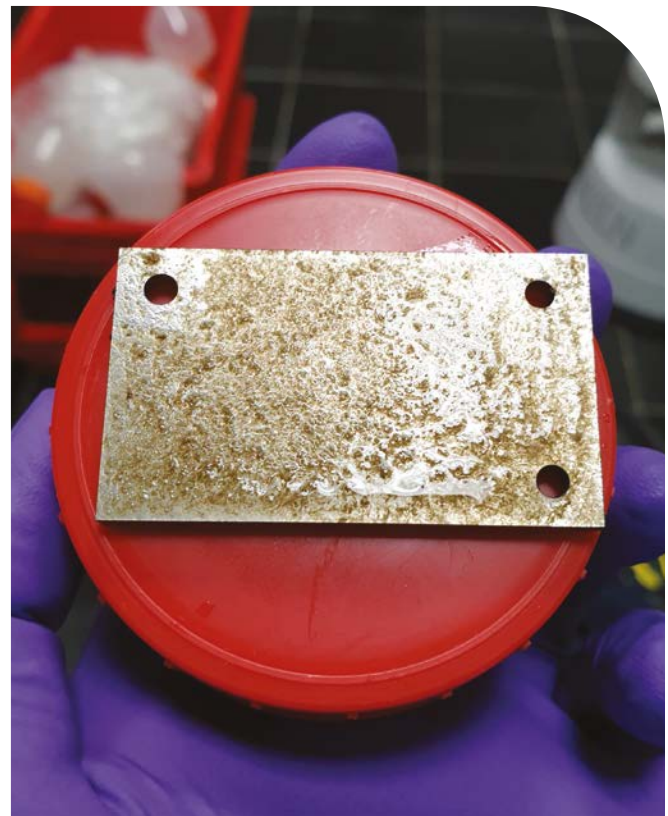
Le courant de corrosion i_{corr} , donc la vitesse de corrosion v_{corr} , est inversement proportionnel à l'inverse de la pente de la courbe courant-potentiel $i(E)$ au potentiel de corrosion E_{corr} , appelée la résistance de polarisation R_p , selon la relation de Stern-Geary (**formule 3**) :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Formule 3}$$

Le coefficient de Stern-Geary, B , est une constante dépendant du mécanisme de la corrosion et doit être déterminé pour chaque cas particulier. Cependant la compilation des données de la littérature donne, dans la majorité des cas, des valeurs pour ce coefficient proches de 20 mV.

La mesure de la résistance de polarisation R_p par le tracé de la courbe courant-potentiel $i(E)$, appelée aussi courbe de polarisation, au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} du métal permet alors une détermination instantanée de sa vitesse de corrosion. Même sans connaître la valeur exacte de B , l'évolution de $1/R_p$ reflète celle de la vitesse de corrosion v_{corr} du métal.

La **FIGURE 18A** montre des courbes courant-potentiel $i(E)$ de l'acier 316L et de l'alliage AA6061 tracées au voisinage de leur potentiel de corrosion en eau nitrifiée. Dans ces domaines de potentiel, les courbes $i(E)$ sont des droites dont l'inverse de la pente est égal à la résistance de polarisation R_p qui est de $3 \cdot 10^5$ et $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'acier 316L et l'alliage AA6061 respectivement. La vitesse de corrosion uniforme Δe des



alliages dans l'eau nitrifiée, calculée selon les **formules 1 et 3** est de $1 \mu\text{m}/\text{an}$ pour l'acier 316L et $2,7 \mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas de l'alliage AA6061.

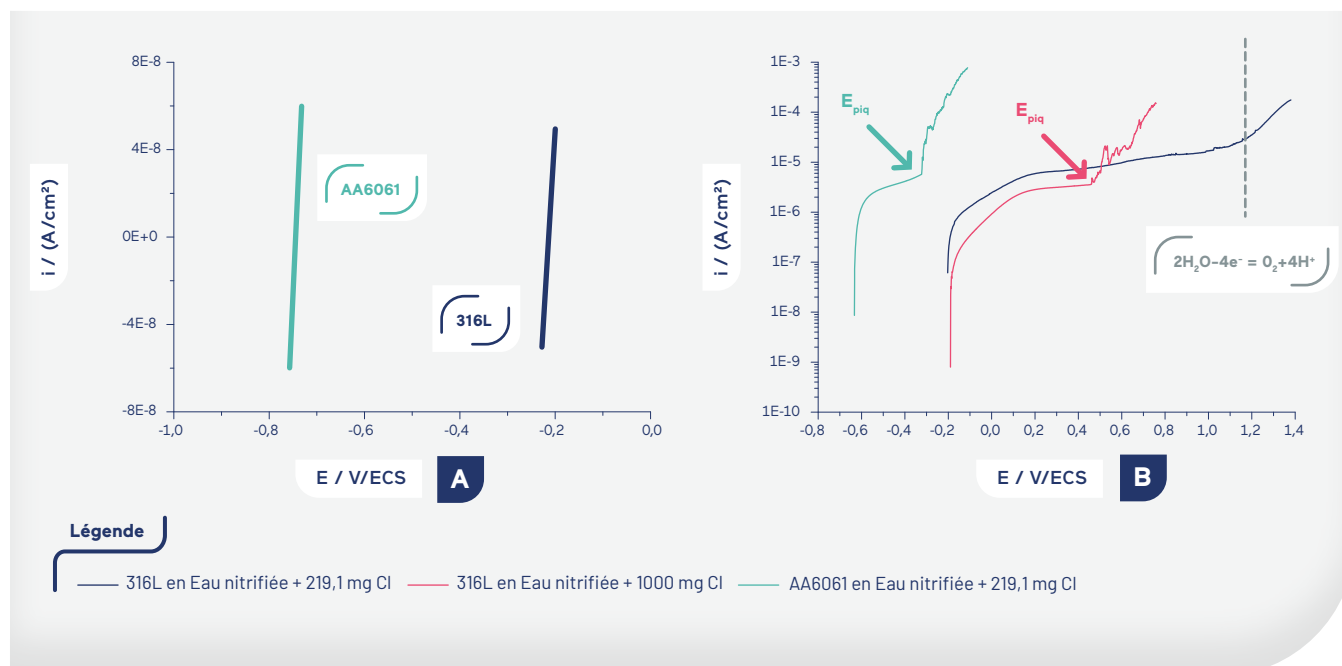
1.2. Corrosion par piqûre – Détermination du potentiel de piqûration E_{piq}

Comme tous les métaux dont la résistance à la corrosion dépend du pouvoir protecteur d'un film passif, l'acier 316L et l'alliage d'aluminium AA6061 sont sensibles à la corrosion localisée par piqûres dans les milieux neutres contenant des chlorures. La corrosion par piqûres se produit sur une petite zone de la surface métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. Si aucune autoréparation de cette piqûre ne se produit, sa propagation peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique. Une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution E_{piq} qui correspond à la germination des piqûres.

La **FIGURE 18B** montre une courbe courant-potentiel $i(E)$ anodique obtenue avec l'acier 316L en eau nitrifiée (courbe bleue). Typique d'un métal passivable, elle est caractérisée par la présence d'un palier de passivation, un large domaine de potentiel (de 0,1 à 1,1 V) où le courant reste sensiblement constant ($\sim 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$). L'augmentation du courant à des potentiels plus anodiques que 1,1 V est due à l'oxydation de l'eau avec le dégagement de l'oxygène.

FIGURE 18

Acier inoxydable 316L et alliage d'aluminium AA6061 en eau nitrifiée après 2 h d'immersion (A), mesure de la résistance de polarisation R_p (B), courbe de polarisation anodique



Lorsque la piqûration se produit, le courant augmente, à des potentiels moins anodiques que le potentiel de l'oxydation de l'eau (FIGURE 18B) : courbe rouge pour l'acier 316L ; courbe verte dans le cas de l'alliage AA6061). Ce potentiel où le courant augmente brusquement à cause de l'apparition de piqûre est appelé le potentiel de piqûration E_{piq} . Dans la FIGURE 18B, E_{piq} est de -0,32 et 0,51 V pour l'alliage AA6061 (courbe verte) et l'acier 316L (courbe rouge) respectivement. Plus E_{piq} est anodique, plus l'apparition de piqûre est difficile, plus la résistance à la corrosion par piqûre du métal est élevée. Le potentiel de piqûration E_{piq} est donc bien un critère pour évaluer la résistance à la corrosion par piqûres des alliages étudiés.

2. Étude paramétrique sur la corrosion des alliages métalliques en eaux d'usine d'épuration

La corrosivité des eaux nitrifiées vis-à-vis de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 dépend, en plus de la nature du métal, des caractéristiques du milieu (pH, composition chimique, oxygénation, activité bactérienne...) et des conditions d'exploitation du système (température, vitesse de circulation de l'eau...). Parmi ces facteurs, le pH et la teneur en chlorure de l'eau nitrifiée ont une influence importante sur la corrosion des alliages étudiés.

2.1. Influence du pH

Le pH de l'eau agit directement sur la stabilité du film passif protecteur formé à la surface du métal et détermine donc sa résistance à la corrosion. La corrosion de l'acier 316L et de l'alliage AA6061 dans l'eau nitrifiée a été étudiée dans le domaine de pH variant de 2 à 10. Les FIGURES 19A et 19B présentent l'évolution, en fonction du pH, de $1/R_p$, paramètre proportionnel à la vitesse de corrosion v_{corr} , pour l'acier 316L et l'alliage AA6061 respectivement.

L'acier inoxydable 316L présente une bonne résistance à la corrosion généralisée dans le domaine de pH de 5 à 10, sa vitesse de corrosion, indépendante du pH, n'étant pas dépassée 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ (calculée avec $B = 26 \text{ mV}$). Par contre, la corrosion est plus importante dans le domaine de pH acide : la vitesse de corrosion de l'acier augmente 5 fois à pH 4, 20 fois à pH 3 et 50 fois à pH 2.

L'alliage d'aluminium AA6061 a une meilleure résistance à la corrosion généralisée dans le domaine de pH de 5 à 6, sa vitesse de corrosion n'étant pas dépassée 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ (calculée avec $B = 26 \text{ mV}$). Cette dernière, légèrement plus élevée dans le domaine de pH de 7 à 10 (de 2 à 3 fois), augmente fortement à des pH acides, 2 - 3 fois à pH 4, des dizaines de fois à pH 3, des centaines de fois à pH 2.

En ce qui concerne la corrosion par piqûre, l'augmentation du potentiel de piqûration E_{piq} de l'alliage AA6061, dans l'eau nitrifiée contenant 200 mg/L de chlorure, à des pH alcalins (FIGURE 19C) s'explique par une meilleure résistance à la piqûration du film d'oxyde plus épais formé à la surface du métal à ces pH.

2.2. Influence de la teneur en chlorure

La présence de chlorures dans les eaux nitrifiées constitue principalement le risque de la corrosion par piqûre pour l'acier inoxydable 316L et l'alliage d'aluminium AA6061. La concentration des chlorures dans les eaux en entrée de

nitrification à l'usine Seine aval mesurée entre 2006 et 2018 (FIGURE 20A) varie entre 100 et 200 mg/L avec des pics pouvant atteindre 1000 mg/L. Dans les conditions expérimentales de l'étude, la piqûration, caractérisée par le potentiel de piqûration E_{piq} , est observée sur l'alliage AA6061 pour les teneurs de chlorure supérieures à 100 mg/L (FIGURE 20B). Dans le cas de l'acier 316L, elle se produit à des concentrations de chlorure plus élevées (≥ 1000 mg/L). Mais pour les deux métaux étudiés, lorsque la teneur en chlorure de l'eau augmente, le potentiel de piqûration E_{piq} diminue fortement, traduisant ainsi la baisse de leur résistance à la corrosion par piqûre (FIGURE 20B).

FIGURE 19

Évolutions en fonction du pH de $1/R_p$ des alliages, 316L (A) et AA6061 (B), et du potentiel de piqûration E_{piq} de AA6061 (C)

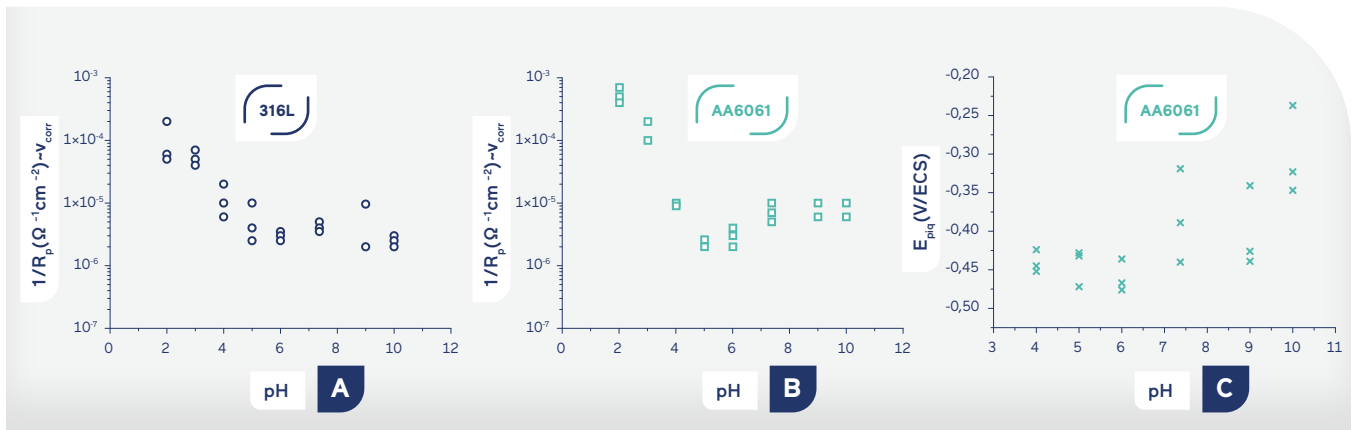
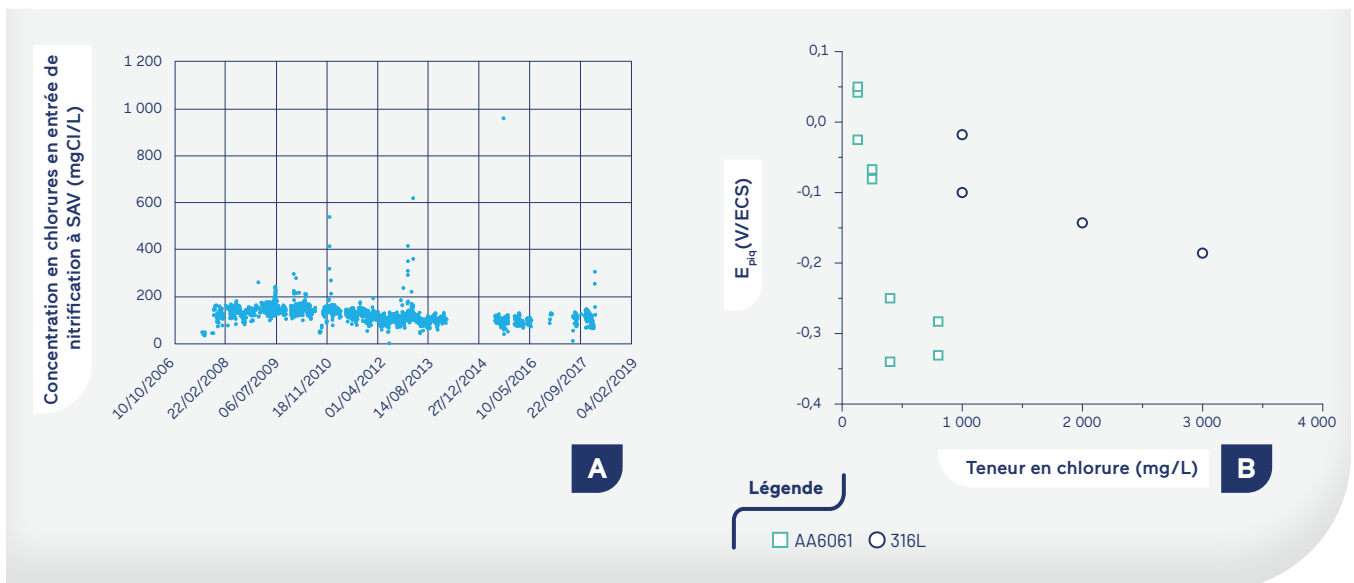


FIGURE 20

Concentration en chlorure dans les eaux en entrée de nitrification à l'usine Seine aval mesurée entre 2006 et 2018 (A); Potentiel de piqûration E_{piq} de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 en fonction de la teneur en chlorure de l'eau nitrifiée (B)



3. Essai de corrosion *in situ* en bain de nitrification

Dans le but de déterminer la nature et la cinétique des dégradations des métaux utilisés en assainissement en conditions réelles de fonctionnement, une étude, d'une durée de 15 mois, sur la corrosion *in-situ* de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 a été menée dans le bassin de nitrification de l'usine Seine aval. Les échantillons 316L et AA6061 ont été prélevés périodiquement et étudiés au laboratoire par des techniques électrochimiques associées aux examens et analyses de surface. L'analyse des échantillons a montré que :

La surface des échantillons est recouverte de biofilm dont la formation a été constatée dès leur première semaine d'exposition (FIGURES 21 et 22). L'existence d'un film organique (biofilm) a été mise en évidence lors de l'analyse élémentaire au microscope électronique à balayage (MEB) par la présence

simultanée du carbone et de l'oxygène à la surface métallique (FIGURES 21 et 22C, 22D, 22G et 22H).

La vitesse de corrosion uniforme v_{corr} de l'acier 316L et de l'alliage AA6061 est proportionnelle à $1/R_p$, dont les évolutions au cours de l'essai *in situ* sont présentées dans la FIGURE 23A et B. Pour les deux alliages étudiés, la vitesse de corrosion v_{corr} augmente pendant les 21 premiers jours (de 0,1 à 0,6 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour 316L et de 0,3 à 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas de AA6061 si v_{corr} est calculée avec $B = 26 \text{ mV}$), diminue ensuite entre 21 et 150 jours puis se stabilise jusqu'à la fin de l'essai, 447 jours (0,02 et 0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour 316L et AA6061 respectivement).

Le potentiel de piqûration E_{piq} des échantillons d'alliage AA6061 augmente avec le temps d'exposition t (FIGURE 23C) indiquant ainsi l'augmentation de la résistance de l'échantillon à la piqûration ce qui pourrait être expliqué par le renforcement avec le temps de la couche d'oxyde d'aluminium protectrice à sa surface.

FIGURE 21

Essai de corrosion *in situ* à l'usine Seine aval : acier inoxydable 316L après 7 jours (A) à (D) et 125 jours (E) à (H) d'exposition

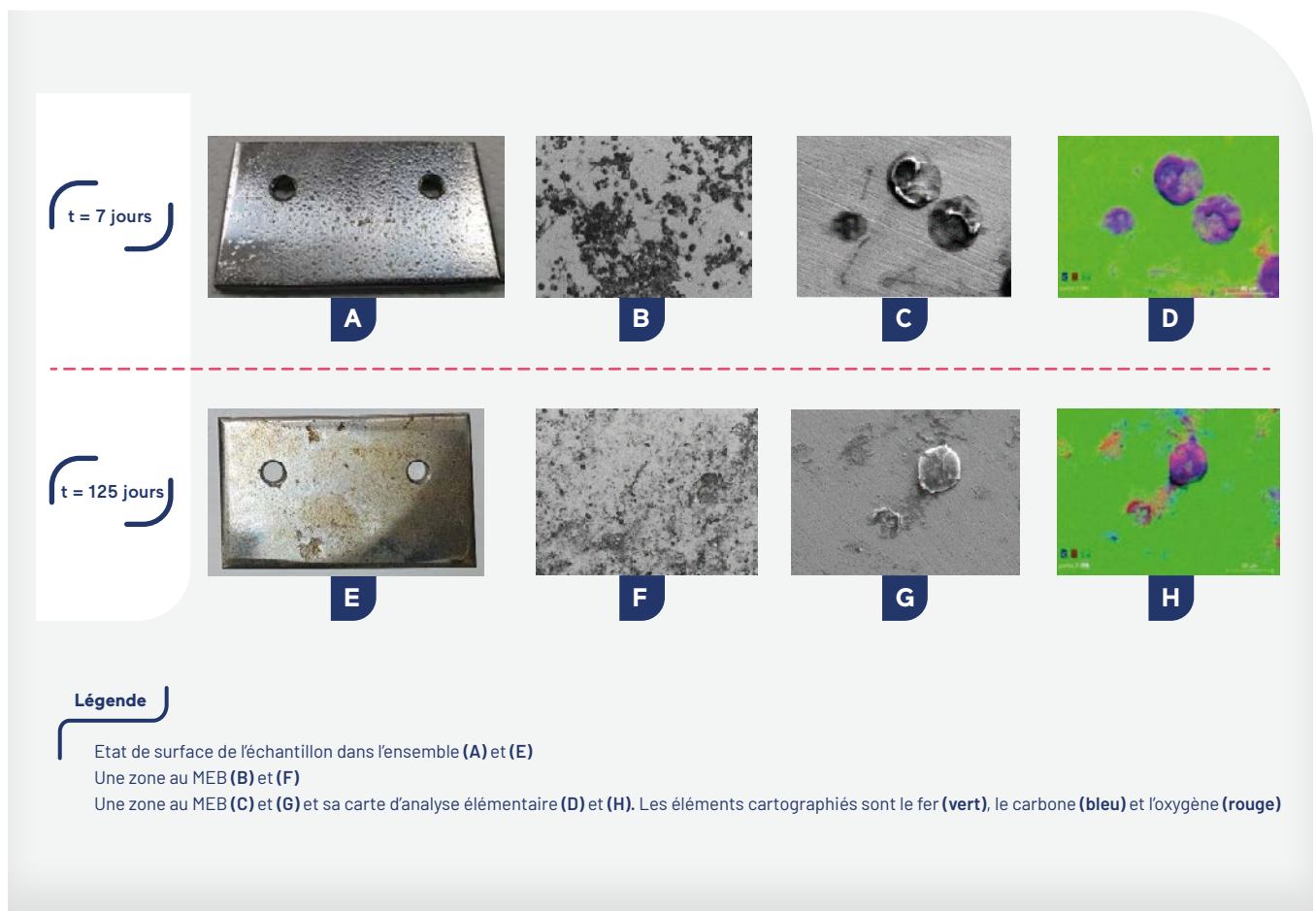


FIGURE 22

Essai de corrosion in situ à l'usine Seine aval : alliage AA6061 après 7 jours (A) à (D) et 125 jours (E) à (H) d'exposition

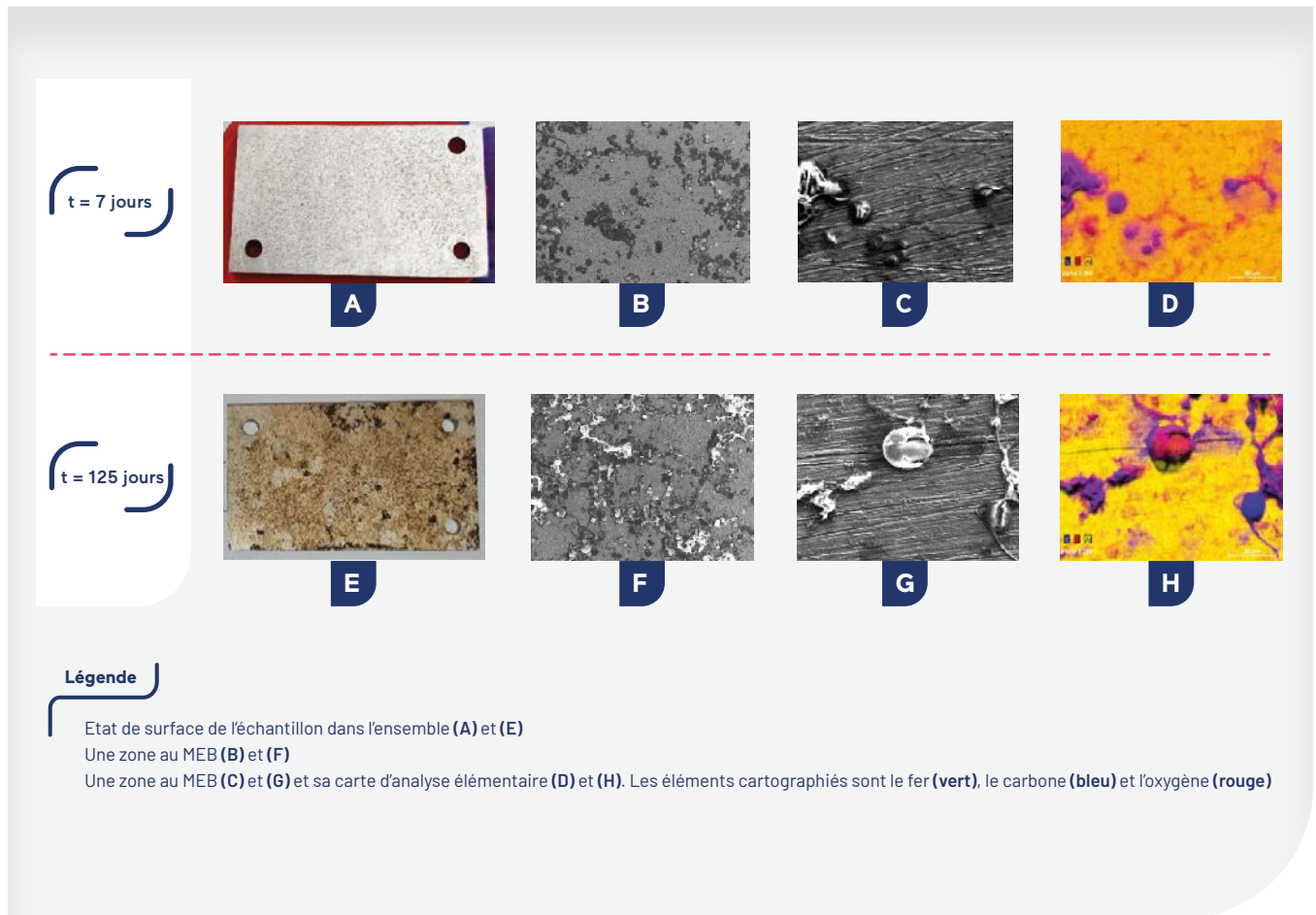
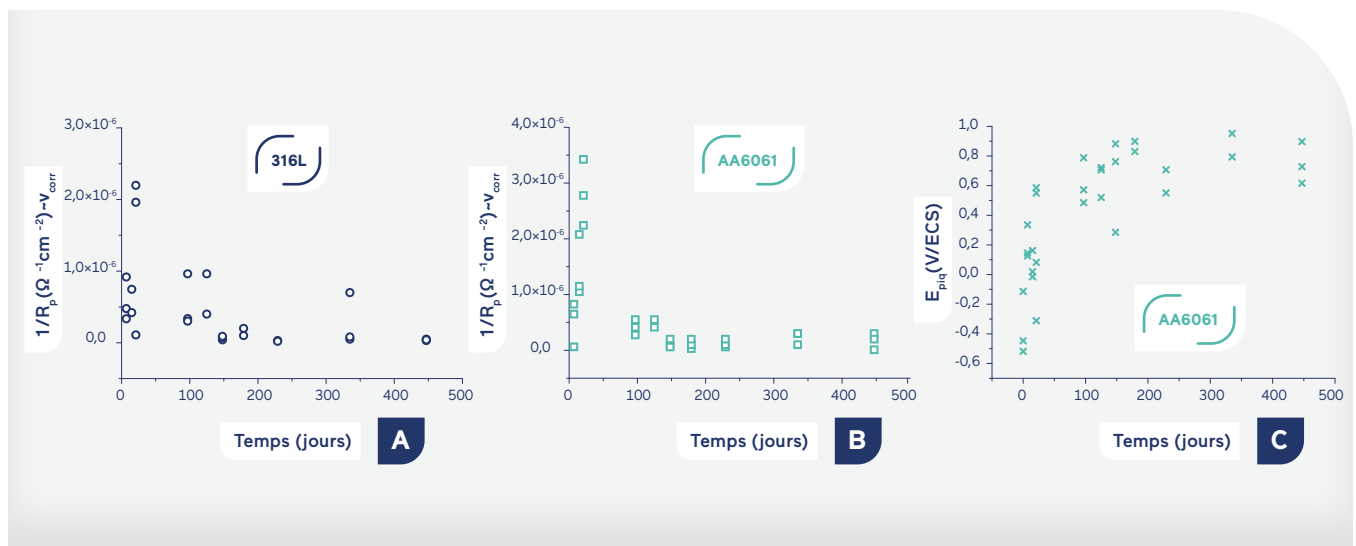


FIGURE 23

Essai de corrosion in situ à l'usine Seine aval. Evolutions en fonction du temps d'exposition t de $1/R_p$ des alliages, 316L (A) et AA6061 (B), et du potentiel de piqûration E_{piq} de AA6061 (C)



Conclusion

Une méthode de caractérisation de corrosion de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 dans l'eau nitrifiée, prélevée à l'usine de Seine aval, a été mise en place dans les conditions de laboratoire : la vitesse de la corrosion uniforme des alliages est évaluée par la mesure de la résistance de polarisation R_p , leur résistance à la piqûration par la détermination du potentiel de piqûration E_{piq} . Dans l'eau nitrifiée de pH neutre (~ 7,5), en condition de laboratoire, la vitesse de corrosion généralisée est relativement faible, de ~1 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour l'acier 316L et ~3 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans le cas de l'alliage AA6061. Cependant, la résistance à la corrosion des alliages dépend fortement du pH de l'eau nitrifiée. Pour l'acier 316L, sa vitesse de corrosion, indépendant du pH dans le domaine de pH de 5 à 10, augmente fortement lorsque le pH diminue dans le domaine de pH de 4 à 2 (de 5 fois à pH 4, 50 fois à pH 2). Dans le cas de l'alliage d'aluminium AA6061, la corrosion, faible dans le domaine de pH de 5 à 6, est légèrement plus importante en milieu alcalin (pH de 7 à 10) et s'aggrave rapidement avec la diminution du pH en milieu acide (pH 4 - 2), sa vitesse de corrosion augmentant des centaines de fois à pH 2.

La piqûration a été observée, dans les conditions expérimentales utilisées, sur l'alliage d'aluminium AA6061 lorsque la teneur en chlorure de l'eau nitrifiée est supérieure à 100 mg/L. Ce seuil est beaucoup plus important dans le cas de l'acier 316L (1000 mg/L). Pour les deux alliages, la résistance à la corrosion par piqûre diminue avec l'augmentation de la teneur de chlorure en eau.

Dans l'essai de corrosion *in situ* d'une durée de 15 mois, réalisé dans le bassin de nitrification de l'usine Seine aval, la surface des échantillons d'acier 316L et d'alliage d'aluminium AA6061 est recouverte du biofilm dès la première semaine d'exposition. Leur vitesse de corrosion, augmente pendant les 21 premiers jours, diminue ensuite entre 21 et 150 jours puis se stabilise jusqu'à la fin de l'essai, reste faible, ne dépassant pas 1 $\mu\text{m}/\text{an}$.

En conclusion, il semblerait que les conditions du milieu contribuant à la corrosion des alliages métalliques dans les bassins de nitrification à culture fixe sont : pH < 5 ou pH > 7,5 et concentrations en chlorure > 100 mg/L. Ces conditions qui favorisent la corrosion sont retrouvées ponctuellement lors de l'exploitation des ouvrages (fuite de réactifs, chômage prolongé...). De plus, un biofilm est susceptible de se développer rapidement sur les pièces, mais il ne semble pas créer des conditions locales favorisant la corrosion à long-terme.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- NF EN 10088-2:2014 Aciers inoxydables - Partie 2 : Conditions techniques de livraison des tôles et bandes en acier de résistance à la corrosion pour usage général, 9 p.
- NF EN 573-3:2003. Aluminium et alliages d'aluminium - Composition chimique et forme des produits corroyés - Partie 3 : composition chimique, 25 p.
- CROLET J.E., BERANGER G. (1998). Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150 V2, *Techniques de l'ingénieur*, 21 p.
- BÉRANGER G., MAZILLE H., (2002). Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes, *Hermes Science Publications*, 352 p.
- GABRIELLI C., TAKENOUTI H. (2010). Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires, COR810 V1, *Techniques de l'ingénieur*, 17 p.
- MOULINIER F. (2010). Combien coûte la corrosion ? *Techniques Sciences Méthodes*, 7/8.

Liste des figures

- **197** ——— **FIGURE 1** : Évolution de la perméabilité intrinsèque (rapport L_p/L_{p0}) lors du vieillissement en laboratoire et sur site
- **198** ——— **FIGURE 2** : Spectres FTIR ($600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) de membranes vieilles à l'échelle laboratoire et à pleine échelle (A). Agrandissement de la région caractéristique de la PVP et de ses produits de dégradation ($1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) pour les échantillons vieillis à l'échelle laboratoire (B) et à pleine échelle (C), ainsi que la teneur en PVP en fonction de la dose d'exposition pour les échantillons aux deux échelles (D)
- **199** ——— **FIGURE 3** : Volume poreux et distribution de tailles de pores sur les échantillons vieillis en laboratoire (A) et à pleine échelle (B)
- **200** ——— **FIGURE 4** : Relation entre l'évolution de la teneur en PVP et les changements de L_p/L_{p0} pour les membranes vieilles à l'échelle du laboratoire et à pleine échelle
- **201** ——— **FIGURE 5** : Représentation d'une cuve membranaire, d'une cassette et des modules Zeeweed® 500D
- **204** ——— **FIGURE 6** : L_p/L_{p0} en fonction du temps pour les échantillons prélevés à SAV et SEM
- **204** ——— **FIGURE 7** : Évolution de la teneur en agent hydrophile avec le temps pour les fibres prélevées à SAV et SEM
- **205** ——— **FIGURE 8** : Perméabilité en boue normalisée en fonction du temps pour les BAM de SAV (A) et SEM (B)
- **210** ——— **FIGURE 9** : Photographies d'une caisse contenant les échantillons de CEM I, CEM II, CEM III et CEM V avant exposition
- **211** ——— **FIGURE 10** : Photographies des échantillons de mortier CEM I, CEM II, CEM III et CEM V avant et après 3,7 ans d'exposition sur l'EGN 61 et 98
- **212** ——— **FIGURE 11** : Variation de diamètre (en %) des échantillons à base de CEM I, CEM II, CEM III et CEM V au cours de 3,7 ans d'exposition sur l'EGN 61 (A) et EGN 98 (B)
- **212** ——— **FIGURE 12** : Dégradation du béton sur une paroi au-dessus du plancher d'un biofiltre nitrifiant de l'usine Seine aval du SIAAP
- **213** ——— **FIGURE 13** : Photographies de l'évolution de l'aspect visuel des mortiers à base de CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés 26 mois dans la partie supérieure d'un bassin Biostyr®
- **214** ——— **FIGURE 14** : Variation massique des échantillons à base de CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés 26 mois dans un bassin de traitement biologique aéré
- **215** ——— **FIGURE 15** : Suivi des variations massiques d'échantillons de pâtes de ciment CEM I en immersion dans différentes solutions aqueuses de composés azotés
- **217** ——— **FIGURE 16** : Bioréacteurs pour étudier la durabilité des matériaux cimentaire lors de la nitrification

- **221** — **FIGURE 17** : Usine Seine aval – Bassin de nitrification : un rail en bon état (A), un rail corrodé (B), produits de corrosion du rail corrodé (C)(visite du site le 17.10.2019)
- **223** — **FIGURE 18** : Acier inoxydable 316L et alliage d'aluminium AA6061 en eau nitrifiée après 2 h d'immersion (A), mesure de la résistance de polarisation R_p (B), courbe de polarisation anodique
- **224** — **FIGURE 19** : Évolutions en fonction du pH de $1/R_p$ des alliages, 316L (A) et AA6061 (B), et du potentiel de piqûration E_{piq} de AA6061 (C)
- **224** — **FIGURE 20** : Concentration en chlorure dans les eaux en entrée de nitrification à l'usine Seine aval mesurée entre 2006 et 2018 (A); Potentiel de piqûration E_{piq} de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage d'aluminium AA6061 en fonction de la teneur en chlorure de l'eau nitrifiée (B)
- **225** — **FIGURE 21** : Essai de corrosion in situ à l'usine Seine aval : acier inoxydable 316L après 7 jours (A) à (D) et 125 jours (E) à (H) d'exposition
- **226** — **FIGURE 22** : Essai de corrosion in situ à l'usine Seine aval : alliage AA6061 après 7 jours (A) à (D) et 125 jours (E) à (H) d'exposition
- **226** — **FIGURE 23** : Essai de corrosion in situ à l'usine Seine aval. Evolutions en fonction du temps d'exposition t de $1/R_p$ des alliages, 316L (A) et AA6061 (B), et du potentiel de piqûration E_{piq} de AA6061 (C)

Liste des tableaux

- **202** — **TABLEAU 1** : Caractéristiques de fonctionnement des BAM de SAV et SEM
- **203** — **TABLEAU 2** : Moyennes et écarts-types des conditions de fonctionnement des cuves membranaires des BAM SAV et SEM
- **221** — **TABLEAU 3** : Composition chimique (en % massique) de l'acier inoxydable 316L (1.4404) selon la norme EN 10088-2
- **221** — **TABLEAU 4** : Composition chimique (en % massique) de l'alliage d'aluminium AA6061 selon la norme NF EN 573 – 3



4

CONCEPTS INNOVANTS : RECHERCHE AMONT - VALORISATION DES RESSOURCES

232 — INTRODUCTION

234 — CHAPITRE 1

Réduction du phosphore et potentiel de récupération de vivianite sur des usines d'épuration : cas de Seine aval et Viikinmäki

244 — CHAPITRE 2

Modélisation des bénéfices des scénarios de séparation à la source des urines sur les usines d'épuration des eaux usées dans un bassin hydrographique urbain

256 — CHAPITRE 3

Valorisation électrochimique de l'azote et de l'hydrogène contenus dans l'urine

268 — CHAPITRE 4

Traitement biologique de l'azote des digestats de méthanisation : étude de l'inhibition par les polyacrylamides

278 — CHAPITRE 5

Valorisation de boues digérées par un procédé de gazéification catalytique hydrothermale

290 — CHAPITRE 6

Tuba électromicrobien pour limiter la consommation énergétique des installations de traitement des eaux

INTRODUCTION



Sam Azimi

SIAAP - Direction Innovation



Mathieu Spérandio

INSA Toulouse - TBI

L'AXE 4 a pour objectifs d'évaluer les modes de gestion et les procédés innovants permettant la valorisation des ressources contenues dans les eaux usées et les déchets issus du territoire francilien et de prospector les voies de traitement et de valorisation émergentes et en rupture par rapport aux pratiques industrielles actuelles. Les principales avancées obtenues au sein de l'AXE 4 lors de la deuxième phase de Mocopée sont retracées ci-après en six chapitres, portant notamment sur la récupération des nutriments et l'énergie contenus dans les eaux usées en vue de leur valorisation (5 chapitres) et les nouvelles voies de traitement des eaux résiduaires urbaines (1 chapitre).

Les travaux présentés dans les chapitres 1 à 5 cherchent à répondre aux principaux défis que posent actuellement la valorisation de l'azote, du phosphore et de l'énergie, en intégrant des modes de gestion en rupture comme la séparation de l'urine et la conversion directe de l'urée par voie électro-

chimique qui deviendrait alors possible sur l'urine. Par ailleurs, pour le phosphore, il est nécessaire de développer une approche adaptée pour les filières du SIAAP qui contiennent des apports de sels métalliques (fer en particulier) et pour lesquels la récupération de struvite n'est pas possible. C'est pourquoi nous nous tournons vers des approches permettant de récupérer des phosphates de fer (vivianite).

L'autre grand enjeu est la sobriété énergétique des procédés et la valorisation énergétique de la matière organique. Le traitement optimal des digestats est ainsi évalué pour apporter des recommandations sur des technologies nouvelles de traitement biologique, peu consommatrices d'énergie et économes en réactifs chimiques (nitrification partielle, anammox). Enfin, la gazéification hydrothermale est abordée comme un procédé en rupture pour la récupération de l'énergie, cette technologie est un autre pilier du programme.

Dans le **CHAPITRE 1**, portant sur la récupération du phosphore, les résultats issus de l'étude sur la formation de la vivianite (phosphate de fer) dans les boues de différents ouvrages des usines d'épuration du SIAAP et de son homologue en Finlande, HSY (Helsinki Region Environmental Services), sont présentés. Ces résultats ont permis de mettre en évidence une cinétique de réduction du fer assez rapide au sein de la filière de traitement de boues. Ces résultats sont très encourageants et présagent la possibilité de récupérer le phosphore dans les boues non-digérées (en particulier dans les boues primaires et secondaires) ce qui éviterait les problèmes d'encrassement des digesteurs.

Le **CHAPITRE 2** présente une étude réalisée pour évaluer la faisabilité et l'intérêt de réaliser la séparation de l'urine à la source sur un scénario territorial (Marne aval, SIAAP) avec trois configurations différentes. Cette étude a permis de quantifier les bénéfices pour l'usine d'épuration tels qu'une réduction des pics de charge en azote ce qui représenterait une réduction de la demande énergétique au niveau des biofiltres pour la nitrification et des économies de méthanol au niveau de la post-dénitrification. Cela permettrait également une diminution importante des émissions de N_2O . Néanmoins, à ce stade, cela nécessiterait un développement important de la séparation à la source, ce qui est difficilement réalisable d'un point de vue logistique.

Le **CHAPITRE 3**, quant à lui, se focalise sur l'étude d'une technologie de valorisation de l'azote ammoniacal de l'urée par voie électrochimique (projet ANR HYUREA), qui permettrait à la fois son oxydation en diazote et la production d'une source d'énergie renouvelable, l'hydrogène. Les premiers résultats de cette étude encore au stade de la recherche amont, sont assez encourageants, avec des électrolyses « idéales » de courtes durées. La formation de N_2 est également observée, avec des rendements faradiques d'environ 25 %. Les questions scientifiques majeures qui feront l'objet des études à venir se basent sur la mise au point de matériaux d'électrodes plus efficaces vis-à-vis de la production du N_2 et sur l'optimisation du réacteur qui permettrait une meilleure collecte de l'hydrogène produit.

L'étude des procédés de traitement de l'azote dans les effluents issus de digestion (nitritation et anammox), est présentée dans le **CHAPITRE 4**. Ce travail a mis en évidence certaines limites ou points de vigilance du procédé de nitrification partielle couplé potentiellement à anammox pour le traitement de l'azote des jus de digestats. En particulier la sensibilité de la nitritation aux inhibitions par les polymères de déshydratation (polyacrylamide) est ici démontrée.



La maîtrise des activités nitrifiantes dans les procédés spécifiques de nitritation et nitratisation demande donc un bon dosage en amont et une bonne qualité des surnageants de digesteurs.

Le **CHAPITRE 5** présente les résultats préliminaires d'une étude sur le procédé de gazéification hydrothermale ayant pour objectif de valider la faisabilité de l'intégration de ce procédé aux filières actuelles de traitement des boues au SIAAP. Les boues digérées ou partiellement digérées provenant des différentes usines d'épuration ont toutes montré un potentiel de gazéification hydrothermale intéressant avec des taux de gazéification avoisinant les 40-50 % en réacteur discontinu. L'objectif opérationnel serait d'être en capacité d'émettre des recommandations quant à la pertinence économique et environnementale que peut avoir l'intégration de ce procédé au sein des filières du SIAAP.

Pour finir, le transfert d'oxygène constituant le plus gros poste de consommation d'énergie des usines est traité dans le **CHAPITRE 6**, c'est un projet très original qui a pour but de remplacer l'insufflation d'air par des électrodes jouant le rôle de tubas microbiens. Ce chapitre, issu des résultats du projet ANR Biotuba, présente les procédés électro-microbiens comme une technologie d'avenir pour le traitement et la valorisation des déchets, basée sur la catalyse de réactions électrochimiques par des biofilms microbiens à la surface d'électrodes. Les résultats encourageants des essais à l'échelle laboratoire vis-à-vis de la dégradation de la matière organique en utilisant Biotuba, confirment une potentielle économie d'énergie du fait de la diminution des besoins en aération.



CHAPITRE 1

Réduction du phosphore et potentiel de récupération de vivianite sur des usines d'épuration : cas de Seine aval et Viikinmäki

Lobna Amin^{1,2}, Raed A. Al-Juboori^{1,6}, Fredrik Lindroos³, Mansour Bounouba², Kati Blomberg⁴, Melissa Lopez Viveros⁵, Marina Graan⁴, Sam Azimi⁵, Johan Lindén³, Anna Mikola¹, Mathieu Spérandio^{2*}

¹Université d'Aalto, Département de l'environnement, Finlande

²TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France - *sperandio@insa-toulouse.fr

³Université Åbo Akademi, Faculté des sciences et de l'ingénierie physique, Finlande

⁴HSY, autorité des services environnementaux de la région d'Helsinki, Traitement des eaux usées, Finlande

⁵SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

⁶NYUAD Water Research, New York University, USA - Abu Dhabi Campus, Abu Dhabi, Emirats Arabes Unis

RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous voulons évaluer les modalités de formation de la vivianite (phosphate de fer) au sein des ouvrages des usines d'épuration, pour envisager les différentes options de récupération. Nous avons échantillonné deux usines d'épuration, Viikinmäki (VIK) en Finlande et Seine aval (SAV) en France, pendant 10 semaines pour évaluer le degré de réduction du fer, les interactions du soufre et du phosphore avec le fer, et la quantité de vivianite qui peut être formée et récupérée avant d'atteindre le digesteur. Les analyses confirment que la réduction du fer est très avancée avant la digestion anaérobie et en particulier dans les boues primaires et secondaires après passage dans les décanteurs primaires. Cela constitue une information importante puisque la vivianite pourrait donc être collectée avant les digesteurs et ainsi éviter les problèmes d'encrassement de ces derniers. La concentration en fer réduit est favorable à la formation de vivianite sur les deux usines de SAV et VIK. Le niveau de fer dans les boues (par rapport au phosphore) est deux fois plus élevé à VIK comparativement à SAV du fait des différences de dosage de sel de fer. Le lien avec les concentrations en sulfates n'est pas encore clairement mis en évidence. Les analyses Mössbauer, SEM, EDX devront apporter les confirmations pour démontrer la présence de formes cristallines de vivianite, ainsi que la corrélation supposée entre le niveau de réduction du fer et la formation de vivianite.

Introduction

La vivianite est un minéral naturellement présent dans l'environnement (Rodgers, 1977; Rothe *et al.*, 2016), et elle peut être utilisée pour l'extraction du fer et/ou du phosphore. Ce phosphate de fer peut se former naturellement dans les usines d'épuration qui traitent le phosphore par ajout de sel de fer (Frossard *et al.*, 1997; Wilfert *et al.*, 2016, 2018). L'intérêt pour la valorisation du phosphore, et notamment sous forme de vivianite, est croissant. D'une part, le phosphore devient une ressource rare avec une très forte demande (Desmidt *et al.*, 2015), et d'autre part, si le phosphore n'est pas éliminé par les usines, il peut générer un problème d'eutrophisation (Preisner *et al.*, 2020). De plus, de nos jours, les limites réglementaires de rejet en phosphore sont de plus en plus strictes, ce qui oblige les usines à doser davantage de produits chimiques pour une élimination efficace. Le phosphore éliminé peut précipiter et provoquer le colmatage et l'entartrage des tuyaux (Prot *et al.*, 2021), interrompant ainsi les files de traitement de l'eau (L'exemple de Viikinmäki). La récupération de la vivianite dans les usines ne sera pas seulement une nouvelle voie pour la récupération du phosphore mais réduira également le problème de l'entartrage.

L'une des voies actuelles de récupération du phosphore est sous forme de struvite. Les usines qui utilisent une élimination biologique améliorée du phosphore (bio-P) ont tendance à récupérer le phosphore sous forme de struvite. Cependant, le taux de récupération reste faible (10 à 30 % du phosphore présent dans l'effluent) (Prot *et al.*, 2022). De plus, les composés de fer présents dans l'eau inhibent sa formation (Doyle & Parsons, 2002), les dosages du fer pour l'élimination chimique du phosphore sont largement déployés pour compléter la déphosphatation biologique. Par conséquent, dans ce cas, la vivianite est une meilleure solution pour la récupération du phosphore. En l'état actuel des connaissances, la récupération sous forme de struvite est idéale pour les usines d'épuration réalisant une élimination biologique du phosphore et la récupération sous forme vivianite idéale pour les usines d'épuration réalisant une élimination physico-chimique.

L'élimination du phosphore par voie chimique est généralement majoritaire par rapport à l'élimination biologique. Par exemple, plus de 50 % des usines en Allemagne, aux Pays-Bas, au Royaume-Uni et en France utilisent l'élimination par voie chimique ou bio-P combiné au traitement chimique (Wilfert *et al.*, 2015). Le fer est le produit chimique le plus utilisé car il peut éliminer efficacement le phosphore, réduire la formation de sulfure d'hydrogène et améliorer la floculation



des boues (Prot *et al.*, 2022). Les usines à dosage de fer ne peuvent pas récupérer le phosphore sous forme de struvite car la vivianite est le principal composé phosphoré trouvé dans la filière boue (Wilfert *et al.*, 2018). La plupart des études menées sur la vivianite se concentrent sur les boues digérées issues des unités de digestion anaérobie, et une étude à échelle pilote a permis de récupérer 80 % de la vivianite des boues digérées à l'aide d'un séparateur magnétique (Wijdeveld *et al.*, 2022). Cependant, peu de chercheurs ont étudié la formation de vivianite ailleurs que dans les boues digérées. Pourtant selon une étude à l'échelle du laboratoire, 2-4 jours semblent suffisants pour que la réduction du fer soit achevée (Prot *et al.*, 2022, Varga *et al.*, 2022).

Dans cette étude, nous avons souhaité comprendre la formation de la vivianite en nous concentrant sur ce qui se passe à l'intérieur des usines d'épuration. L'objectif est de déterminer les différentes zones pour la récupération de la vivianite, autres qu'au sein du digesteur, car de longs temps de rétention ne sont à priori pas nécessaires pour la formation de vivianite. Dans cette étude à grande échelle, nous avons échantillonné deux usines d'épuration différentes, Viikinmäki (VIK) en Finlande et Seine aval (SAV) en France, pendant 10 semaines pour évaluer les interactions du soufre et du phosphore avec le fer, et la quantité de vivianite qui peut être formée et récupérée avant d'atteindre le digesteur.

Vivianite

Phosphate de fer

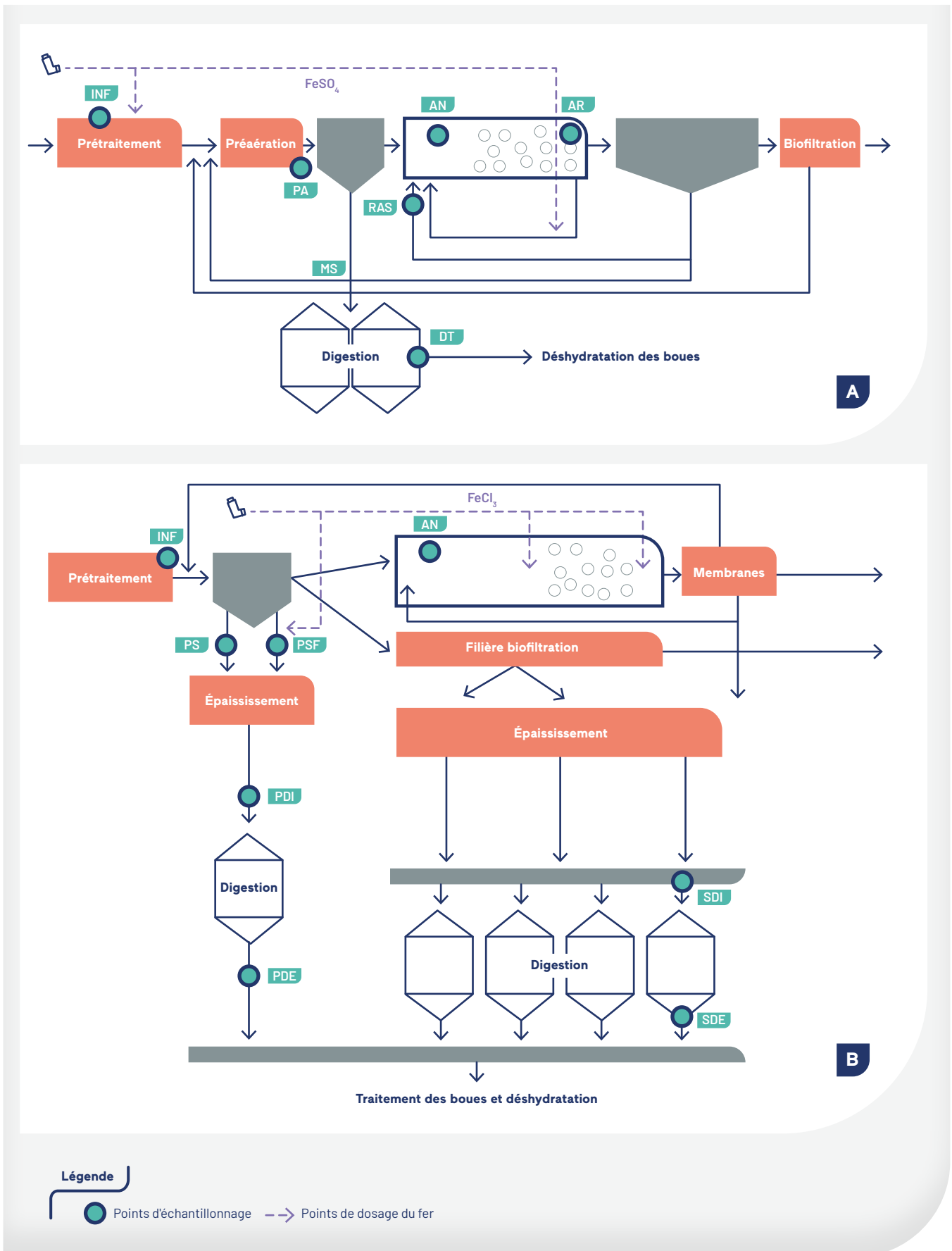
Récupération du phosphore

Réduction du fer

MOTS CLÉS

FIGURE 1

Schéma simplifié des usines d'épuration de Viikinmäki (A) et de Seine aval (B)



1. Matériels et méthode

1.1. Usine d'épuration

Les lieux d'échantillonnage de chaque usine sont indiqués par un cercle vert, suivi d'un symbole de 2 ou 3 lettres dans la **FIGURE 1**. Les 10 semaines d'échantillonnage pour Viikinmäki ont eu lieu entre octobre et novembre 2021, et pour Seine aval, entre avril et juillet 2022. Les conditions étaient normales pour les deux usines, et la température moyenne de l'eau pendant l'échantillonnage était d'environ 18 °C pour VIK, et de 20 °C pour SAV.

Viikinmäki est une usine d'épuration urbaine située à Helsinki. C'est l'une des plus grandes de Finlande, avec une capacité de 300 000 m³/j. La **FIGURE 1** montre le schéma fonctionnel de l'usine. Il s'agit d'une usine typique avec un traitement préliminaire qui comprend 4 unités de dessablage et 3 réservoirs de pré-aération. Chaque bassin de pré-aération dispose de 10 min d'aération et de 50 min sans aération, avec un temps de rétention de 52 min. L'aération a pour but d'oxyder le sulfate de fer qui est dosé dans le dessablage. En moyenne, 3 800 kg Fe/j sont injectés dans le dessableur, et 800 kg Fe/j sont dosés dans les bassins biologiques. Toutes les boues extraites de l'unité de décantation primaire se retrouvent dans les unités de digestion. Il y a 7 files de décantation primaire, et 2 files de digestion, chaque file de digestion est composée de 2 digesteurs. Le temps de rétention des unités de décantation primaire est de 3,5 h et celui des unités de digestion est de 14-17 j.

Seine aval est la plus grande usine d'épuration d'Europe, avec une capacité de 2 millions de m³/jour. La **FIGURE 1** montre le schéma fonctionnel de l'usine. Le traitement biologique est divisé de manière inégale en deux files différentes. La première file, qui reçoit 20 % du débit, est constituée de bassins anaérobies/aérobies typiques suivis d'une membrane (bioréacteur à membranes - BAM). Cette étude se concentre sur cette file puisque le fer n'y est dosé qu'à cet endroit. Du chlorure ferrique est dosé dans la file biologique et après la décantation primaire (point d'échantillonnage PSF). Il y a deux ensembles de digesteurs à Seine aval ; un digesteur primaire, qui reçoit toutes les boues provenant de la décantation primaire, et quatre digesteurs secondaires, qui reçoivent les boues provenant de toutes les files biologiques. Entre la décantation primaire et le digesteur primaire, il y a plusieurs unités de centrifugation et une unité de stockage qui mélange toutes les boues provenant des centrifugeuses, et les pompes vers le digesteur primaire.

Les boues biologiques passent par différents processus d'épaississement, à savoir épaisseur, flottation et centrifugation, jusqu'à atteindre une unité de stockage où toutes les boues sont mélangées avant d'être pompées vers les 4 digesteurs secondaires.

1.2. Technique d'échantillonnage et préparation des échantillons

Pour VIK, les jours d'échantillonnage ont été choisis en milieu de semaine, en évitant les jours de forte ou de faible affluence, et l'heure d'échantillonnage se situait généralement entre 9 et 12 heures. Pour SAV, les jours d'échantillonnage étaient soit le mardi soit le mercredi, et l'heure d'échantillonnage se situait entre 8 et 11 heures. Le volume prélevé était de 2 L à chaque échantillonnage. Un demi-litre a été utilisé pour mesurer la température, le pH, le redox, la conductivité et les solides dissous totaux (TDS) à l'aide de sondes. Les sondes de pH, conductivité et TDS ont été calibrées avant le début de la campagne et une autre fois au milieu de la campagne. Cependant, au début de chaque journée d'échantillonnage, des solutions standards de pH 4, pH 7, 650 µV (600 µV pour SAV), et 1 413 µS/cm ont été mesurées pour s'assurer du bon fonctionnement des sondes.

Dans les 20 min (40 min pour SAV) suivant la collecte des échantillons, un prétraitement a été effectué. Le prétraitement consiste à acidifier environ 20 mL (60 mL pour SAV) de chaque échantillon avec HCl et à mélanger pendant 10 min, jusqu'à ce que le pH descende à moins de 1,5. Ensuite, les échantillons ont été filtrés à l'aide de filtres de 0,45 µm. Pour les échantillons de boues concentrées (MS et DT pour Viikinmäki ; et PS, PSF, PDI, PDE, SDI, et SDE pour SAV), la filtration directe n'était pas possible, donc ces échantillons ont été centrifugés pendant 10 min avant la filtration. Les échantillons acidifiés et filtrés ainsi obtenus ont été conservés dans des récipients étanches à l'air et à l'obscurité pour l'analyse du Fe²⁺ total et du P-PO₄. Pour l'analyse du Fe²⁺ soluble, P-PO₄, SO₄, les mêmes procédures ont été effectuées, mais sans l'étape d'acidification.

1.3. Analyse spectrophotométrique et analyse des solides

Après le prétraitement, les échantillons VIK ont été transportés au laboratoire. Il faut environ 30 min pour effectuer l'analyse du Fe²⁺, du P-PO₄ et du SO₄, et 1 à 2 semaines pour l'analyse du Fe total et du P total. Pour les échantillons de SAV, l'analyse du Fe²⁺ est effectuée manuellement à l'aide de

l'analyse spectrophotométrique, le jour même de l'échantillonnage. Dans un délai de 1 à 2 semaines, toutes les autres analyses ($P-PO_4$, SO_4 , Fe total, et P total) pour SAV sont analysées manuellement en utilisant le même protocole (bluevision).

Pour l'analyse des solides, les échantillons de boues VIK sont passés à travers des filtres de 0,45 μm , et séchés à 105 °C pour déterminer le TSS. Ensuite, les papiers filtres avec les boues séchées sont chauffés à 550 °C pour l'analyse des VSS. Cependant, pour les échantillons de SAV, sans l'étape de filtration les mesures de TS et VS sont déterminées au lieu de TSS et VSS.

1.4. Préparation des échantillons Mössbauer, XRD, et SEM-EDS

Pour les échantillons Viikinmäki, 50 mL de l'échantillon sont centrifugés dans un délai de 5-6 heures à partir de la collecte et le surnageant est jeté. Le reste est placé dans une bouteille sombre reliée à une bouteille d'azote, qui a été purgée d'azote pendant 1-2 jours jusqu'à ce que la boue soit totalement sèche. Cependant, pour SAV, les échantillons de boue, enveloppés dans une feuille d'aluminium, ont été séchés sous vide par lyophilisation pendant 24 heures. Les boues séchées ont été retirées et broyées en poudre fine à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Environ 5 à 10 mg ont été utilisés pour la préparation des pastilles Mössbauer, et le reste a été utilisé pour les mesures XRD, SEM ou EDS. Notez que certains échantillons ont été préparés à l'intérieur d'une boîte à gants et que d'autres ont été préparés dans des conditions normales d'air. Il n'est pas très pratique de travailler à l'intérieur de la boîte à gants, nous avons donc essayé de comparer les pastilles préparées à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte à gants, et nous n'avons pas trouvé de différences significatives. La préparation des échantillons à l'extérieur de la boîte à gants a été réalisée rapidement (moins d'une heure par échantillon). Une fois les granulés préparés, ils ont été scellés sous vide et envoyés pour une analyse Mössbauer. Les pastilles ont toujours été stockées à l'intérieur de la boîte à gants jusqu'à ce que l'analyse Mössbauer soit effectuée. L'appareil utilisé pour l'analyse XRD était le PANalytical X'PERT PRO MPD Alpha1, avec du Cu comme source de rayons X et un monochromateur K-alpha1 (45 kV, 40 mA). L'angle de mesure était de 5 ° à 80 °, la taille du pas était de 0,026 °, et le tour de rotation était de 16 s.

2. Résultats

La **FIGURE 2** montre les concentrations de fer total et de ferreux total pour VIK et SAV pour les 10 semaines d'échantillonnage. Cette figure aide à comprendre les potentiels d'oxydation et de réduction du fer dans les deux usines. Les transformations du fer de ferrique à ferreux aident à identifier les zones potentielles où la vivianite est formée. Tout d'abord, nous pouvons voir que l'axe des y pour VK est le double de l'axe des y pour SAV, ce qui indique une concentration en fer plus élevée à l'usine de VIK. Ceci est attendu puisque le dosage de fer à VIK (4 600 kg Fe/j) est presque le double du dosage de fer à SAV. Dans l'ensemble, pour les deux usines, la concentration en fer augmente à mesure que l'on passe de la conduite d'eau à la conduite de boue. Les concentrations en fer total et en ferreux total de tous les sites d'échantillonnage de la file eau (INF, PA, AN, AR, RAS) étaient inférieures à 900 mg/L et 100 mg/L respectivement. Le fer dans ces zones était principalement du fer ferrique. Pour la ligne de boue, le fer ferreux était prédominant. Dans VIK, les concentrations en fer ferreux après le digesteur (DT) étaient plus élevées qu'avant le digesteur (MS). Par contre, à SAV, les concentrations en fer ferreux avant (PDI, SDI) et après (PDE, SDE) le digesteur étaient comparables. On peut remarquer que les boues primaires issues de la décantation primaire, où le fer est dosé, à SAV (PSF) ont eu la plus grande variation sur l'ensemble de la campagne d'échantillonnage. Jusqu'à présent, il semble que le fer ait été complètement réduit à SAV avant d'atteindre le digesteur.

Les bilans massiques (chiffres rouges dans la **FIGURE 3**) pour le Fe total et le P sont équilibrés pour l'usine de VIK (les données de SAV sont encore à analyser). Notez que les paramètres de l'effluent ne sont pas indiqués dans la **FIGURE 3** parce qu'il n'y avait pas de sites d'échantillonnage au niveau de l'effluent. De plus, ils sont très faibles comparés aux autres valeurs.

À VIK, le réservoir de pré-aération oxyde la plupart du fer dosé (sulfate de fer(II)). Les bassins de pré-aération et biologiques (AN, AR, RAS) accumulent le Fe total, principalement sous forme de Fe^{3+} , par recirculation de la boue. Ensuite le fer et le sulfate ont été considérablement réduits avant d'atteindre le point MS, puis ils ont été encore réduits dans le digesteur (point DT). Le point MS a été pris à la sortie combinée du premier et du deuxième décanteur primaire,

FIGURE 2

Box plot des analyses de Viikinmäki et de Seine aval montrant les concentrations en fer total (A) et (B), ferreux total (C) et (D) et sulfate soluble (E) et (F) de tous les sites d'échantillonnage

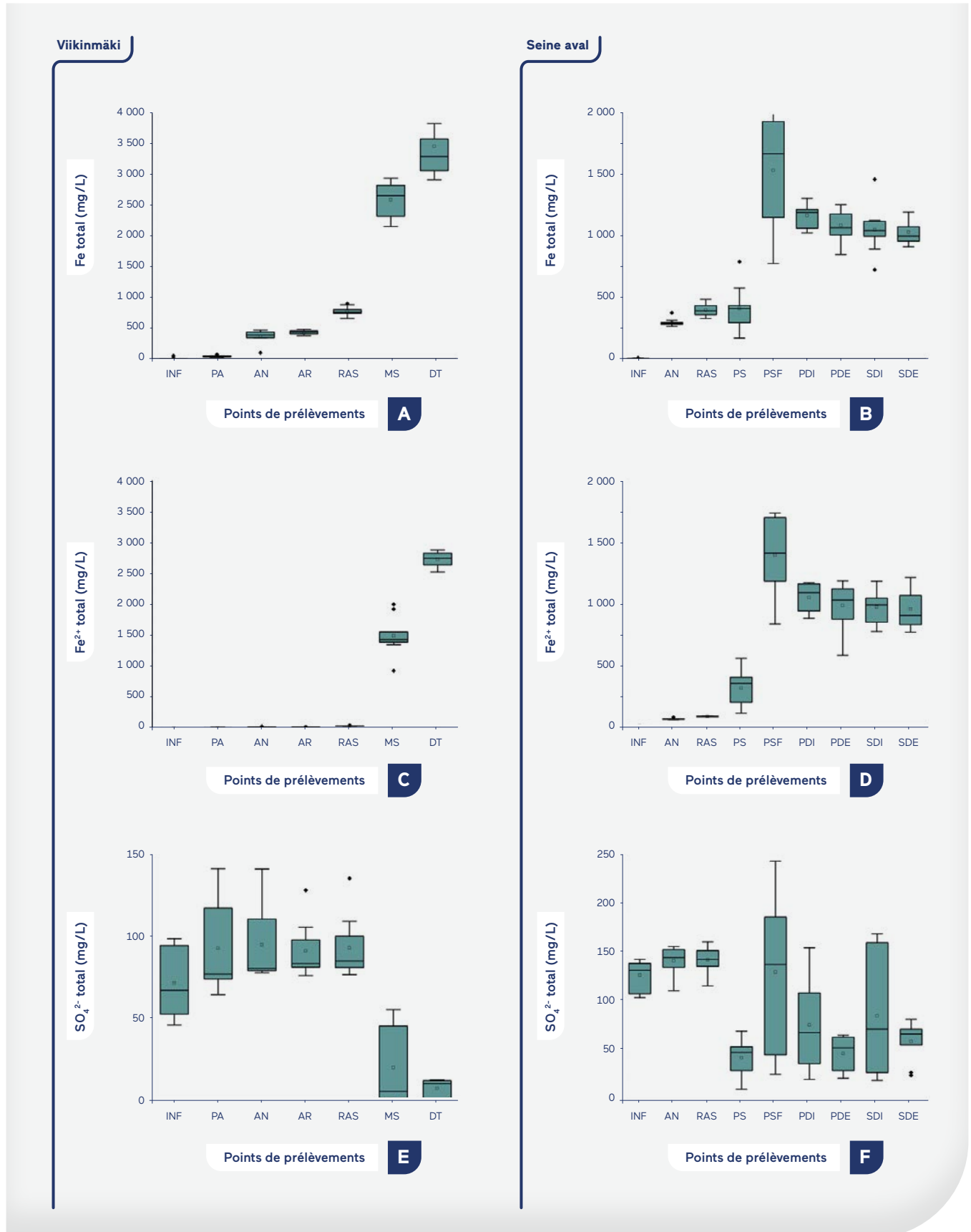
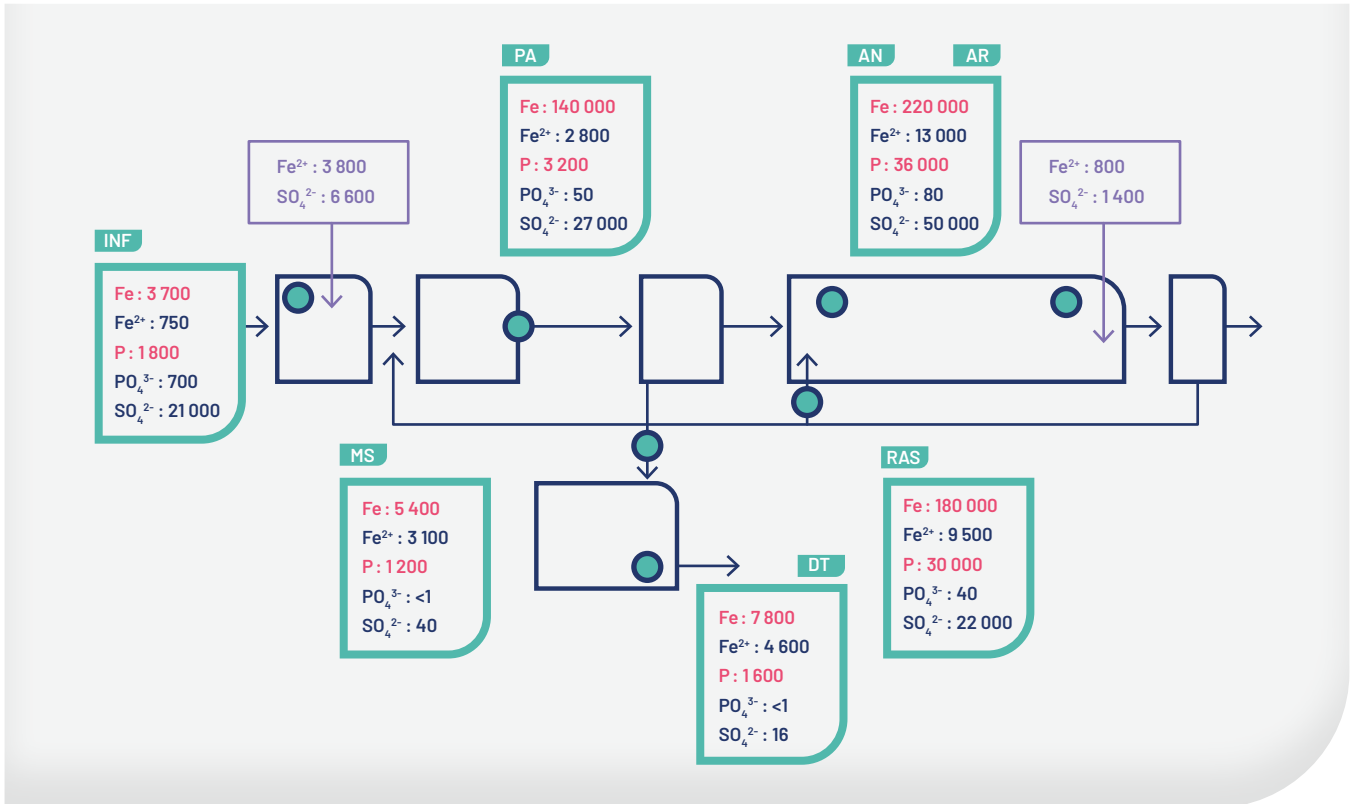


FIGURE 3

Bilan massique pour VIK utilisant la moyenne des 10 semaines d'échantillonnage



Les données présentées sont en kg/j.

et le point DT a été pris à la deuxième phase de la première unité de digestion. Lors du calcul du bilan, il a été supposé que toutes les sorties de décantation avaient la même concentration et le même débit de la sortie MS, ce qui n'est pas très précis car la fréquence de pompage et les charges ne sont pas les mêmes pour toutes les unités de décantation primaire. C'est pourquoi les bilans pour les points MS et DT ne sont pas équilibrés, mais le bilan global reste correct.

Le phosphate a été éliminé presque entièrement avant d'atteindre le point MS, certainement par précipitation, ce qui indique qu'il n'y a plus de phosphates solubles pouvant contribuer à la formation de vivianite. Seul le phosphate insoluble serait responsable de la formation de vivianite dans le digesteur. Le phosphate total dans les points MS et DT était de 700 et 1100 kg/j respectivement. D'autre part, le sulfate et le Fe total ont encore diminué dans le digesteur, ce qui peut signifier des conditions favorables à la formation de sulfures de fer (ex : pyrite).

Le **TABLEAU 1** est une comparaison entre tous les points d'échantillonnage à Viikinmäki et SAV. Comme nous pouvons le voir, les temps de rétention des boues avant les digesteurs (MS, PS, PSF, PDI, SDI) sont indiqués en heures et après les digesteurs sont en jours (DT, PDE, SDE). Dans tous ces endroits mentionnés précédemment, les mesures redox étaient toujours négatives en raison de la nature des conditions anaérobies. Nous pouvons également voir que les conditions redox dans le réservoir de pré-aération de Viikinmäki (PA) étaient toujours négatives, mais moins négatives que celles des boues primaires et secondaires. Bien que les mesures redox de PA soient négatives, le pourcentage de Fe²⁺ n'était que de 20 %, ce qui signifie que le sulfate de fer dosé a été oxydé dans les bassins de dessablage et de pré-aération. En général, pour tous les sites, le pH se situe entre 6 et 8, ce qui montre que l'eau et les boues ont un pH relativement neutre. Cependant, nous pouvons voir que les sites tels que PA, PS, et PSF avaient un pH moins stable. (Raison probable : l'acidification due aux ajouts de sels de fer).

On peut voir que la valeur du fer total en mgFe/mgTS est la plus élevée dans la boue mélangée de Viikinmäki (MS) et qu'elle est plus élevée dans la boue primaire où le chlorure ferrique est dosé dans la SAV (PSF) que lorsque le chlorure ferrique n'est pas dosé (PS). Nous pouvons également constater que le pourcentage de Fe^{2+} par rapport au Fe total augmente de MS à DT. Cependant, nous voyons que pour le SAV, le pourcentage de Fe^{2+} est assez similaire entre PDI et PDE, et SDI et SDE. Cela peut s'expliquer par le temps de rétention, plus de RT pour les boues dans PDI et SDI par rapport à MS, MS a également des boues externes pompées d'ailleurs.

Le P soluble est pour la plupart inférieur à 1 mgP/gTS dans tous les sites (sauf INF). Pour les sulfates, nous pouvons voir qu'ils sont réduits de la ligne d'eau vers les lignes de boues dans les deux usines. Cependant, pour Viikinmäki, le niveau de sulfates dans la ligne des boues (MS et DT) est très faible par rapport aux SAV (PS, PSF, PDI, PDE, SDI, SDE). Cela pourrait signifier que les sulfates ne sont pas entièrement réduits

dans les lignes de boues des SAV. En particulier au point PSF, où l'on trouve la plus forte concentration de sulfates dans les lignes de boues de SAV.

On constate que le rapport Fe : P de Viikinmäki est beaucoup plus élevé que celui de SAV. Cela s'explique par le dosage du fer, car Viikinmäki dose beaucoup de fer par rapport à SAV. En général, dans les pays nordiques, le dosage de Fe est beaucoup plus élevé que la moyenne en raison des limites faibles de P dans les effluents. Nous pouvons voir que le rapport $Fe^{2+} : SO_4$ suit la tendance opposée à la concentration de sulfate (mg SO_4 /gS), il augmente de la ligne d'eau aux lignes de boues. $Fe^{2+} : P-PO_4$ (soluble) est le plus élevé dans les boues de Viikinmäki (MS et DT), ce qui est dû à la très faible concentration de phosphate soluble à ces endroits. Pour les boues SAV avant et après digestion (PDI, PDE, SDI, SDE), le ratio est également assez élevé par rapport aux boues primaires SAV (PS et PSF). En général, nous pouvons voir qu'il y a une énorme variation dans le rapport $Fe^{2+} : P-PO_4$ pendant la campagne d'échantillonnage pour la plupart des sites.

TABLEAU 1

Matrice de corrélation entre les séries résiduelles

Lieux	Viikinmäki							Seine aval								
	INF	PA	AN	AR	RAS	MS	DT	INF	AN	RAS	PS	PSF	PDI	PDE	SDI	SDE
Temps de rétention		52 min	8 h	8 h		3,5 h	14-17 j		1,5-4 h		1 h	1 h		20 j		20 j
Mesures des sondes																
pH	7,7 ±0,3	6,8 ±1,5	6,7 ±0,1	6,3 ±0,1	6,5 ±0,1	6,6 ±0,2	7,5 ±0,1	7,7 ±0,1	7,1 ±0,2	7,1 ±0,2	5,9 ±0,7	6,1 ±0,5	6,5 ±0,1	7,3 ±0,2	6,5 ±0,1	7,3 ±0,1
Redox	20 ±40	-60 ±60	70 ±50	120 ±30	100 ±30	-220 ±5	-250 ±10				-220 ±50	-140 ±40	-120 ±20	-170 ±30	-160 ±30	-170 ±30
Paramètres sélectionnés pour les boues																
Total Fe (mg/g S)		100 ±20	160 ±10	160 ±10	140 ±50	80±10	130 ±50	27±14			8,5±3	51±8	34±4	51±2	37±10	48±6
% Fe^{2+}	35±17	20±9	6±1	6±1	5±2	58±12	79±11	37±17	21±2	20±2	73±11	86±7	89±4	89±12	93±9	91±8
Soluble P-PO_4 (mg/g TS)		0,4 ±0,1	0,1±0	0,1±0	<0,1	<0,1	<0,1	7,5 ±2,2			1,1 ±0,2	0,5 ±0,7	0,7 ±0,3	0,7 ±0,3	0,7 ±0,4	0,9 ±0,4
SO_4 (mg/g TS)		220 ±110	40±8	30±6	20±5	<1	<1	500 ±100			1,0 ±0,3	6,8 ±5,0	2,6 ±1,5	2,6 ±0,9	3,3 ±1,9	3,0 ±1,0
Paramètres sélectionnés pour les boues																
Fe/P (mol/mol)	2,7 ±2,0	7,5 ±0,9	10 ±0,3	10 ±0,4	10 ±0,5	8,0 ±0,9	7,6 ±0,9	9,1±21	2,8 ±0,3	3,0 ±0,6	1,5 ±0,5	3,9 ±0,8	3,0 ±0,4	3,2 ±0,8	3,0 ±0,5	3,0 ±0,4

FIGURE 4

Valeurs moyennes des compositions des boues de chaque point de prélèvement de Viikinmäki (A) et Seine aval (B)



Conclusion

Suite à ce travail d'analyse réalisé en 2021 et 2022, les premières conclusions suivantes peuvent être formulées :

- Les analyses confirment que la réduction du fer est très avancée avant la digestion anaérobie et en particulier dans les boues primaires et secondaires après passage dans les décanteurs primaires. Cela constitue une information importante puisque la vivianite pourrait donc être collectée avant les digesteurs et ainsi éviter les problèmes d'encrassement de ces derniers.
- La concentration en fer réduit est favorable à la formation de vivianite sur les deux usines de SAV et VIK.
- Le niveau de fer dans les boues (par rapport au phosphore) est deux fois plus élevé à VIK comparativement à SAV du fait des différences de dosage de sel de fer.
- Le lien avec les concentrations en sulfates n'est pas encore clairement mis en évidence.
- Les analyses Mössbauer, SEM, EDX sont en cours et devront apporter les confirmations pour démontrer la présence de formes cristallines de vivianite, ainsi que la corrélation supposée entre le niveau de réduction du fer et la formation de vivianite.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les équipes de Seine aval et de l'usine de Viikinmäki pour leur aide dans l'échantillonnage et la collecte des données.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- DESMIDT E., GHYSELBRECHT K., ZHANG Y., PINOY L., VAN DER BRUGGEN B., VERSTRAETE W., RABAEY K., MEESCHAERT B. (2015). Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336–384.
- DOYLE J.D., PARSONS, S.A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36(16), 3925–3940.
- FROSSARDI E., BAUER J.P., LOTHE F. (1997). Evidence of vivianite in FeSO₄-flocculated sludges. *IVat. Res* (Vol. 31, Issue 10).
- PREISNER M., NEVEROVA-DZIOPAK E., KOWALEWSKI Z. (2020). Analysis of eutrophication potential of municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 81(9), 1994–2003.
- PROT T., KORVING L., DUGULAN A.I., GOUBITZ K., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2021). Vivianite scaling in wastewater treatment plants: Occurrence, formation mechanisms and mitigation solutions. *Water Research*, 197, 117045.
- RODGERS K.A. (1977). Some occurrences of vivianite in the Auckland area. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 20(2), 363–367.
- ROTHE, M., KLEEBERG, A., & HUPFER, M. (2016). The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments. *Earth-Science Reviews*, 158, 51–64.
- WIJDEVELD W.K., PROT T., SUDINTAS G., KUNTKE P., KORVING L., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2022). Pilot-scale magnetic recovery of vivianite from digested sewage sludge. *Water Research*, 212, 118131.
- WILFERT P., KUMAR P.S., KORVING L., WITKAMP G.J., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2015). The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9400–9414.
- WILFERT P., MANDALIDIS A., DUGULAN A.I., GOUBITZ K., KORVING L., TEMMINK H., WITKAMP G. J., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2016). Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants. *Water Research*, 104, 449–460.

- ➔ PROT T., PANNEKOEK W., BELLONI C., DUGULAN A.I., HENDRIKX R., KORVING L., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2022). Efficient formation of vivianite without anaerobic digester: Study in excess activated sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3).
- ➔ WILFERT P., DUGULAN A.I., GOUBITZ K., KORVING L., WITKAMP G.J., VAN LOOSDRECHT, M.C.M. (2018). Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery. *Water Research*, 144, 312–321.



CHAPITRE 2

Modélisation des bénéfices des scénarios de séparation à la source des urines dans un bassin hydrographique urbain

Gerald Matar¹, Mathilde Besson¹, Jennifer Mas², Sam Azimi², Vincent Rocher², Mathieu Sperandio^{1*}

¹TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France - *sperandio@insa-toulouse.fr

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

La séparation à la source des urines (USS) est une approche potentiellement efficace pour réduire les pics de charge en azote dans les eaux usées et améliorer la récupération des nutriments. Un modèle a été utilisé pour simuler les propriétés dynamiques des effluents et prédire les avantages de la mise en œuvre de l'USS dans un bassin versant urbain. Plusieurs scénarios ont été étudiés en supposant différents niveaux de déploiement : global à l'échelle de la ville ou spécifique aux zones de bureaux en distinguant la collecte chez les hommes et les femmes. Les résultats ont confirmé que tous les scénarios de séparation des urines à la source offraient des avantages substantiels à l'usine d'épuration en termes de réduction de la charge d'azote à l'entrée et de garantie des pics d'azote. Les avantages économiques en termes de réduction de la consommation d'énergie pour la nitrification et de diminution de l'ajout de méthanol pour la dénitrification ont été quantifiés, et les résultats ont confirmé les avantages environnementaux obtenus grâce aux différents scénarios d'USS. Malgré les avantages plus importants obtenus par un taux global d'USS dans une ville entière, la mise en œuvre spécifique dans les immeubles de bureaux resterait plus réalisable d'un point de vue logistique. Un avantage significatif en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre est démontré en considérant les différentes technologies de récupération, et ceci était particulièrement dû au niveau élevé d'émissions de N₂O évitées dans les filtres biologiques aérés nitrifiants.

Introduction

De nos jours, les villes, les parties prenantes et les services publics doivent faire face à de multiples défis liés au traitement des eaux usées. La limitation des rejets de nutriments reste une priorité pour protéger les grands bassins fluviaux de l'eutrophisation, tandis que les économies d'énergie et la récupération des nutriments sont des besoins croissants. Conformément à la Directive-cadre sur l'eau de l'Union européenne (DCE), les services publics en charge de l'assainissement à Paris déploient des efforts considérables pour obtenir de faibles concentrations d'azote dans les effluents rejetés par les eaux usées traitées de la ville, afin de garantir le bon état des eaux de la Seine. Pourtant, l'optimisation de l'élimination de l'azote dans les filtres biologiques nitrifiants et dénitrifiants intensifs reste un défi complexe, alors que le taux de charge élevé et la variation de la source de carbone affectent à la fois l'accumulation de nitrites (Rocher *et al.*, 2015) et les émissions de N_2O (Bollon *et al.*, 2016). Une mise à niveau régulière des usines d'épuration existantes pourrait aider à résoudre le problème, mais des approches alternatives telles que la séparation à la source des urines (USS) sont également envisagées (Guest *et al.*, 2009; Larsen *et al.*, 2009). Malgré les avantages théoriques de la séparation à la source, les parties prenantes et les services publics ont besoin d'outils de planification et d'une évaluation des scénarios pour réussir la mise en œuvre de la technologie USS, en particulier dans une grande ville comme Paris avec des typologies et des densités urbaines variées.

La séparation de l'urine à la source a acquis un large intérêt car elle pourrait simultanément réduire les charges en nutriments et aider à récupérer les nutriments précieux des flux de déchets séparés (Larsen *et al.*, 2013, 2001; Flanagan et Randall, 2018; Jimenez *et al.*, 2015; Volpin *et al.*, 2018). Au cours de la dernière décennie, des technologies innovantes de récupération des nutriments à partir de l'urine ont été étudiées et sont toujours en cours de développement (Larsen *et al.*, 2021). L'azote et le phosphore pourraient ainsi être récupérés en utilisant l'électrodialyse (De Paepe *et al.*, 2018), l'osmose directe (Volpin *et al.*, 2019) ou des systèmes bioélectrochimiques (Zamora *et al.*, 2017). La nitrification-dénitrification a également été étudiée (Udert et Wächter, 2012), ainsi que le dosage du magnésium pour obtenir la précipitation de la struvite à partir d'urine séparée à la source (Hug et Udert, 2013; Udert *et al.*, 2016). La solution la plus mature est basée sur la nitrification partielle et la distillation combinées qui permettent de convertir l'urine en une solution riche en nutriments qui peut être utili-

sée comme engrais (Fumasoli *et al.*, 2016). D'autres solutions en cours de développement sont basées sur des processus en deux étapes comprenant la précipitation de struvite et la récupération de l'ammoniac sous forme de sulfate d'ammonium par cellule d'électrolyse microbienne (MEC) (Igos *et al.*, 2017) ou par chimisorption transmembranaire (TMCS) (Besson *et al.*, 2021; Gonzalez-Salgado *et al.*, 2020; Pradhan *et al.*, 2019). Ces technologies ont offert des résultats prometteurs mais leur mise en œuvre demeure en majorité limitée à l'échelle du laboratoire et du pilote et leur impact environnemental et coût d'implémentation et de fonctionnement restent à réaliser.

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'intérêt d'une séparation des urines à la source dans un grand bassin versant urbain (usine Marne aval (MAV), Noisy-le-Grand, 93) en considérant différentes stratégies de mise en œuvre. Un outil de modélisation a été calibré en tenant compte des caractéristiques des égouts, du nombre d'habitants et de la typologie d'usages. Différentes mises en œuvre sont comparées, soit dans un ménage, soit dans un bâtiment de travail. Les avantages sont calculés en termes de coûts d'aération et de consommation de produits chimiques au sein de l'usine d'épuration. Enfin, des estimations globales des émissions de gaz à effet de serre et de consommation d'énergie sont déterminées et discutées.

1. Matériels et méthodes

Le bassin versant de l'usine Marne aval génère les eaux usées de 210 123 équivalents-habitants (EH). Cette zone est divisée en 16 sous-zones et 62 % d'entre elles disposent d'une collecte séparée des eaux pluviales.

Séparation des urines

Générateur d'influent

Élimination de l'azote

Traitement des eaux usées

MOTS CLÉS

La population active correspond à environ un quart des EH (bureaux, bâtiments de travail) tandis que les trois quarts du total des EH sont supposés être des ménages (maisons et bâtiments résidentiels). Les eaux usées sont transportées et traitées par le SIAAP (Service public de l'assainissement francilien) à l'usine d'épuration de Marne aval (MAV). Dans l'étude actuelle, la population active a été supposée être répartie de manière égale entre les hommes et les femmes. Pour simuler la séparation des urines à la source, deux typologies de mise en œuvre ont été comparées : une séparation homogène des urines déployée dans toute la ville à différents niveaux (à la fois dans les foyers et les immeubles de bureaux), et une option plus sélective avec une séparation des urines installée dans les immeubles de bureaux (TABLEAU 2). Pour la première option, différents niveaux de déploiement ont été calculés (20 %, 40 %, 60 %) pour estimer la proportionnalité des bénéficiaires. Le niveau intermédiaire (40 %) a été utilisé dans ce document et nommé « scénario 1 » pour la comparaison avec la séparation à la source sur le lieu de travail.

Deux scénarios spécifiques (appelés scénarios 2 et 3) ont été envisagés pour la séparation des urines sur les lieux de travail et pendant les heures de travail uniquement (entre 8 h et 17 h). Le scénario 2 simule la collecte de 90 % des urines des hommes sur les lieux de travail à l'aide d'urinoirs (travailleurs masculins estimés à 26 265 EH), en supposant que pendant les heures de travail, les toilettes sont principalement utilisées pour uriner. Enfin, le scénario 3 correspond à une séparation

à la source de 90 % des urines de tous les employés (hommes et femmes estimés à 52 530 EH), en utilisant des toilettes de dérivation, supposées très efficaces pour la séparation à la source (TABLEAU 2). Les urinoirs secs ont été considérés sans aucun volume de chasse d'eau alors que des volumes d'eau réduits ont été considérés pour les toilettes de dérivation (Bisinella de Faria et al., 2020).

TABLEAU 2

Description détaillée des trois scénarios simulés pour la séparation à la source des urines

	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3
Taux séparation de l'urine	40 %	90 %	90 %
Type de séparation	Population totale	Employés hommes	Tous employés
Equivalent habitant	210 123 EH	26 265 EH	52 530 EH
Type de toilette	Toilettes de dérivation	Urinoirs	Urinoirs, toilettes de dérivation et toilettes sous-vide



2. Résultats

2.1. Scénario 1: séparation globale de l'urine dans le bassin versant Marne aval

Le premier scénario était la mise en œuvre homogène d'une séparation à la source de 40% des urines de l'ensemble de la population dans le bassin versant de MAV contenant 210 123 EH (ménages, immeubles résidentiels et immeubles de bureaux). La **FIGURE 5** montre la comparaison de la charge d'ammonium arrivant sur l'usine d'épuration pour la situation de référence sans rétention des urines et avec séparation des urines selon ce premier scénario. Le **TABLEAU 3** résume les flux moyens d'eaux usées et d'azote pour les différents scénarios. Les jours ont été choisis au hasard pendant la période de temps sec, afin de représenter l'évolution des flux d'azote sur une période de 10 jours. La charge moyenne en ammonium est de $2,65 \pm 0,86 \cdot 10^3$ kgN/j sans rétention des urines et a été réduite à $1,85 \pm 0,59 \cdot 10^3$ kgN/j avec la séparation des urines selon le scénario 1 (S1) (**FIGURE 5** et **TABLEAU 3**).

Pendant la journée, le pourcentage de réduction des charges d'ammonium a varié entre 28,9 % et 31,0 %. Ces réductions étaient plus prononcées pendant les jours de la semaine que pendant les week-ends. Le taux de réduction le plus élevé était synchronisé avec la charge de pointe d'azote la plus élevée. Cependant, pour une mise en œuvre homogène, les fluctuations du pourcentage de réduction avec le temps ne sont pas si significatives. Comme prévu, les résultats montrent que le déploiement global de l'USS pour 40 % de la population conduit logiquement à une réduction importante et proportionnelle de la charge azotée à l'entrée de l'usine.

De plus, la séparation des urines a un effet significatif sur le rapport DCO/N de l'influent. Comme le montre la **FIGURE 5B** et le **TABLEAU 3**, ce rapport a changé de manière dynamique et a augmenté en moyenne de 8,1 (référence) à 10,3 (scénario 1). Cette modification du rapport DCO/N a été prise en compte dans le calcul des demandes de dénitrification et de nitrification de l'usine (recirculation, consommation d'air, méthanol) pour les estimations des bénéfices.

FIGURE 5

Évolution des charges en ammonium (A) et des débits en entrée de l'usine d'épuration (B) pour la situation de référence et le scénario 1

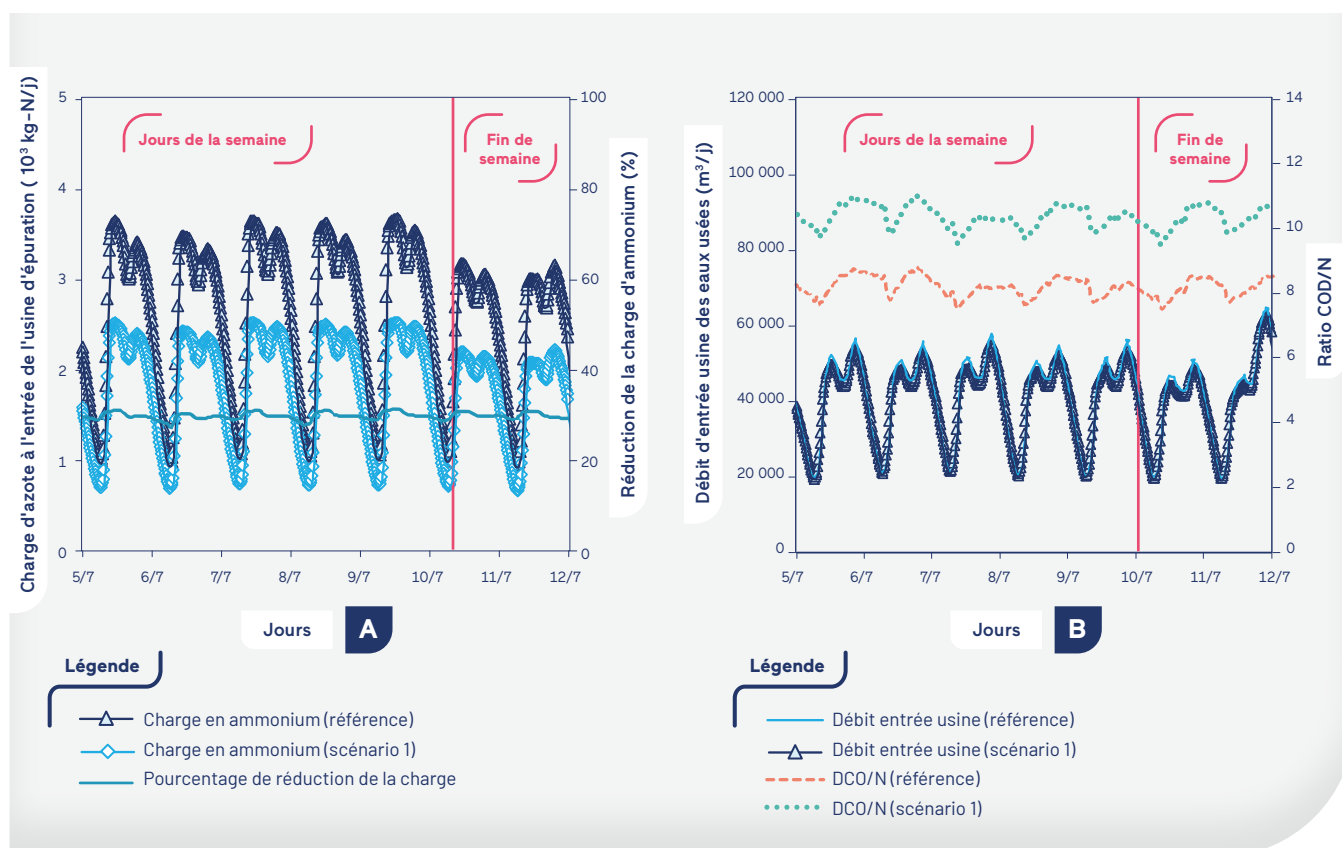


TABLEAU 3
Synthèse, pour chaque scénario, des débits journaliers et des flux arrivant à l'usine d'épuration et des volumes d'urine collectés

	Référence	Scénario 1 (S1)	Scénario 2 (S2)	Scénario 3 (S3)
Pourcentage de séparation à la source de l'urine (USS)	0	40 %	90 % de 26 265 EH	90 % de 52 530 EH
Débit d'entrée moyen (m³/j)	42,868 ± 11,133	40,730 ± 10,444	42,667 ± 11,017	42,467 ± 10,901
Charge moyenne de ammonium (10³ kgN/j)	2,65 ± 0,86	1,85 ± 0,59	2,58 ± 0,83	2,52 ± 0,80
Ratio moyen COD/N	8,13	10,33	8,24	8,35
Volume d'urine collecté (m³/j)	0	171	8	24

2.2. Influence au niveau de déploiement et à la surface urbaine

La sensibilité des résultats au niveau de séparation des urines a également été évaluée avec la même hypothèse que celle du scénario 1. La **FIGURE 6** présente les résultats de simulation issus de la comparaison de trois différents taux globaux de rétention des urines, 20 % USS, 40 % USS et 60 % USS dans le bassin versant de Marne aval avec la réduction de la charge d'influent en ammonium et le pourcentage de réduction de l'aération et du méthanol. Ces résultats montrent que d'importantes réductions des charges d'influents d'azote ont été obtenues, qui ont augmenté progressivement et proportionnellement avec l'augmentation du taux d'USS sélectionné de 20 % USS à 60 % USS. De plus, à un taux d'USS de 60 %, la réduction moyenne de la charge d'influent d'ammonium pourrait atteindre 1,45.10³ kgN/j. Les réductions de la demande d'aération et de l'ajout de méthanol sont également proportionnelles à l'augmentation du niveau de mise en œuvre de la séparation à la source des urines (**FIGURE 6**). Cependant, la mise en œuvre d'un taux de rétention des urines de 60 % dans l'ensemble de la ville reste un défi d'un point de vue logistique et infrastructurel.

Une autre question est la sensibilité à la taille du bassin versant et au niveau de centralisation de l'usine d'épuration. Pour évaluer cette sensibilité, une simulation a été réalisée dans un bassin versant plus petit. Les simulations montrent que le bassin versant MAV présente deux pics de charge en ammonium avec approximativement la même intensité, cependant le plus petit bassin versant révèle un pic plus intense le matin et un pic plus petit le soir. Avec le scénario 1, la séparation à la source des urines permet de réduire le premier pic au même niveau que le second pic du scénario de référence pour le petit bassin versant. L'usine de traitement peut être conçue avec une capacité de traitement pour le deuxième pic et non pour celui du matin. Par exemple, l'approvisionnement en air dans le petit bassin versant sans USS devrait être conçu pour la demande de pointe de 34 000 Nm³/h, alors que la demande moyenne est de 15 000 Nm³/h. Avec la mise en place de la séparation des urines à la source, les compresseurs d'air devraient produire 27 500 Nm³/h pour assurer un traitement approprié.

FIGURE 6

Pourcentage de réduction des charges et consommables en usine d'épuration en fonction du taux de collecte d'urine à l'échelle du bassin versant

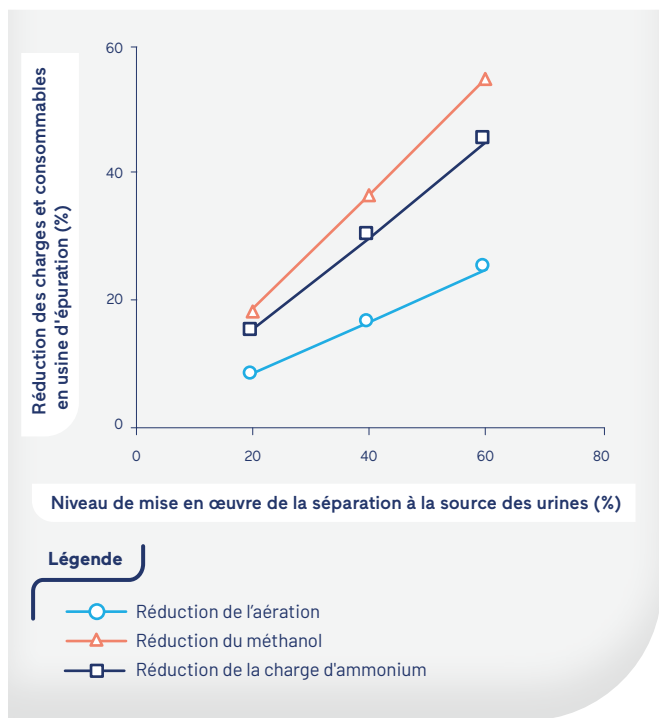
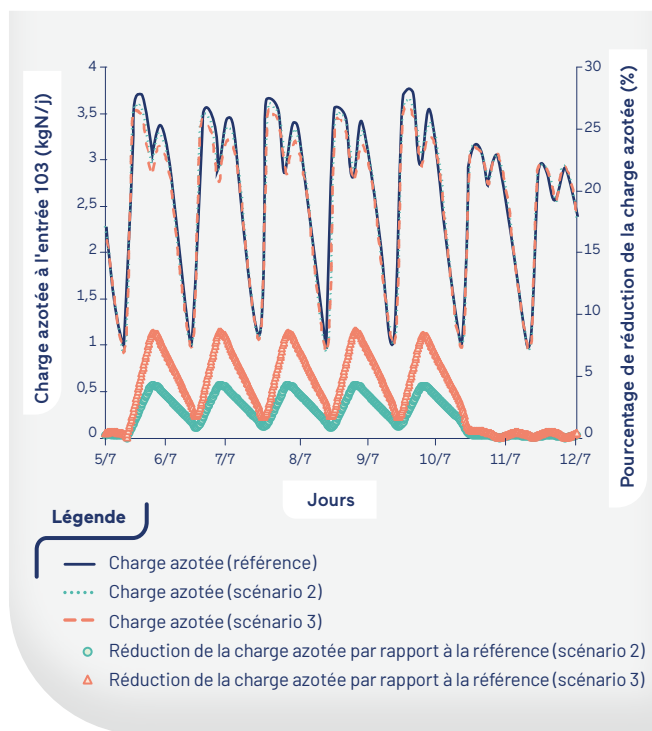


FIGURE 7

Charge azotée sur l'usine MAV pour le scénario de référence (sans référence) et pour les scénarios de séparation à la source des urines 2 (urinoirs pour hommes) et 3 (toutes les toilettes) au travail et les pourcentages de réduction de la charge azotée correspondants



2.3. Scénarios 2 et 3 : séparation de l'urine dans les espaces de travail

La FIGURE 7 présente les charges azotées pour les scénarios 2 et 3 en comparaison avec la situation de référence. Dans ces scénarios, le détournement des urines est supposé se faire uniquement pendant les heures de travail et sur les lieux de travail. Logiquement, l'effet sur la charge azotée est beaucoup plus dynamique que pour un déploiement homogène, et la réduction de la charge azotée serait naturellement plus prononcée pendant les heures de travail. Par exemple, la rétention sélective de l'urine des hommes au travail (scénario 2) a montré que le facteur de réduction de l'azote variait entre 0 % (nuit) et 4,5 % (vers 16 heures) au cours d'un jour de semaine typique. Lorsque la séparation des urines était envisagée pour l'ensemble des personnes travaillant (scénario 3, hommes et femmes), l'amplitude était plus prononcée et la réduction maximale de la charge azotée atteignait 9,1% au cours de l'après-midi (FIGURE 7). Enfin, la charge azotée moyenne des effluents a atteint respectivement $2,58 \pm 0,83 \cdot 10^3$ kgN/j pour le scénario 2 et $2,52 \pm 0,80 \cdot 10^3$ kgN/j pour le scénario 3 (TABLEAU 3), ce qui correspond à une réduction de 2,4 % et 4,8 % de la charge azotée des effluents par rapport au scénario de référence (situation actuelle sans aucune USS).

2.4. Réduction de l'aération et de la consommation de produits chimiques

La FIGURE 8 présente la variation quotidienne du débit d'air nécessaire pour réaliser la nitrification dans le biofiltre nitrifiant, et le dosage de méthanol nécessaire pour assurer la dénitrification dans le biofiltre post-DN de l'usine d'épuration de Marne aval (MAV). Ces dynamiques ont été calculées pour chaque scénario (1, 2 et 3) en utilisant l'influent simulé et les données opérationnelles recueillies auprès des opérateurs de la station MAV. Pour le scénario 1, la réduction du débit d'air pour la nitrification était de 31,5 % et culminait à 32,3 %. Le taux de réduction était moins important pour le scénario 2, qui atteignait 2,5 % et culminait à 4,5 %, mais il était plus prononcé pour le scénario 3, avec une réduction maximale de l'aération atteignant 89,0 % (TABLEAU 4). La réduction moyenne de la consommation de méthanol à la post-dénitrification obtenue à partir du scénario 1 a atteint en moyenne 36,6 %, et a culminé à 38,2 %. Le scénario 2 a conduit à une réduction de 2,3 % en moyenne et a culminé à 5,1 %, tandis que pour le scénario 3, la réduction moyenne était de 4,6 % et a culminé à 10,2 % (TABLEAU 4).

FIGURE 8

Débit d'aération quotidien nécessaire aux biofiltres pour réaliser la nitrification (A) et dosage quotidien de méthanol nécessaire pour réaliser la post-dénitrification (B) pour le scénario de référence et les trois scénarios de rétention d'urine

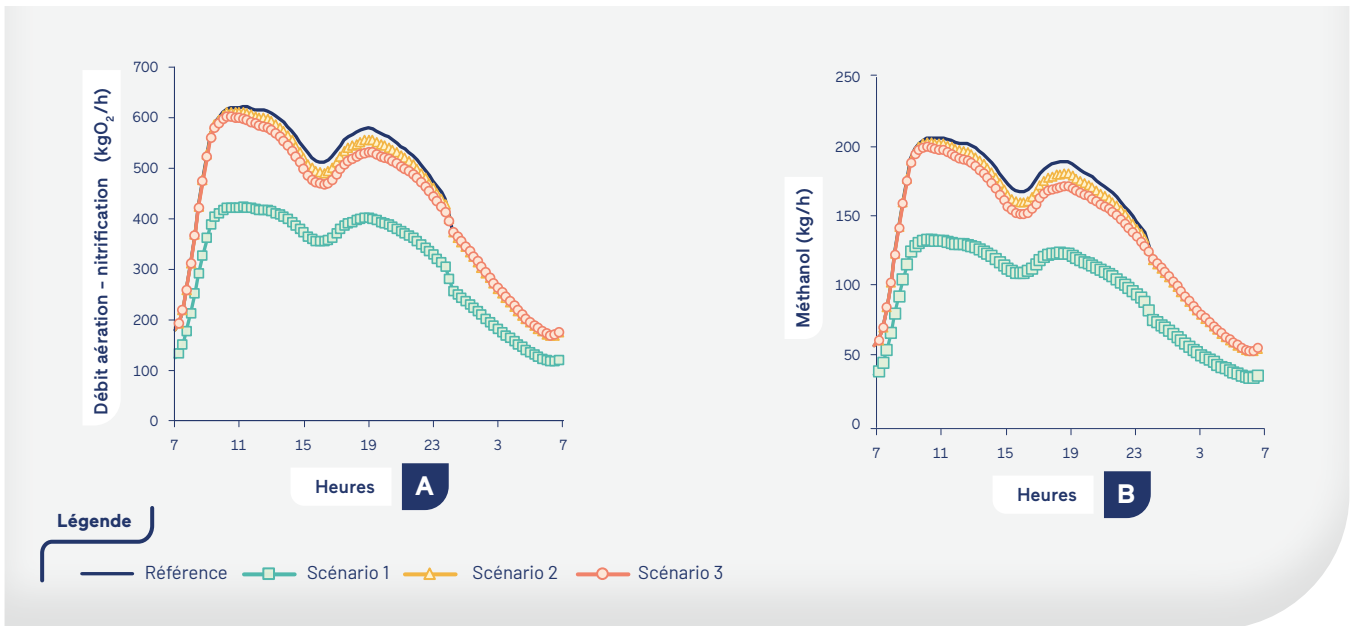


TABLEAU 4

Réduction globale simulée du débit d'aération et de la consommation de méthanol dans les biofiltres pour la nitrification et la dénitrification, pour les trois différents scénarios de séparation à la source des urines par rapport au scénario de référence (sans USS)

	Réduction du débit d'aération pour atteindre la nitrification			Réduction de l'ajout de méthanol en dénitrification		
	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3
Maximum	32,3 %	4,5 %	9,0 %	38,2 %	5,1 %	10,2 %
Moyen	31,5 %	2,5 %	5,1 %	36,6 %	2,3 %	4,6 %
Minimum	30,8 %	-0,2 %	-0,6 %	35,1 %	-0,3 %	-0,8 %

Ces résultats confirment que la réduction de l'aération et du dosage du méthanol peuvent être obtenus proportionnellement au niveau de déploiement de l'USS par rapport au scénario de mise en œuvre. Cependant, la séparation à la source des urines au travail présente des taux de réduction plus faibles. Concernant les scénarios 2 et 3, la réduction de l'aération et du méthanol a été logiquement observée pendant les heures de travail, c'est-à-dire pendant le pic de charge diurne.

Pour ce calcul, il a été supposé que le taux de recirculation interne n'était pas modifié entre les biofiltres aérobies et

anoxiques, conduisant à la même proportion de nitrate qui était recirculée vers la pré-dénitrification (pré-DN). En raison d'un rapport DCO/N plus élevé, une plus grande quantité de DCO résiduelle a été dégradée en aérobie dans le biofiltre, mais cela n'a pas été préjudiciable pour l'équilibre global. Cependant, une autre option serait d'augmenter la recirculation interne pour consommer plus de nitrate et de DCO en pré-DN. L'économie de méthanol serait encore plus importante dans ce cas, mais la demande énergétique pour la recirculation augmenterait et devrait être prise en compte pour l'évaluation globale à laquelle s'ajoute la nécessité de vérifier les capacités hydrauliques de l'usine.

2.5. Bilan des gaz à effet de serre pour la collecte et le traitement des urines

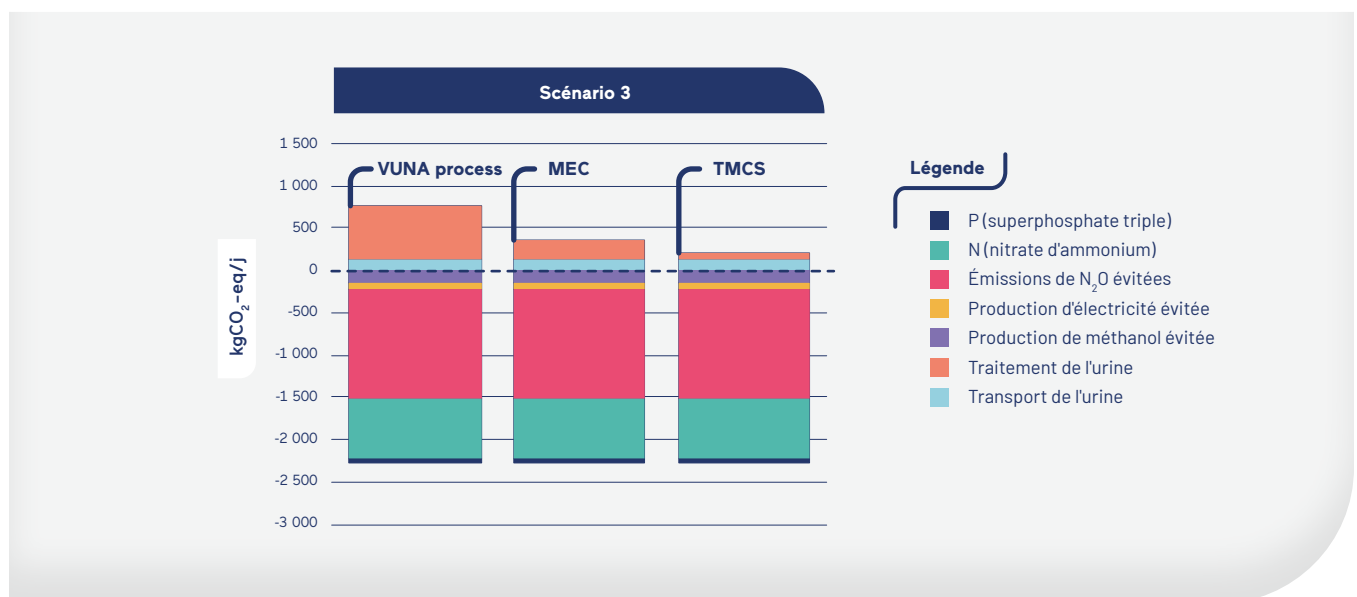
La **FIGURE 9** montre les émissions supplémentaires de GES liées à la collecte et au traitement des urines (en valeur positive), et le bénéfice (en valeur négative) de la séparation à la source pour différentes options de traitement des urines. Le résultat est présenté pour le scénario 3, et des tendances similaires ont été obtenues pour les scénarios 1 et 2. Le principal gain par rapport au potentiel de réchauffement global du scénario de séparation des urines à la source est l'évitement des émissions de protoxyde d'azote dans l'usine. Les émissions de N₂O évitées estimées étaient en effet 1,7 à 6,6 fois plus élevées que les émissions supplémentaires pour la gestion des urines en équivalent CO₂, y compris la consommation d'énergie et de produits chimiques et l'émission de protoxyde d'azote. Cependant, même sans les avantages tirés des émissions de N₂O évitées, les scénarios de séparation des urines à la source étaient bénéfiques en termes de potentiel de réchauffement climatique, puisqu'entre 250 et 821 kgCO₂-eq seraient évités par jour grâce à la production d'engrais évitée et au gain en usine (méthanol et électricité).

Ce calcul indique les bénéfices élevés de la séparation des urines sur le potentiel de réchauffement global, ce qui est particulièrement renforcé dans le cas des biofiltres dont les émissions de N₂O sont relativement élevées.

Il faut noter que même avec un mix électrique européen (0,38659 kgCO₂-eq/kWh) et des émissions de N₂O plus faibles mesurées dans les boues activées (0,0058 kg N-N₂O/kgN traitée (Bollon et al., 2013), les scénarios de séparation des urines présentent toujours un bilan bénéfique pour les technologies de traitement MEC et TMCS. La production évitée d'engrais azotés est dans ce cas le principal contributeur à cette amélioration. Dans le cas du procédé VUNA, les émissions évitées ne compensent pas les émissions du traitement. Les émissions de N₂O dans la nitrification partielle du procédé VUNA sont légèrement plus importantes que celles du procédé à boues activées, et les émissions provenant de la production d'engrais évitée ne sont pas suffisantes pour compenser le traitement. Ainsi, ce scénario est plus pertinent pour les usines d'épuration intensives où les émissions de protoxyde d'azote sont élevées.

FIGURE 9

Comparaison des émissions de gaz à effet de serre pour les trois différentes technologies de traitement (procédé VUNA, cellule d'électrolyse microbienne (CEM) et chimisorption transmembranaire (TMCS), pour le scénario 3





○ Conclusion

Différents scénarios de séparation à la source des urines (SSE) dans une zone urbaine spécifique (bassin versant parisien de l'usine de Marne aval) ont été simulés. Les résultats de l'étude sont :

- 1. La séparation des urines réduit en moyenne les pics de charge en azote, et le niveau de réduction est proportionnel au niveau de déploiement dans chaque scénario (ménage ou lieu de travail). Outre la charge azotée, le rapport DCO/N change de façon dynamique, ce qui doit être pris en compte pour calculer la modification de l'aération et du dosage du méthanol.*
- 2. Le générateur d'influent dynamique peut être adapté en fonction de la taille de la ville et peut prédire les changements dynamiques tout en prouvant les avantages substantiels de la séparation spécifique des urines pendant les heures de travail.*
- 3. Les profils simulés ont permis de quantifier la réduction de la demande énergétique au niveau des bio-filtres pour la nitrification et les économies de méthanol au niveau de la post-dénitrification.*
- 4. Un avantage significatif en termes d'émissions de gaz à effet de serre est démontré avec les stratégies de détournement de l'urine, pour différentes technologies de récupération, et ce notamment grâce au niveau élevé d'émissions de N_2O évitées dans les biofiltres de nitrification et la substitution des engrais azotés.*

REMERCIEMENTS

Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme de recherche Mocopée et a été soutenue par le SIAAP. Les auteurs sont très reconnaissants à M. Kai Udert de l'Eawag et de l'ETH pour son examen attentif et ses conseils durant ce projet.



- AZIMI S., ROCHER V. (2017). Energy consumption reduction in a wastewater treatment plant. *Water Practice & Technology*, 12, 104–116.
- BESSON M. (2020). Modelling and environmental assessment of source separation scenarios for wastewater at district scale. Université de Toulouse, France.
- BESSON M., BERGER S., TIRUTA-BARNA L., PAUL E., SPERANDIO M. (2021). Environmental assessment of urine, black and grey water separation for resource recovery in a new district compared to centralized wastewater resources recovery plant. *Journal of Cleaner Production*, 301, 126868.
- BISINELLA DE FARIA A.B., BESSON M., AHMADI A., UDERT K.M., SPÉRANDIO M. (2020). Dynamic Influent Generator for Alternative Wastewater Management with Urine Source Separation. *J. Sustain. Water Built Environ.* 6, 04020001.
- BISINELLA DE FARIA A.B., SPÉRANDIO M., AHMADI A., TIRUTA-BARNA L. (2015). Evaluation of new alternatives in wastewater treatment plants based on dynamic modelling and life cycle assessment (DM-LCA). *Water Research*, 84, 99–111.
- BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y., GILLOT S. (2013). Emissions de N₂O dans les procédés de traitement des ERUs. Etat des connaissances. (Research Report). INRAE.
- BOLLON, J., FILALI, A., FAYOLLE, Y., GUERIN-RECHDAOUI, S., ROCHER, V., GILLOT, S., (2016). N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research*, 102, 41–51.
- DE PAEPE J., LINDEBOOM R.E.F., VANOPPEN M., DE PAEPE K., DEMEY D., COESSENS W., LAMAZE B., VERLIEFDE A.R.D., CLAUWAERT P., VLAEMINCK S.E. (2018). Refinery and concentration of nutrients from urine with electrodialysis enabled by upstream precipitation and nitrification. *Water Research*, 144, 76–86.
- FLANAGAN C.P., RANDALL D.G. (2018). Development of a novel nutrient recovery urinal for on-site fertilizer production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6344–6350.
- FUMASOLI A., ETTER B., STERKELE B., MORGENROTH E., UDERT K.M. (2016). Operating a pilot-scale nitrification/distillation plant for complete nutrient recovery from urine. *Water and Science & Technology*, 73, 215–222.
- GERNAEY K.V., FLORES-ALSINA X., ROSEN C., BENEDETTI L., JEPPSSON U. (2011). Dynamic influent pollutant disturbance scenario generation using a phenomenological modelling approach. *Environmental Modelling & Software*, 26, 1255–1267.
- GONZALEZ-SALGADO I., LEFEBVRE X., BOUNOUBA M., MENGELLE E., DUBOS S., LORAIN O., TROUVE E., GUIGUI C., SPERANDIO M. (2020). N and P Recovery from Urine and Digestate by Struvite Formation and Transmembrane Chemisorption. Presented at the IWA Nutrient removal and recovery conference, Helsinki, Finland.
- GUEST J.S., SKERLOS S.J., BARNARD J.L., BECK M.B., DAIGGER G.T., HILGER H., JACKSON S.J., KARVAZY K., KELLY L., MACPHERSON L., MIHELICIC J.R., PRAMANIK A., RASKIN L., VAN LOOSDRECHT M.C.M., YEH D., LOVE N.G. (2009). A New Planning and Design Paradigm to Achieve Sustainable Resource Recovery from Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 43, 6126–6130.
- HUG A., UDERT K.M. (2013). Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Research*, 47, 289–299.



- IGOS E., BESSON M., NAVARRETE GUTIÉRREZ T., BISINELLA DE FARIA A.B., BENETTO E., BARNA L., AHMADI A., SPÉRANDIO M. (2017). Assessment of environmental impacts and operational costs of the implementation of an innovative source-separated urine treatment. *Water Research*, 126, 50-59.
- ISHII S.K.L., BOYER T.H. (2015). Life cycle comparison of centralized wastewater treatment and urine source separation with struvite precipitation: Focus on urine nutrient management. *Water Research*, 79, 88-103.
- JIMENEZ J., BOTT C., LOVE N., BRATBY J. (2015). Source separation of urine as an alternative solution to nutrient management in biological nutrient removal treatment plants. *Water Environment Research*, 87, 2120-2129.
- KAZADI MBAMBA C., LINDBLOM E., FLORES-ALSINA X., TAIT S., ANDERSON S., SAAGI R., BATSTONE D.J., GERNAEY K.V., JEPPSSON U. (2019). Plant-wide model-based analysis of iron dosage strategies for chemical phosphorus removal in wastewater treatment systems. *Water Research*, 155, 12-25.
- LARSEN* T.A., ALDER A.C., EGGEN R.I.L., MAURER M., LIENERT J. (2009). Source Separation : Will We See a Paradigm Shift in Wastewater Handling? *Environmental Science & Technology*, 43, 6121-6125.
- LARSEN T.A., GUJER W. (1996). Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine). *Water and Science & Technology*, 34, 87-94.
- LARSEN T.A., PETERS I., ALDER A., EGGEN R., MAURER M., MUNCKE J. (2001). Peer reviewed: re-engineering the toilet for sustainable wastewater management. ACS Publications.
- LARSEN T.A., RIECHMANN M.E., UDERT K.M. (2021). State of the art of urine treatment technologies: A critical review. *Water Research*, X 13, 100114.
- LARSEN T.A., UDERT K.M., LIENERT J. (eds.) (2013). Source separation and decentralization for wastewater management. IWAP, London.
- PRADHAN S., AL-GHAMDI S.G., MACKEY H.R. (2019). Greywater recycling in buildings using living walls and green roofs: A review of the applicability and challenges. *Science of The Total Environment*. 652, 330-344.
- RAUCH W., BROCKMANN D., PETERS I., LARSEN T.A., GUJER W. (2003). Combining urine separation with waste design: an analysis using a stochastic model for urine production. *Water Research*, 37, 681-689.
- ROCHER V., LAVERMAN A.M., GASPERI J., AZIMI S., GUÉRIN S., MOTTELET S., VILLIÈRES T., PAUSS A. (2015). Nitrite accumulation during denitrification depends on the carbon quality and quantity in wastewater treatment with biofilters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 10179-10188.
- ROSSI L., LIENERT J., LARSEN T.A., (2009). Real-life efficiency of urine source separation. *Journal of Environmental Management*, 90, 1909-1917.
- UDERT K.M., BUCKLEY C.A., WÄCHTER M., MCARDLELL C.S., KOHN T., STRANDE L., ZÖLLIG H., FUMASOLI A., OBERSON A., ETTER B. (2016). Technologies for the treatment of source-separated urine in the eThekweni Municipality. *Water SA* 41, 212.
- UDERT K.M., WÄCHTER M. (2012). Complete nutrient recovery from source-separated urine by nitrification and distillation. *Water Research*, 46, 453-464.
- VARHELYI M., BREHAR M., CRISTEA V.M. (2018). Control strategies for wastewater treatment plants aimed to improve nutrient removal and to reduce aeration costs, in: 2018 IEEE International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics (AQTR). Presented at the 2018 IEEE International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics (AQTR), IEEE, Cluj-Napoca, pp. 1-6.



- VOLPIN F., CHEKLI L., PHUNTSO S., CHO J., GHAF FOUR N., VROUWENVELDER J.S., KYONG SHON H. (2018). Simultaneous phosphorous and nitrogen recovery from source-separated urine: A novel application for fertiliser drawn forward osmosis. *Chemosphere* 203, 482-489.
- VOLPIN F., HEO H., HASAN JOHIR M.A., CHO J., PHUNTSO S., SHON H.K. (2019). Techno-economic feasibility of recovering phosphorus, nitrogen and water from dilute human urine via forward osmosis. *Water Research*, 150, 47-55.
- ZAMORA P., GEORGIEVA T., TER HEIJNE A., SLEUTELS T.H.J.A., JEREMIASSE A.W., SAAKES M., BUISMAN C.J.N., KUNTKE P. (2017). Ammonia recovery from urine in a scaled-up Microbial Electrolysis Cell. *Journal of Power Sources*, 356, 491-499.

- ➔ MATAR G., BESSON M., MAS J., AZIMI S., ROCHER V., SPERANDIO M. (2022). Modelling the benefits of urine source separation scenarios on wastewater treatment plants within an urban water basin. *Water Science and Technology*, 86(3), 482-495.



CHAPITRE 3

Valorisation électrochimique de l'azote et de l'hydrogène contenus dans l'urine

Stéphane Bastide¹, Raihana Benyahia¹, Lamia Rebiai¹, Kadiatou Bah¹, Encarnación Torralba¹, Diane Muller-Bouvet¹, Sophia Akkari², Carlos M. Sánchez-Sánchez², Guillaume Hopsort³, Karine Loubière³, Laure Latapie³, Karine Groenen Serrano³, Théo Tzédakis³, Melissa Lopez-Viveros⁴, Sam Azimi⁴, Vincent Rocher⁴, Christine Cachet-Vivier^{1*}

¹Université Paris Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE (UMR 7182), CNRS, UPEC, Thiais, France - *christine.cachet-vivier@cnrs.fr

²Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), Paris, France

³Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

⁴SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

La majorité de l'azote présent dans les eaux usées est sous sa forme ammoniacale (NH_4^+) et a pour origine l'urée provenant de l'urine humaine. Sous cette forme ammoniacale, son traitement est réalisé principalement par voie biologique en usine d'épuration, nécessitant un apport d'énergie pour l'aération et produisant des formes intermédiaires tels du protoxyde d'azote ou des nitrites. Dans le cas d'une collecte de cet azote, sous forme d'urée, un traitement par voie électrochimique permettrait à la fois son oxydation en diazote et la production d'une source d'énergie renouvelable, l'hydrogène, selon la réaction idéale : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Pour évaluer l'intérêt d'un tel procédé, nous avons conduit des recherches dans le cadre du projet ANR HYUREA (2020-24). Ce chapitre a pour objectif d'en présenter les principes et résultats concernant les données thermodynamiques, la mise en évidence des réactions électrochimiques impliquées et les produits de réaction formés dans différentes conditions opératoires.

Nos études ont montré la nécessité d'une alcalinisation initiale de l'urée avec une concentration optimale en NaOH de 1 mol/L. Cette étape initiale permet notamment de récupérer 45 % du phosphore présent dans les urines sous la forme d'un précipité de type : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$. Avec des électrolyses « idéales » de courtes durées (1 h), la formation de nitrites et de N_2 est observée, avec des rendements faradiques respectifs de ~70 % et ~25 %. Les électrolyses longues (~40 heures) pour abattre une quantité significative d'urée montrent cependant que d'autres produits sont formés comme l'ammoniac et des cyanates. L'élimination de l'urée se fait à un potentiel anodique plus faible que pour l'électrolyse de l'eau, avec un gain en énergie de 19 % pour la production de H_2 .

Ainsi, si le concept d'un procédé visant à éliminer l'urée tout en produisant H_2 est validé, des recherches doivent être menées pour favoriser la voie de production majoritaire du N_2 comme produit d'oxydation.

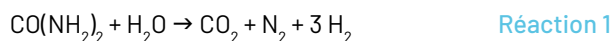


Introduction

L'électricité est une des principales sources d'énergie utilisée dans les usines d'épuration des eaux usées. Dans le cas du SIAAP (Service public de l'assainissement francilien) et de son usine d'épuration de Seine aval (6 millions d'équivalent-habitants, Yvelines, France), environ 260 GWh/an sont consommés dont 30 % concerne spécifiquement les étapes de traitement de l'azote (nitrification/dénitrification) par voie biologique (Azimi and Rocher, 2017). Cette opération, coûteuse en énergie, conduit par ailleurs à la formation d'espèces intermédiaires du cycle de l'azote avec notamment un rejet dans l'atmosphère de protoxyde d'azote (N_2O), gaz à effet de serre 265 fois plus impactant que le dioxyde de carbone (CO_2) à 100 ans (Bollon *et al.*, 2016). Une nouvelle voie moins énergivore permettant le traitement de l'azote, sans production de gaz à effet de serre tout en produisant une source d'énergie renouvelable pourrait être l'alternative idéale que recherchent les exploitants d'usines d'épuration des eaux usées.

La majorité de l'azote présent dans les eaux usées est sous sa forme ammoniacale (NH_4^+) et a pour origine l'urée provenant de l'urine humaine. Cette forme ammoniacale est due à l'hydrolyse de l'urée lors de son transport dans le réseau d'assainissement. Sous forme d'urée, de nombreuses études ont montré qu'un traitement par voie électrochimique permettait l'obtention de diazote à l'anode par voie d'oxydation tout en produisant du dihydrogène à la cathode (Boggs *et al.*, 2009; Urbańczyk *et al.*, 2016; Sun and Ding, 2020; Hu *et al.*, 2020). Aussi, le traitement électrochimique de l'urée, avant sa transformation en ammoniacque, constitue une piste prometteuse permettant une réduction des coûts économiques et environnementaux du traitement de l'azote et une source d'énergie renouvelable, l'urée étant une molécule à fort potentiel énergétique.

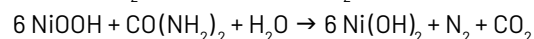
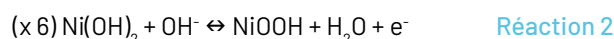
Le traitement de l'urée par voie électrochimique, permettant de dégrader l'urée à l'anode avec une production d'hydrogène à la cathode a été proposé par le groupe de G. Botte (Université d'Ohio) en 2009. Il tire son intérêt du fait que l'urée est plus facile à oxyder que l'eau (Boggs *et al.*, 2009). La réaction globale idéale proposée est :



Le gain en énergie obtenu par G. Botte *et al.* se situait autour de 30 % (potentiel cellule de 1,4 V contre 2,0 V pour l'électrolyse de l'eau). L'anode était une électrode de nickel en milieu alcalin, avec une couche d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ en surface

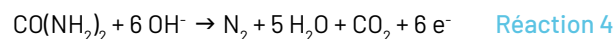
(c.-à-d. Ni^{II}), formée par cyclage électrochimique préalable. Le nickel s'est avéré depuis être le seul métal capable de catalyser l'oxydation de l'urée efficacement.

Les études qui ont suivi ont montré que l'oxydation de l'urée se faisait en deux étapes (Vedharathinam and Botte, 2013). À partir d'un potentiel suffisamment positif ($> 0,49 V_{ESH}$), $Ni(OH)_2$ est oxydé électrochimiquement en oxyhydroxyde de nickel ($NiOOH$, c.-à-d. $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$), selon la **réaction 2**. $NiOOH$ oxyde chimiquement l'urée selon la **réaction 3** et revient à sa forme réduite $Ni(OH)_2$ (c.-à-d. $Ni^{III} \rightarrow Ni^{II}$). Comme le potentiel anodique est toujours supérieur à $0,49 V_{ESH}$, $Ni(OH)_2$ est à nouveau oxydé selon la **réaction 2**, et un cycle catalytique est ainsi engagé.



Réaction 3

Il faut noter que la **réaction 2** doit se produire 6 fois pour qu'une molécule d'urée soit oxydée. La réaction anodique est donnée finalement par :



À la cathode, il y a concomitamment réduction de l'eau avec évolution de dihydrogène, selon :



La **FIGURE 10** donne le schéma de principe du procédé électrochimique basé sur cet ensemble de réactions, dans le contexte de la collecte sélective des urines et du stockage de l'hydrogène.

Urée

Urine synthétique

Électrolyse

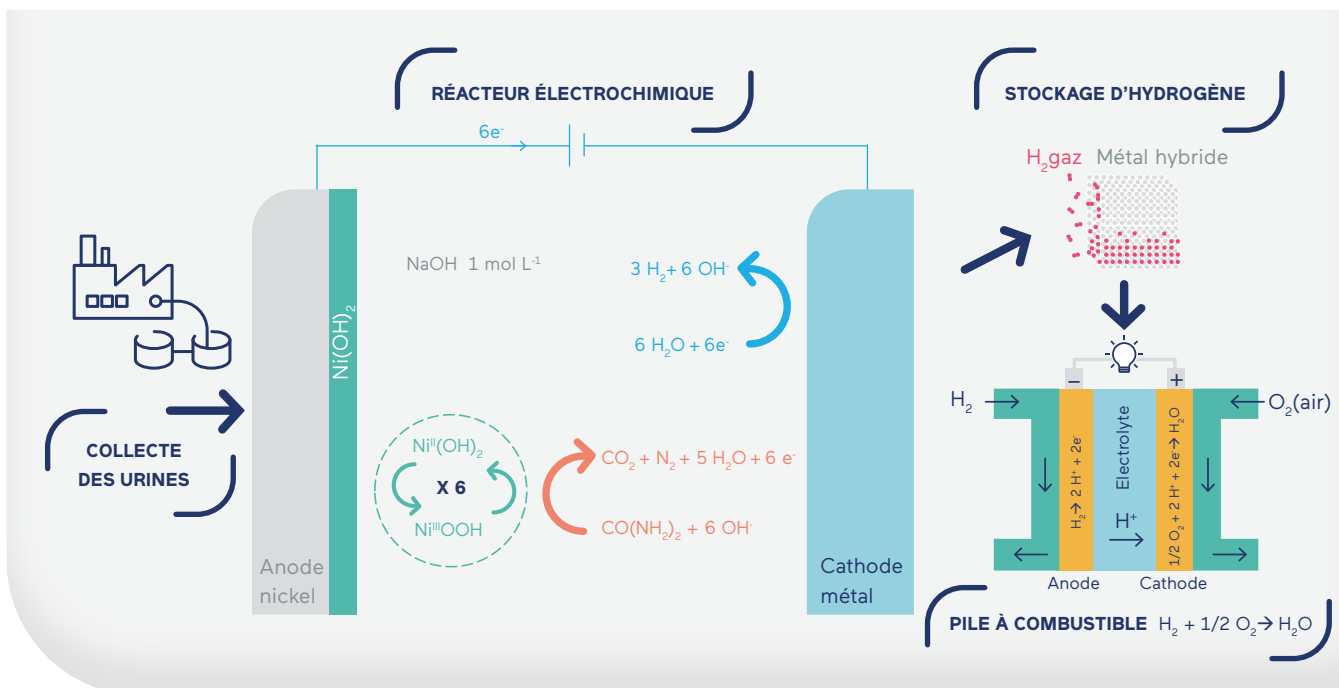
Alcalinisation

Hydrogène

MOTS CLÉS

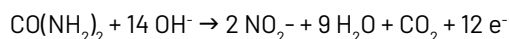
FIGURE 10

Schéma de principe d'un réacteur électrochimique pour l'oxydation de l'urée et la production d'hydrogène couplé à une collecte sélective des urines, stockage de l'hydrogène et utilisation dans une pile à combustible



Jusqu'en 2021, il était admis que l'électro-oxydation (cf page suivante) de l'urée en milieu alcalin conduisait à des produits non toxiques tels que N_2 et CO_2 (sous forme de carbonates). Ces conclusions étaient basées sur quelques travaux dédiés à la quantification des gaz. Ainsi, Botte *et al.* ont déterminé que le mélange gazeux produit à des électrodes de nickel électrodéposé sur titane lors d'électrolyse de solutions d'urée (0,33 mol/L dans KOH 1 mol/L) était composé de 76 % de N_2 et 24 % de O_2 (Boggs *et al.*, 2009 ; Yan *et al.*, 2014).

Toutefois, les espèces en solution n'étaient pas dosées dans ces travaux, et très récemment, des auteurs ont mis en évidence que la réaction prépondérante conduisait en fait à la production de nitrites. En termes de rendement faradique (« quantité de charge électrique attribuée à une réaction » divisée par « la quantité de charge électrique totale passée »), (Li *et al.*, 2021) ont ainsi montré que l'urée était oxydée en nitrites avec un rendement faradique de 80 % (avec des traces de nitrates et de N_2O), contre seulement 15 % pour la réaction conduisant à la formation de N_2 . En parallèle à la réaction 4, il faut donc considérer la réaction 6 :



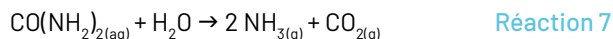
Réaction 6

(Li *et al.*, 2021) ont néanmoins réussi à augmenter les taux de production de N_2 de 15 % à 31 % en réalisant un dépôt de polyaniline sur leurs électrodes de nickel. (Tatarchuk *et al.*, 2022)

atteignent quant à eux un rendement faradique de 55 % pour la formation de N_2 en incorporant du cuivre pendant la synthèse de leur matériau catalytique et 65 % en utilisant ce même matériau et en le recouvrant de polyaniline, selon le mode opératoire de (Li *et al.*, 2021). À partir de ces rendements et des nombres d'électrons échangés dans chaque réaction, on évalue à 80 % la quantité d'azote de l'urée éliminée sous forme de N_2 et à ~20 % celle sous forme de nitrites. Ces chiffres sont donc encourageants pour la dépollution électrochimique de l'azote, même si cela ne concerne pas des solutions d'urine, ni des électrolyses longues à fort taux d'abattement. Les travaux menés dans le cadre du projet HYUREA, montrent que les résultats peuvent être très différents selon les conditions d'électrolyse (cf §4).

De nombreux travaux ont été consacrés aux propriétés catalytiques du nickel, et à celles de matériaux d'électrodes à base de nickel (Urbańczyk *et al.*, 2016 ; Sun and Ding, 2020 ; Hu *et al.*, 2020), principalement déterminées par voltampérométrie (densité de courant vs. potentiel). Deux axes principaux de recherche ont été suivis : 1) la nanostructuration du matériau pour accroître les surfaces sous différentes formes (nanofils, nanofeuillets, nanoparticules) et 2) l'addition d'un co-élément qui modifie les performances électrocatalytiques. En revanche, très peu de groupes se sont pour l'instant intéressés à l'impact de ces modifications sur la production de N_2 .

Un autre aspect généralement peu examiné est l'influence sur les bilans faradiques d'une matrice complexe telle que de l'urine synthétique ou réelle. La réaction d'oxydation de l'urée sur nickel se produisant en milieu alcalin, il s'avère nécessaire d'alcaliniser ces urines ce qui, en outre, a l'avantage de bloquer l'activité des uréases (Randall et al., 2016) qui dégradent l'urée selon la réaction :



Cette dégradation produit de l'ammoniac, gaz malodorant et relargué dans l'atmosphère où il contribue à l'effet de serre.

Au final, l'ensemble de ces travaux montre qu'un procédé électrochimique basé sur l'oxydation de l'urée en milieu alcalin avec un catalyseur au nickel permet à la fois d'éliminer en partie l'urée sous la forme d'un composé inoffensif pour l'environnement (N₂) et de produire de l'hydrogène dans des conditions énergétiques favorables. Il reste néanmoins beaucoup de questions en suspens, notamment sur les effets des composés présents dans les urines réelles, les résultats d'électrolyses de longue durée en termes de passivation de surface des électrodes, taux d'abattement atteignables, évolution des produits de réaction, ainsi que sur le gain énergétique final pour la production d'hydrogène par rapport à des électrolyseurs classiques.

Les objectifs du chapitre sont de présenter des données thermodynamiques sur l'oxydation électrochimique de l'urée (cf §2), de montrer le comportement électrocatalytique d'électrodes de nickel afin d'identifier les conditions optimales pour

délivrer les courants les plus élevés (cf §2), puis d'étudier l'étape d'alcalinisation (cf §3) et enfin d'analyser les gaz et les espèces en solution produits lors d'électrolyse dans des solutions alcalines d'urée et d'urine synthétique alcalinisée (cf §4).

1. Données thermodynamiques

La réaction d'oxydation de l'urée souffre d'une cinétique lente et la présence d'un électrocatalyseur est cruciale pour diminuer la surtension et favoriser l'efficacité de la réaction. Cette surtension, qui correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E_{app}) pour un courant donné et le potentiel thermodynamique (E°), est l'un des principaux critères d'évaluation de l'activité de l'électrocatalyseur ; plus la surtension est faible, meilleur est l'électrocatalyseur. Elle indique l'énergie minimale requise pour qu'une réaction se produise, permettant ainsi d'estimer la consommation d'énergie et l'intérêt du système d'un point de vue économique. La valeur de E° pour l'électrooxydation de l'urée est donc une donnée très importante. Malheureusement, différentes valeurs de E° ont été mentionnées dans la littérature et quasi-uniquement pour la production de N₂. C'est pourquoi nous avons calculé les potentiels standards thermodynamiques en prenant en compte les différentes espèces à base de N pouvant être produites, dont les formes oxydées (N₂O, NO₂⁻ et NO₃⁻), en milieu alcalin (TABLEAU 5, réactions 4', 6, 8 et 9). De plus, nous avons tenu compte du fait que CO₂ devient CO₃²⁻ en milieu alcalin (pH 14). Les potentiels standards thermodynamiques de formation de l'électro-

TABLEAU 5

Calcul des potentiels standards thermodynamiques en milieu alcalin (pH = 14)

	RÉACTION	E° / [V VS. ESH*]
Réaction 2	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	0,49
Réaction 3	$6 \text{NiOOH} + \text{CO}(\text{NH}_2)_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$	/
Réaction 4'	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(aq)} + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_3^{2-} + 6 \text{e}^-$	-0,85
Réaction 5	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83
Réaction 6'	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(aq)} + 16 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{NO}_2^-(aq) + 10 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_3^{2-} + 12 \text{e}^-$	-0,22
Réaction 8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(aq)} + 20 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{NO}_3^-(aq) + 12 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_3^{2-} + 16 \text{e}^-$	-0,16
Réaction 9	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(aq)} + 10 \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(g)} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_3^{2-} + 8 \text{e}^-$	-0,40
Réaction 10	$4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4 \text{e}^-$	0,40

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

catalyseur NiOOH, de la réaction compétitive de formation de O₂ et de la réduction de l'eau en hydrogène sont également incluses dans le **TABLEAU 5** (réactions 2, 10 et 5 respectivement). Toutes les valeurs d'énergie libre de Gibbs utilisées dans ces calculs ont été obtenues à partir de la littérature (Bard *et al.*, 2017). Les potentiels sont donnés avec comme référence l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH, en V_{ESH}).

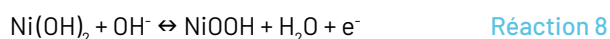
Par rapport à la valeur thermodynamique, l'électro-oxydation de l'urée en milieu alcalin devrait se produire à -0,85 V_{ESH} (en produisant CO₃²⁻ en milieu fortement alcalin, réaction 4'). Le potentiel standard thermodynamique de réduction de l'eau en H₂ à pH 14 étant de -0,83 V_{ESH}, la différence de potentiel (0,02 V) va dans le sens d'une réaction spontanée. Cependant, cela ne correspond pas à ce qui est observé en pratique. Il est en effet cinétiquement difficile de former N₂ car un grand nombre de liaisons nécessite d'être rompues et 6 électrons doivent être transférés. En pratique, seul NiOOH est capable d'oxyder l'urée efficacement. Il faut donc atteindre le potentiel d'oxydation de Ni(OH)₂ en NiOOH qui est de 0,49 V_{ESH}, soit une surtension importante de près de 1,30 V.

2. Analyse électrochimique

Les mesures d'analyse électrochimique en voltampérométrie (courbes intensité-potential) sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes, en utilisant un potentiostat Metrohm PGSTAT 30 (**FIGURE 11**). L'électrode de travail est un embout de nickel de 2 mm de diamètre (Origalys) qui se fixe sur une électrode tournante, et dont la surface est polie sur un feutre avec de la poudre diamantée (3 μm), puis rincée à l'eau distillée. La contre-électrode est un fil de platine et la référence est une électrode HgO/Hg dans NaOH 1 mol/L. Les potentiels sont convertis en V_{ESH} selon :

$$E(V_{ESH}) = E(V_{HgO/Hg}) + 0,14 V. \quad \text{Équation 1}$$

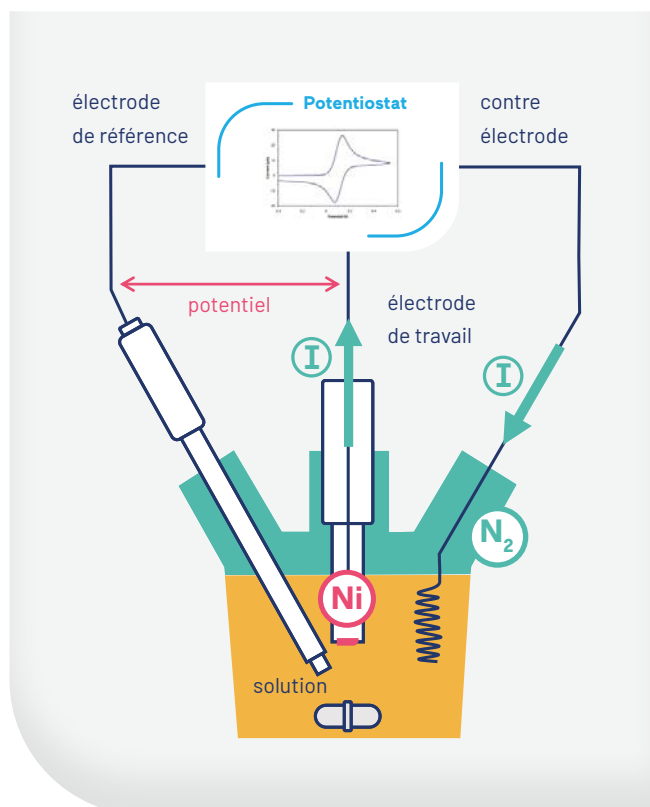
La **FIGURE 12A** montre des voltampérogrammes enregistrés dans NaOH 1 mol/L et dans (NaOH 1 mol/L + urée 0,33 mol/L). Dans NaOH, la courbe présente des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques du système électrochimique Ni(OH)₂/NiOOH qui repose sur la **réaction 2** :



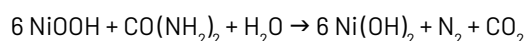
En présence d'urée, le courant augmente dans la zone du pic d'oxydation du nickel, ce qui traduit l'oxydation de l'urée catalysée par le nickel. Dans un premier temps, Ni(OH)₂ est oxydé en oxyhydroxyde NiOOH (étape électrochimique) puis ce der-

FIGURE 11

Schéma de principe d'une cellule d'analyse électrochimique



nier réagit avec l'urée (étape chimique) ce qui se traduit par la **réaction 3** :

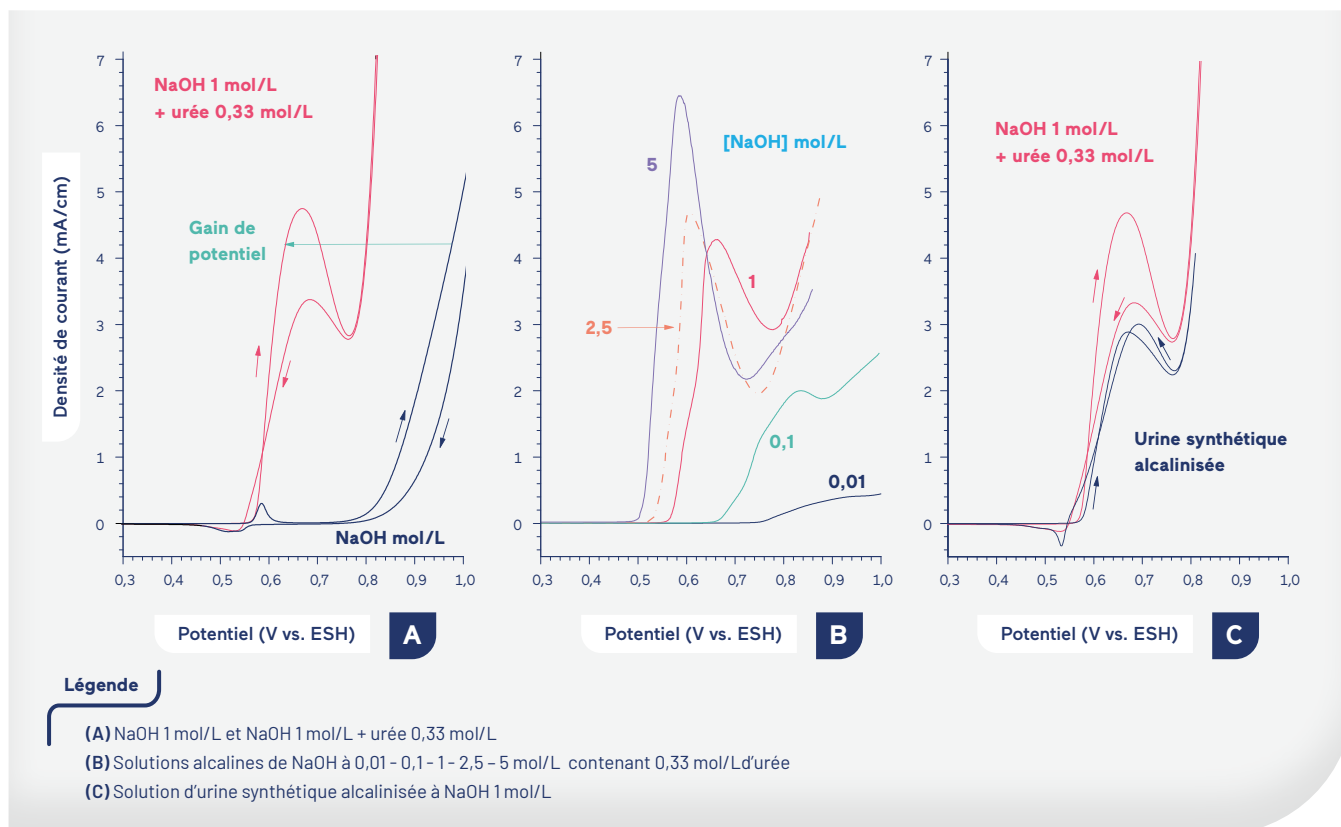


Au niveau du pic d'oxydation de l'urée (flèche verte), le potentiel est de 0,63 V_{ESH} au lieu de 0,97 V_{ESH} pour NaOH seul (électrolyse de l'eau), soit un gain de 340 mV. Avec une réduction de l'eau ayant lieu au potentiel standard de -0,84 V_{ESH}, la tension de cellule (et donc l'énergie d'électrolyse) serait inférieure de 19 % avec l'urée, ce qui montre bien l'intérêt d'oxyder l'urée au lieu de l'eau dans la perspective de produire de l'hydrogène.

Les courbes de l'oxydation électrochimique de l'urée (0,33 mol/L) dans des solutions de NaOH à différentes concentrations sont montrées dans la **FIGURE 12B**. Quand la concentration en NaOH augmente, on observe que le potentiel d'oxydation électrocatalytique de l'urée diminue, ce qui correspond à la **réaction 2** faisant intervenir des OH⁻ (donc pH dépendant). L'augmentation du courant signifie que la réaction est favorisée. D'après ces courbes, une concentration minimale de 1 mol/L est requise pour obtenir des courants significatifs (> 4 mA/cm² au pic d'oxydation).

FIGURE 12

Voltampérométries enregistrées à une électrode de Nickel disque plan de 2 mm de diamètre



3. Alcalinisation de l'urine

Le catalyseur de nickel fonctionnant en milieu basique, l'urine doit être alcalinisée. Nous avons travaillé avec une urine synthétique dont la composition est donnée dans le **TABLEAU 6**, d'après (Chutipongtanate and Thongboonkerd, 2010).

TABLEAU 6

Composition de l'urine synthétique

Composé	Concentration/ (mol/L)	Composé	Concentration/ (mol/L)
Urée	0,33	CaCl ₂	0,003
Acide urique	0,001	MgSO ₄	0,002
Créatinine	0,004	NaHCO ₃	0,002
Citrate trisodium	0,005	Na ₂ C ₂ O ₄	0,0001
NaCl	0,054	Na ₂ SO ₄	0,009
KCl	0,03	NaH ₂ PO ₄	0,0036
NH ₄ Cl	0,015	Na ₂ HPO ₄	0,0004

L'alcalinisation est effectuée en ajoutant des pastilles de NaOH pour atteindre 1 mol/L. Lors de cette alcalinisation, un précipité se forme. La solution est centrifugée afin de séparer le précipité de la solution. Le précipité est ensuite séparé, lavé, séché et pesé. Il est analysé par Diffraction des Rayons X (Diffractomètre Bruker D8 Advanced, radiation Cu K α) afin d'identifier les phases cristallisées présentes, et par Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie (EDXS) pour en déterminer la composition élémentaire. Il a ainsi été mis en évidence la présence de Mg(OH)₂ et Ca₅(PO₄)₃OH, avec 45 % du phosphore de l'urine récupérés dans le précipité.

La **FIGURE 12C** présente la voltampérométrie d'une urine synthétique (urée à 0,33 mol/L) alcalinisée avec NaOH 1 mol/L (après centrifugation et retrait du précipité). Par rapport à la solution d'urée alcalinisée de la **FIGURE 12A**, on remarque que le pic apparaît au même potentiel, ce qui signifie que le processus d'oxydation de l'urée sur nickel n'est pas affecté par les autres espèces présentes dans l'urine (voir **TABLEAU 6**). L'intensité du pic est toutefois légèrement inférieure, ce que nous avons pu attribuer à la présence de créatinine (en réalisant une voltampérométrie dans une solution alcaline d'urée en présence de créatinine uniquement) malgré sa faible concentration (4 mmol/L).

4. Électrolyses

4.1. Électrolyses en conditions idéales, à l'échelle du laboratoire : courte durée avec concentration en urée élevée et absence de réaction secondaire

Les électrolyses permettant l'analyse des gaz (H_2 , N_2 , O_2) sont effectuées avec une cellule à trois électrodes sans séparateur. L'électrode de travail est une mousse de nickel (Goodfellow, pureté 99,5 %, densité 0,45 g/cm³). Avant utilisation, cette mousse est rincée à l'acétone, puis à l'éthanol, et enfin à l'eau distillée. La mousse est activée en effectuant 10 à 15 cycles par voltampérométrie pour stabiliser les pics correspondant au système $Ni(OH)_2/NiOOH$.

Un tube fermé par un septum contenant l'anode en nickel est plongé dans une solution contenue dans un bécher. Le haut du tube est rempli de 32 mL d'argon et est directement connecté à un chromatographe en phase gazeuse afin d'éviter tout contact avec l'air. La méthode électrochimique employée est la chronoampérométrie, qui consiste à appliquer un potentiel constant (électrolyse potentiostatique), sélectionné au préalable à partir des courbes de voltampérométrie. Les gaz formés lors de l'électrolyse sont dilués dans l'argon et à la fin de l'électrolyse sont transmis pour analyse vers le chromatographe de modèle Varian CP4900 équipé d'un détecteur de thermo-conduction (DTC) et une colonne CP-Molsieve 5 A (température de la colonne : 60 °C, pression : 150 kPa). L'étalonnage est réalisé à l'aide d'un mélange gazeux (Linde) dont la composition est de l'ordre de grandeur des résultats attendus lors des électrolyses.

En connaissant le volume total de gaz de la cellule à l'issue de l'électrolyse, $V_{T, gaz}$, et le pourcentage que représente chaque gaz dans ce volume, $Gas\%$, il est possible de calculer le nombre de moles de ce gaz qui a été produit, N_{gaz} , selon :

$$N_{gaz} = \frac{Gas\% \cdot V_{T, gaz}}{V_{molaire}} \quad \text{Équation 2}$$

où $V_{molaire}$ est le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions standard (24,055 mol/L) à 20 °C sous 1 atm.

Le rendement faradique (appelé parfois rendement coulombique), Rf , pour ce gaz est alors calculé. Il correspond à la fraction de la charge impliquée dans la formation de ce gaz, selon :

$$Rf = \frac{\text{Charge gaz}}{\text{Charge expérimentale}} = \frac{Q_{gaz}}{Q_{exp}} \quad \text{Équation 3}$$

La quantité de charge expérimentale Q_{exp} est enregistrée par le potentiostat tandis que la quantité de charge pour la formation du gaz Q_{gaz} est relative aux quantités détectées par la chromatographie en phase gaz et calculée pour chaque gaz selon la relation :

$$Q_{gaz} = n F N_{gaz} \quad \text{Équation 4}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (= 96485,34 C/mol), N_{gaz} le nombre de moles de gaz produit.

Pour ces électrolyses de courte durée (typiquement 1 h), les nitrites ont également été quantifiés car il s'agit du principal produit de réaction dissous. Leur dosage est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'étalonnages spécifiques pour les matrices « NaOH + urée » et pour l'urine synthétique alcalinisée.

Le **TABLEAU 7** regroupe les rendements faradiques en N_2 , O_2 et ions nitrites NO_2^- obtenus lors des électrolyses dans des solutions d'urée à 0,33 mol/L dans NaOH à 1 et 5 mol/L (E1 et E2, respectivement) ainsi que dans le surnageant de l'urine synthétique alcalinisée à NaOH 1 mol/L (E3). Dans tous les cas, le potentiel imposé est 0,66 V_{ESH} et la charge passée est 100 C.

TABLEAU 7

Rendements faradiques des électrolyses

Électrolyse	Rf O ₂ (%)	Rf N ₂ (%)	Rf NO ₂ ⁻ (%)	Σ Rf (%)
E1 : NaOH 1 mol/L + urée 0,33 mol/L	0,5 ± 0,05	24,1 ± 1,4	71,8 ± 3,6	96,4 ± 5,0
E2 : NaOH 5 mol/L + urée 0,33 mol/L	0,2 ± 0,03	26,7 ± 1,5	74,9 ± 3,7	101,7 ± 5,2
E3 : Urine synthétique alcalinisée (urée 0,33 mol/L + NaOH 1 mol/L)	0,2 ± 0,03	23,5 ± 1,3	63,6 ± 3,2	87,3 ± 4,5

La charge passée est de 100 C (Q_{exp}) pour chaque électrolyse.

Pour les électrolyses de l'urée (E1 et E2), les taux de O_2 produits sont très faibles ($< 0,5\%$). L'électrolyse concerne donc sélectivement l'oxydation de l'urée au potentiel choisi. Les rendements faradiques en N_2 sont de l'ordre de 25% . Des rendements nettement plus élevés en NO_2^- ($> 70\%$) sont constatés. Dans nos conditions, la réaction prédominante est donc la formation de NO_2^- , confirmant ce qui a été très récemment mis en évidence par d'autres auteurs (Li *et al.*, 2021; Tatarchuk *et al.*, 2022). En ce qui concerne l'électrolyse de l'urine synthétique alcalinisée (E3), les rendements faradiques sont sensiblement équivalents, excepté pour NO_2^- (inférieur de $\sim 10\%$), ce qui se traduit par une quantité de charge de 13% non attribuée aux produits dosés. Du point de vue du bilan matière, l'abattement de l'azote de l'urée se répartit en 40% sous forme de N_2 et 60% sous forme de NO_2^- .

4.2. Électrolyses en conditions de procédé, à l'échelle du réacteur : longue durée jusqu'à un taux d'abattement de l'urée de 90 %

Les ions isocyanates, nitrites, ammoniac et carbonates ont été identifiés comme des intermédiaires réactionnels de l'électro-oxydation de l'urée et quantifiés par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique. Le degré de minéralisation de la solution est estimé par la mesure du carbone organique total ainsi que le carbone inorganique. De plus, la mesure du carbone organique non purgeable (NPOC), après acidification et bullage de l'échantillon, permet de doser directement l'urée (il a été au préalable vérifié que la présence d'ions isocyanates n'interfère pas avec la mesure du NPOC). Toutes ces conditions opératoires sont détaillées dans un travail précédent (Hopsort *et al.*, 2023).

Une série d'électrolyses potentiostatiques d'une solution d'urée (50 mL) a été réalisée avec une plaque de nickel comme anode, dans une cellule sans séparateur afin d'identifier les composés intermédiaires apparaissant dans la phase liquide au cours de l'électrolyse. La **FIGURE 13** met en évidence les différents produits d'oxydation de l'urée pour une surface de 4 cm^2 ; des concentrations en $[KOH] = 1,5\text{ mol/L}$; $[CO(NH_2)_2]_{t=0} = 0,33\text{ mol/L}$, une $E_{\text{appliqué}} = 0,69\text{ V}_{\text{ESH}}$ à une température de 298 K pour un volume de 50 mL . La **FIGURE 13A** montre leur évolution au cours du temps lorsque l'électrolyse est poursuivie jusqu'à un abattement de 90% de l'urée.

Le bilan de matière réalisé sur l'élément carbone montre que la somme des équivalents carbone de l'urée non convertis, des isocyanates (OCN^-) et des carbonates (CO_3^{2-}) correspond au carbone initial de l'urée (**FIGURE 13C**). Ce graphe prouve donc que les isocyanates et les carbonates (stade ultime de la minéralisation d'un composé organique) sont les seules espèces carbonées formées au cours de l'oxydation de l'urée.

Concernant les formes azotées apparaissant lors de l'électrolyse, les espèces identifiées sont les isocyanates (OCN^-), les nitrites (NO_2^-) et les ammoniums (NH_4^+). L'ion ammonium, détecté sous sa forme acidifiée, est en réalité sous forme d'ammoniac, NH_3 , à pH alcalin, et donc la principale espèce générée (plus de 44% pour un taux de conversion de 90% d'urée). Contrairement au bilan réalisé sur l'élément carbone, le bilan matière sur l'élément azote présente une dérive finale de 12% après 20 h d'électrolyse (**FIGURE 13B**). Cet écart croît au cours de l'électrolyse et ne semble donc pas être dû à une erreur sur la mesure. La composition de la phase gazeuse n'étant pas réalisée, il est possible que des espèces azotées volatiles puissent se former pendant l'oxydation électrochimique de l'urée, comme par exemple N_2 ou N_2O , ces formes n'excèderaient pas 12% de l'urée initiale.

De plus, des électrolyses comparatives réalisées avec et sans séparateur montrent que la présence d'un séparateur n'a pas d'influence sur le taux de conversion de l'urée ni sur la nature et la concentration des intermédiaires réactionnels, excepté la concentration en nitrites plus faible en l'absence de séparateur due à leur réduction à la cathode. En vue d'un procédé à grande échelle, l'absence de séparateur dans le dispositif facilite la mise en œuvre technique et réduit les coûts de fonctionnement et d'investissement (augmentation de la consommation électrique due à la chute ohmique, coût du séparateur et risque de colmatage). Cependant, du point de vue de la production d'hydrogène, il sera nécessaire de concevoir une géométrie de réacteur capable de canaliser l'hydrogène formé et ainsi d'éviter son contact avec l'anode pouvant l'oxyder.

Enfin, l'influence de la concentration en KOH sur l'électro-oxydation de l'urée a aussi été étudiée. Dans une gamme de 1 à 5 mol/L , la nature des composés intermédiaires et leurs compositions sont restées inchangées; seul le temps d'électrolyse est diminué en augmentant la concentration de KOH (due à une augmentation de l'intensité résultante).

FIGURE 13

Résultats d'une électrolyse avec une anode en nickel. Evolution temporelle de la concentration d'urée au cours de l'électrolyse ainsi que des composés intermédiaires (A). Bilans matières obtenus respectivement sur les éléments azote et carbone (B) et (C)



○ Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la faisabilité d'un procédé d'électrolyse de l'urée en milieu alcalin et qui permettrait de produire de l'hydrogène tout en éliminant une partie de l'azote sous forme de N_2 . Nous avons montré que pour permettre au procédé de fonctionner correctement, la concentration en NaOH doit être de 1 mol/L ; en dessous de cette valeur, les densités de courant sont faibles et au-delà il n'y a pas d'amélioration significative des résultats (par exemple le rendement faradique de formation de N_2 n'augmente pas).

En l'état actuel des recherches, il existe encore de nombreux points à étudier afin de mieux comprendre et optimiser le procédé, notamment la formation des différents produits de réaction en fonction de la nature des matériaux d'électrodes et des conditions d'électrolyses. Nous observons des différences importantes entre des électrolyses de courte durée sur des mousses de nickel (une centaine de coulombs), conditions idéales correspondant à des concentrations en urée élevées et sans réactions secondaires, et des électrolyses de longue durée sur plaque de nickel (milliers de coulombs), conditions de procédé nécessaires pour atteindre un taux d'abattement de l'urée important (90 %). Dans le premier cas, toutes les charges servent à l'oxydation de l'urée en NO_2^- (75 %) et N_2 (25 %), ce qui peut contribuer de manière significative à la dépollution de l'azote. Dans le second cas, la formation de N_2 est au mieux de 12 % et d'autres réactions interviennent conduisant à une production importante d'ammoniac, ce qui ne permet plus une dépollution significative vis-à-vis de l'azote. Le procédé permet néanmoins de produire de l'hydrogène à partir de l'urée. Cela représente un avantage en termes de production d'hydrogène vert puisque moins d'énergie est nécessaire pour oxyder l'urée que l'eau (potentiel d'oxydation inférieur de quelques centaines de mV, FIGURE 12A).

Les perspectives qui s'ouvrent dans les prochaines années sur le sujet portent notamment sur la maîtrise des voies de transformation de l'urée en diazote et l'étude approfondie du rendement de production de l'hydrogène. Plus précisément, les axes d'optimisation portent principalement sur la mise au point de matériaux d'électrodes à base de nickel plus efficace vis-à-vis de l'oxydation de l'urée et sur l'optimisation du réacteur pour diminuer les surtensions ou permettre une meilleure collecte de l'hydrogène produit. En outre, une version photoélectrochimique du procédé, basée sur un couplage intime entre des cellules solaires et les anodes de nickel, permettrait d'alimenter électriquement le réacteur par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire (20 %) et augmenter la température de fonctionnement par récupération de chaleur (Rebiai et al., 2023).



- AZIMI S., ROCHER V. (2017). Energy consumption reduction in a wastewater treatment plant. *Water Practice and Technology* 12, 104–116.
- BARD A.J., PARSONS R., JORDAN J. (2017). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Routledge & CRC Press, 850 p.
- BOGGS B.K., KING R.L., BOTTE G.G. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem. Commun.*, 4859–4861.
- BOLLON J., FILALI A., FAYOLLE Y., GUERIN-RECHDAOUI S., ROCHER V., GILLOT S. (2016). N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research* 102, 41–51.
- CHUTIPONGTANATE S., THONGBOONKERD V. (2010). Systematic comparisons of artificial urine formulas for in vitro cellular study. *Analytical Biochemistry* 402, 110–112
- HU X., ZHU J., LI J., WU, Q. (2020). Urea Electrooxidation: Current Development and Understanding of Ni-Based Catalysts. *ChemElectroChem* 7, 3211–3228.
- LI J., LIU T., CHEN L., LI Y., WANG H., et al. (2021). Deciphering and Suppressing Over-Oxidized Nitrogen in Nickel-Catalyzed Urea Electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition* 60, 26656–26662
- RANDALL D.G., KRÄHENBÜHL M., KÖPPING I., LARSEN T.A., UDERT, K.M. (2016). A novel approach for stabilizing fresh urine by calcium hydroxide addition. *Water Research* 95, 361–369.
- SUN X., DING R. (2020). Recent progress with electrocatalysts for urea electrolysis in alkaline media for energy-saving hydrogen production. *Catal. Sci. Technol.* 10, 1567–1581.
- TATARCHUK S.W., MEDVEDEV J.J., LI F., TOBOLOVSKAYA Y., KLINKOVA A. (2022). Nickel-Catalyzed Urea Electrolysis: From Nitrite and Cyanate as Major Products to Nitrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* 61, e202209839.
- URBAŃCZYK E., SOWA M., SIMKA W. (2016). Urea removal from aqueous solutions—a review. *J Appl Electrochem* 46, 1011–1029.
- VEDHARATHINAM V., BOTTE G.G. (2013). Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta* 108, 660–665.
- YAN W., WANG D., DIAZ L. A., BOTTE G.G. (2014). Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta* 134, 266–271.

- ➔ HOPSORT G., CARMO D.P.D., LATAPIE L., LOUBIÈRE K., SERRANO K.G., TZEDAKIS T. (2023). Progress toward a better understanding of the urea oxidation by electromediation of Ni(II)/Ni(III) system in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 141898.
- ➔ REBIAI L., MULLER-BOUVET D., BENYAHIA R., TORRALBA E., LOPEZ VIVEROS M., ROCHER V., et al. (2023) Photoelectrocatalytic conversion of urea under solar illumination using Ni decorated Ti-Fe₂O₃ electrodes. *Electrochimica Acta* 438, 141516.





CHAPITRE 4

Traitement biologique de l'azote des digestats de méthanisation : étude de l'inhibition par les polyacrylamides

Simon Piveteau¹, Marcos Oliveira², Melissa Lopez Viveros², Jennifer Mas², Sam Azimi², Vincent Rocher², Mathieu Spérandio^{1*}

¹TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France - *sperandio@insa-toulouse.fr

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

RÉSUMÉ

Ce travail a pour but d'explorer une des limites des procédés de nitrification partielle en présence de bactéries de type anammox pour le traitement de l'azote des digestats de méthanisation. Il s'agit principalement de connaître l'influence du polymère résiduel présent dans les centrats avec une éventuelle inhibition partielle et évaluer si une optimisation du dosage de polymère permettrait d'y remédier. Il s'agit donc d'étudier, l'inhibition possible de la nitrification par les polymères utilisés dans le traitement des boues (polyacrylamides). Ce travail, réalisé sur des biomasses nitrifiantes, a permis de mettre en évidence une inhibition issue d'un des polymères cationiques utilisé en déshydratation des boues digérées. Ainsi, jusqu'à 75 % d'inhibition a été constaté pour les bactéries oxydantes de l'ammonium (AOB) et les bactéries oxydantes des nitrites (NOB) en présence de concentrations de l'ordre de 35 à 55 mg/L de polymère. Par ailleurs, l'aspect transitoire de la toxicité du polymère indique qu'un surdosage ponctuel n'a pas un effet significatif sur le procédé si le temps de séjour est suffisamment long. Une modélisation dynamique telle que celle développée dans ce travail pourrait permettre d'estimer ces dynamiques.



Introduction

L'évolution de la réglementation encadrant le traitement des eaux usées initiée à la fin du siècle dernier a fortement modifié le visage des usines d'épuration modernes. Ainsi, si la Directive Eaux Résiduaires Urbaines (DERU) de 1991 impose aujourd'hui d'éliminer 80 % du phosphore et 70 % de l'azote avant rejet vers le milieu naturel, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), elle, oblige les gestionnaires à restaurer le bon état des masses d'eau superficielles. D'une obligation de moyen, nous sommes passés à une obligation de résultat. Aussi, l'atteinte du bon état physico-chimique, défini notamment par des seuils en nutriments (carbone, azote, phosphore) à ne pas dépasser dans les eaux de surfaces, impose aux installations de traitement d'absorber les variations de charge en entrée et de maintenir des performances de traitement maîtrisées à toutes les étapes de traitement des eaux résiduaires.

Dans ce contexte, une des voies pour maîtriser les charges en entrée d'usine réside dans la limitation des apports de charge supplémentaires en têtes de station ; apports de charge liés au fonctionnement même des installations de traitement.

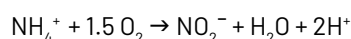
En effet, traiter les jus issus du traitement des boues sur des ouvrages dédiés est aujourd'hui une solution privilégiée pour éviter de retourner un flux trop important d'azote en tête de station. Par exemple, la phase liquide issue de la centrifugation des boues de digestion est particulièrement riche en azote et représente de l'ordre de 10 à 30 % de la charge en entrée d'usine.

Les procédés de nitrification partielle (Sharon) et le procédé de nitrification partielle et anammox (PNA) semblent ainsi particulièrement adaptés au traitement de ces effluents chargés étant donné qu'ils nécessitent peu ou pas de matière organique (économie sur les besoins en carbone exogène de type méthanol), demandent moins d'aération (économie d'énergie) et produisent moins de boues (bactéries autotrophes). Cependant, le recul sur ces procédés est moins important que celui sur les procédés conventionnels de nitrification/dénitrification déployés en traitement des eaux.

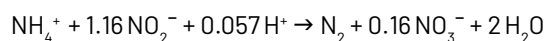
Le présent travail s'est focalisé sur le procédé anammox. L'objectif est d'évaluer les facteurs limitant le bon fonctionnement du procédé et plus particulièrement l'inhibition possible des étapes de nitritation et nitratisation par les polymères utilisés dans le traitement des boues (polyacrylamides). N'ayant pas réussi à trouver les facteurs d'inhibition des bactéries anammox, le travail a été réalisé sur des biomasses nitrifiantes au travers de l'évaluation de l'activité des bactéries oxydantes de l'ammonium (AOB).

1. Influence possible des polyacrylamides sur le procédé anammox

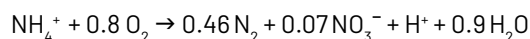
Le procédé anammox repose sur la coopération syntrophique entre deux populations bactériennes autotrophes (c.-à-d. dont la source de carbone est minérale, le CO_2 , et non organique) : les bactéries nitrifiantes, appelées « Ammonium Oxidizing Bacteria » (AOB) et Anammox (ANAérobic AMMonium OXidation). Les AOB produisent des nitrites à partir de l'ammonium et Anammox consomme ces nitrites avec l'ammonium restant (voir équations 1, 2 et 3).



Équation 1. Nitrification partielle par AOB .



Équation 2. Réaction Anammox



Équation 3. Réaction globale

Ce procédé ne nécessite pas l'oxydation complète de l'ammonium en nitrate ni ne requiert la présence de matière organique pour réduire les nitrates en N_2 gazeux par des bactéries hétérotrophes (soit le procédé de nitrification-dénitrification conventionnelle). Par conséquent, l'apport en oxygène est théoriquement réduit de 60 %, la production de boues diminuée de 75 % (les bactéries autotrophes ont un rendement beaucoup plus faible que les hétérotrophes), et les coûts opérationnels divisés par 10. Cependant, les études empiriques menées sur des installations réelles en usine d'épuration ont montré une réduction effective des coûts énergétiques par un facteur 2 à 5 (Lackner et al. 2014).

Nitritation

Nitrification partielle

Nitratisation

Inhibition

Digestats

MOTS CLÉS

Si l'utilisation du procédé anammox est désormais répandue (Ali *et al.* 2015), son expansion reste à ce jour limitée à cause de la faible vitesse de croissance microbienne, de son faible rendement et de sa sensibilité à de nombreux facteurs d'inhibition. Différents types d'inhibitions sont décrits dans la littérature : inhibition par les substrats (NH_4^+ , NO_2^- (Ma *et al.* 2017)), métaux (Zn (Daveray *et al.* 2014), Cu (Lotti *et al.*, 2012), Mn (Li *et al.* 2018), Ni (Aktan *et al.* 2018)), inhibition par H_2S (Dapena-Mora *et al.* 2007) (Jin *et al.* 2013) (Carvajal-Arroyo *et al.* 2013), inhibition compétitive : DCO (Chamchoi *et al.* 2008) (Zhang *et al.* 2015) (Gu *et al.* 2018), inhibition non compétitive par des composés organiques : alcools-aldéhydes (Isaka *et al.* 2008), phénols (Toh *et al.* 2002), composés aromatiques (Ramos *et al.* 2015), antibiotiques (Yang *et al.* 2013) (Fernandez *et al.* 2009) (Zang *et al.* 2013), inhibition du fait des substances polymériques extracellulaires (EPS) (Liu *et al.* 2018), et inhibition causées par les solides en suspension et les colloïdes (Zhang *et al.* 2018).

Enfin, l'effet inhibiteur des polymères cationiques de type polyacrylamides, largement utilisés dans les étapes d'épais-

sisement des boues a été très peu étudié. Une évaluation précise de l'effet des acrylamides sur les AOB apparaît donc tout à fait nécessaire. Si une toxicité importante à faible dose devait être constatée, alors il deviendrait pertinent de tester la méthode de mesure des acrylamides résiduels dans les centrats adaptés.

2. Capacité d'inhibition de l'activité nitrifiante par les boues biologiques du SIAAP

Les expériences ont été réalisées dans des bioréacteurs, par des expériences menées en mode batch, avec alimentations successives (SBR). Le test batch, réalisé en triplicat, consistait tout d'abord à ajouter un volume de centrât issu de différentes usines d'épuration du SIAAP dans le pilote de laboratoire (FIGURE 14). Les conditions expérimentales ont été fixées sur la base d'une concentration en ammonium de 50 mgN/L et d'un débit d'air de 2 mgO₂/L.

FIGURE 14

Photo et schéma de principe de l'alimentation en batch du pilote et mesures associées [pH, Oxygène dissous (DO), Nitrites et nitrates (NO_x), Potentiel redox (ORP)]

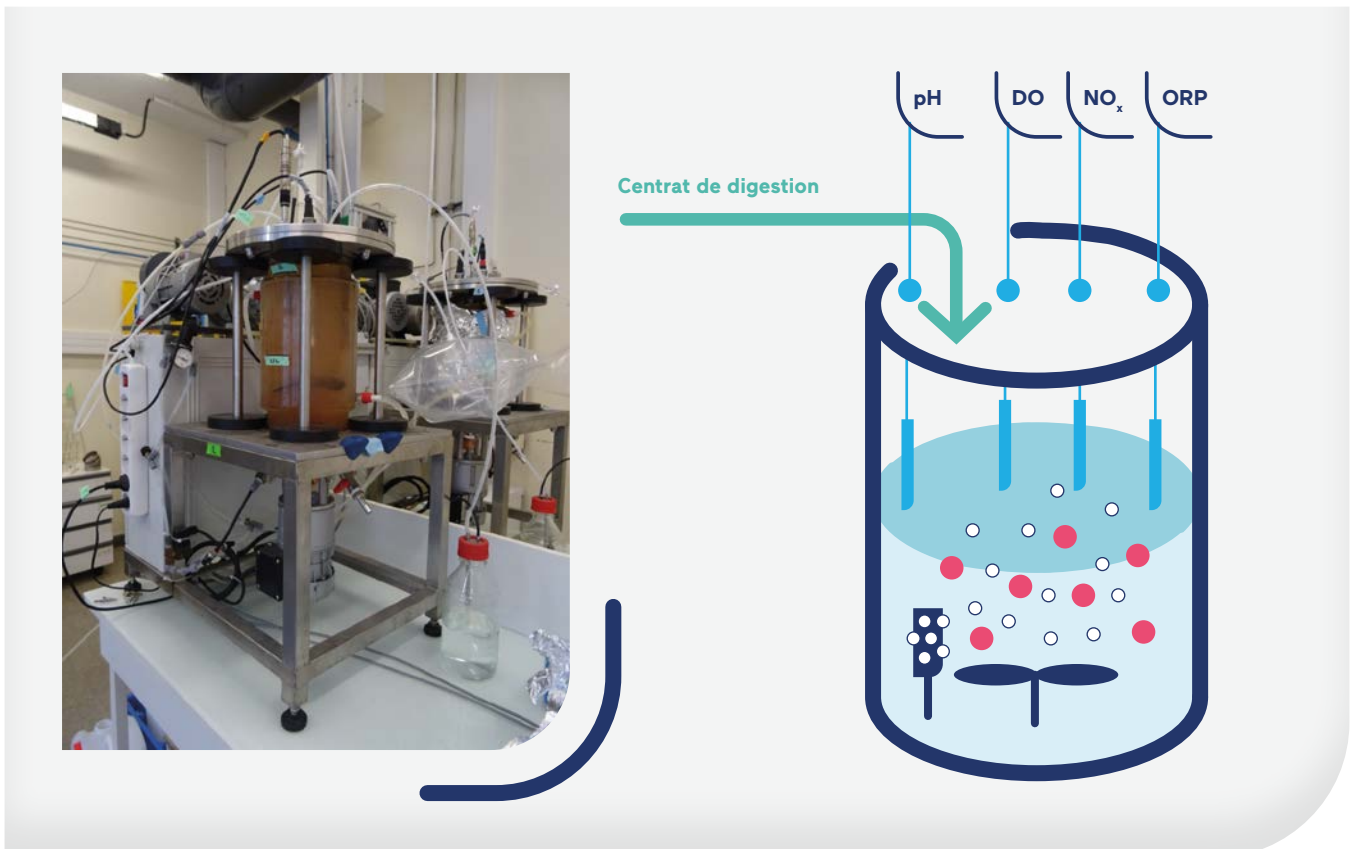
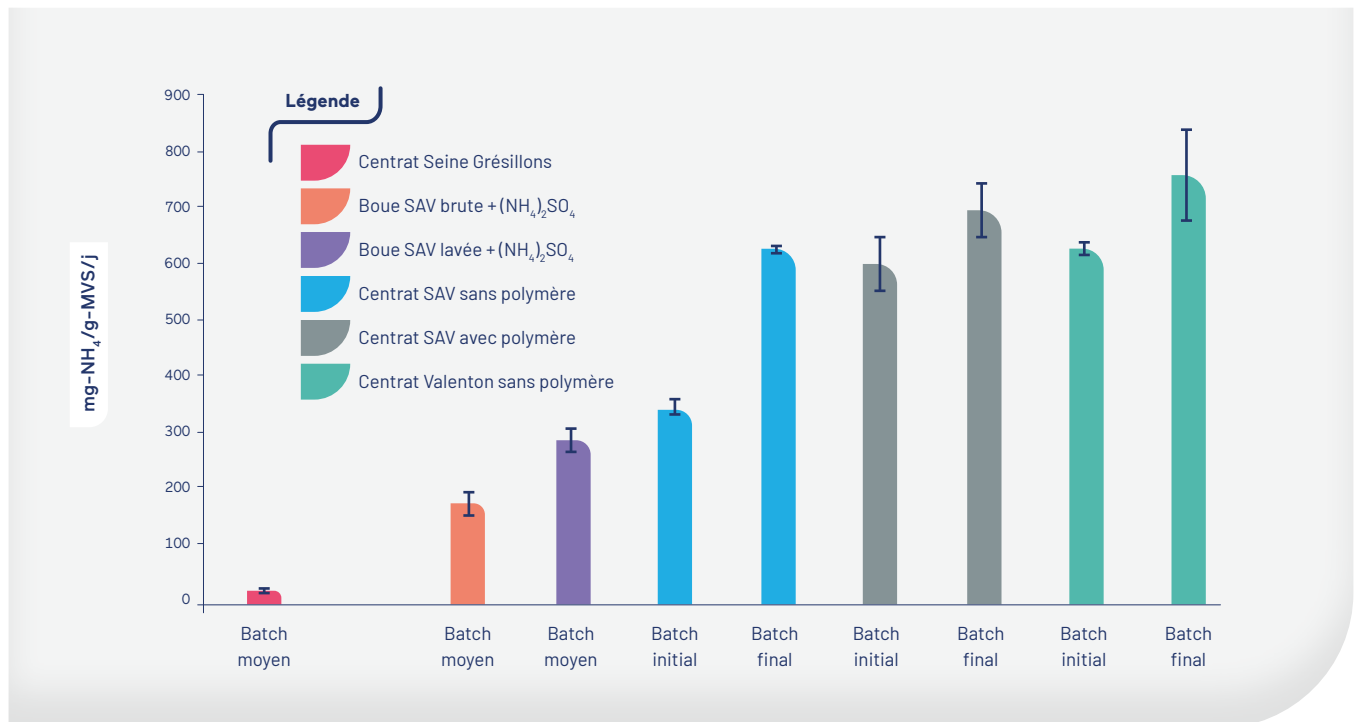


FIGURE 15

Vitesse spécifique de nitrification au cours des tests sur différents centrats de digestion



La FIGURE 15 présente les vitesses de nitrification pour les différents centrats.

S'agissant des centrats issus de l'usine Seine Grésillons (Triel-sur-Seine, 1,2 million équivalents-habitants), l'activité des bactéries oxydantes de l'ammonium (AOB) est restée très faible. Des vitesses d'oxydation de l'ammonium faibles ont été mesurées de l'ordre de 20 mgN-NH₄/g-MVS/jour indiquant que l'étape de nitrification était inhibée.

Des échantillons de boues nitrifiantes, issues de l'usine Seine aval (Maisons-Laffitte, 6 millions EH), ont été utilisés pour ces expérimentations. La biomasse nitrifiante est issue du bassin de nitrification du réacteur biologique de l'usine Seine aval, ouvrage dédié au traitement des jus de digestion de l'usine par nitrification/dénitrification. Le premier test a consisté à ajouter du sulfate d'ammonium pour atteindre 50 mgN/L, avec une concentration en oxygène dissous ajustée à 2 mg/L. Ce test a été réalisé en triplicat (histogramme orange). Puis, après décantation, 4 L de surnageant ont été purgés du réacteur et remplacés par de l'effluent synthétique contenant du sulfate d'ammonium, à nouveau pour atteindre une concentration initiale en ammonium de 50 mgN-NH₄/L. Ce test a été réalisé en duplicat (histogramme rose). On note une augmentation significative de l'activité spécifique nitrifiante, qui augmente de 200 à 300 mgN-NH₄/g-MVS/jour.

Le SBR a ensuite été alimenté par du centrat produit au laboratoire par centrifugation sans ajout de polymère, à partir de boues digérées de Seine aval. Les trois premiers et trois derniers batchs ont été suivis de manière précise avec mesure de l'ammonium et des nitrites toutes les demi-heures. En tout, 10 batchs ont été réalisés avec du centrat SAV sans polymère, soit environ 3 L. Aucune inhibition de la nitrification n'a été constatée. Au contraire, l'activité a augmenté, passant de 300 à 650 mgN-NH₄/g-MVS/jour (histogrammes bleus).

La même procédure a ensuite été appliquée avec du centrat de Seine aval prélevé sur place, donc produit avec ajout de polymère au moment de la centrifugation des boues sur le site. Là encore, après plus de 20 cycles (soit 5 L), aucune toxicité n'a été constatée, l'activité nitrifiante passant de 600 à 700 mg/L (histogrammes gris).

Finalement, le SBR a été alimenté en centrat produit au labo (sans polymère) à partir de boues digérées issues de l'usine de Seine Valenton (Valenton, 2,6 millions EH). Une stabilisation de l'activité spécifique autour de 600-800 mg-N/g-MVS/jour est alors constatée (histogrammes verts).

Aussi, l'activité nitrifiante relativement faible observée sur les boues brutes laisse à penser qu'il existe une source d'inhibition dans la filière boue du site.

3. Tests de toxicité par les polyacrylamides

Pour ces essais, la biomasse nitrifiante est issue du bassin de nitrification du réacteur biologique de l'usine de Seine aval, ouvrage dédié au traitement des jus de digestion de l'usine par nitrification dénitrification. Durant 6 mois, la biomasse a été alimentée uniquement avec le centrat de Seine aval, et cela jusqu'à la fin de l'étude. Le polymère cationique de type polyacrylamide de Seine Grésillons a été utilisé pour l'ensemble des tests. Initialement sous forme de poudre, une solution à 2 g/L a été préparée dans de l'eau distillée. La dissolution du polymère se fait par agitation mécanique au moyen d'un barreau aimanté pendant 45 min, suivi d'un repos d'une heure minimum.

Une première phase de l'étude a servi à déterminer la concentration en polymère à laquelle une inhibition de la nitrification est constatée. Pour cela, un échantillon de biomasse de 0,5 L a été introduit en mélange avec 0,9 L d'effluent traité issu du réacteur mère. Puis un test batch témoin a été effectué par ajout de 100 mL d'effluent synthétique contenant 750 mgN-NH₄/L, permettant d'atteindre une concentration initiale en ammonium dans le réacteur de 50 mg-N/L. Les essais suivants ont été réalisés avec ajout du même effluent synthétique et des doses croissantes de polymère. Les concentrations de polymères testées sont les suivantes : 0,2-1-5-10-15-20-35-55 mg/L. Une fois l'inhibition constatée, deux essais successifs ont été réalisés sans polymère pour observer la disparition ou non de l'inhibition. Les concentrations en ammonium, nitrites et nitrates ont été mesurées toutes les demi-heures jusqu'à consommation complète de

l'ammonium puis toutes les heures. En parallèle, la production de N₂O a été mesurée. Une poche de gaz vide reliée à une pompe a été connectée au respiromètre. La pompe était déclenchée pendant une demi-heure entre t=0,5 h et t=1 h. La période de mesure correspond à un laps de temps au cours duquel l'activité nitrifiante est stable et le ciel gazeux déjà suffisamment renouvelé.

Aucune inhibition de la nitrification n'est constatée pour des concentrations de 0,2 - 1 et 5 mg/L de polymère, avec une activité en légère hausse au cours des batchs successifs, de 700 à 900 mgN-NH₄/g-MVS/jour. La vitesse de nitrification (oxydation des nitrites) a été évaluée de l'ordre de 200-250 mgN-NO₂/g-MVS/jour. Une réduction sévère (-70 %) de la vitesse d'abattement d'ammonium et des nitrites a été constatée à 25 mg/L de polymère (FIGURE 16). Après deux heures l'activité a ré-augmenté pour atteindre 50 % de la vitesse maximum obtenue avec le témoin. Le lendemain et le surlendemain, un test batch a été effectué avec ajout d'effluent synthétique sans polymère et l'activité a de nouveau augmenté, atteignant 75 et 90 % de la vitesse maximum.

L'effet inhibiteur du polymère peut être modélisé grâce à une équation de type inhibition non compétitive :

$$I(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{1}{1 + ([P]/a)^b} \right)$$

Équation 4. Équation type de l'effet inhibiteur du polymère

Avec

I: Inhibition en pourcentage, [P]: concentration polymère, a: dose de polymère pour obtenir 50 % d'inhibition (IC₅₀), b: paramètre d'ajustement

FIGURE 16

Pourcentage d'inhibition de la nitritation (AOB) et nitratisation (NOB) en fonction de la dose de polymère (données expérimentales et modèles)

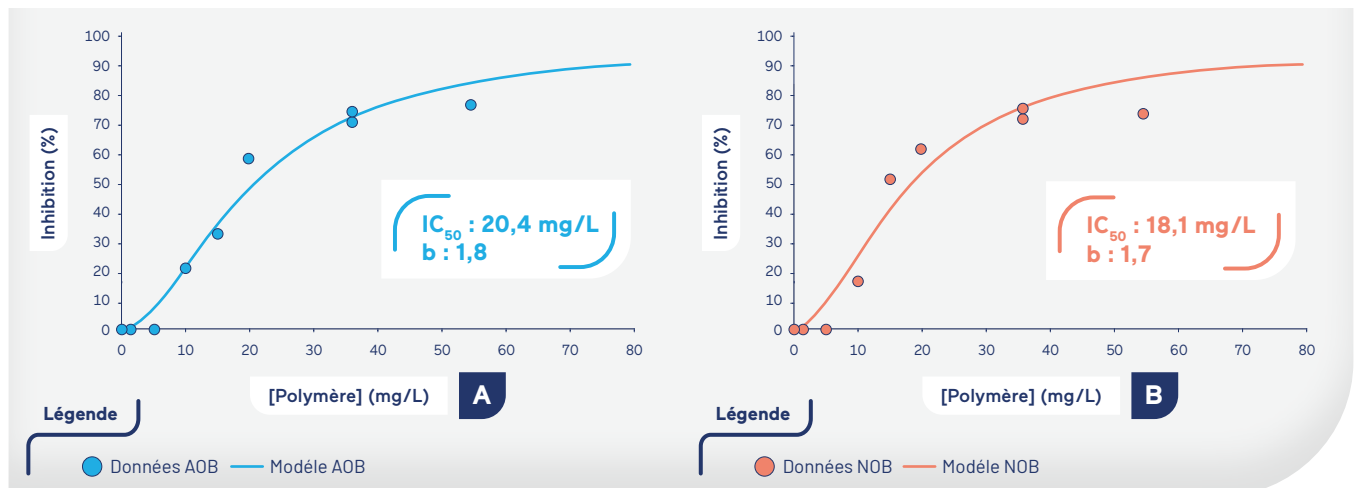
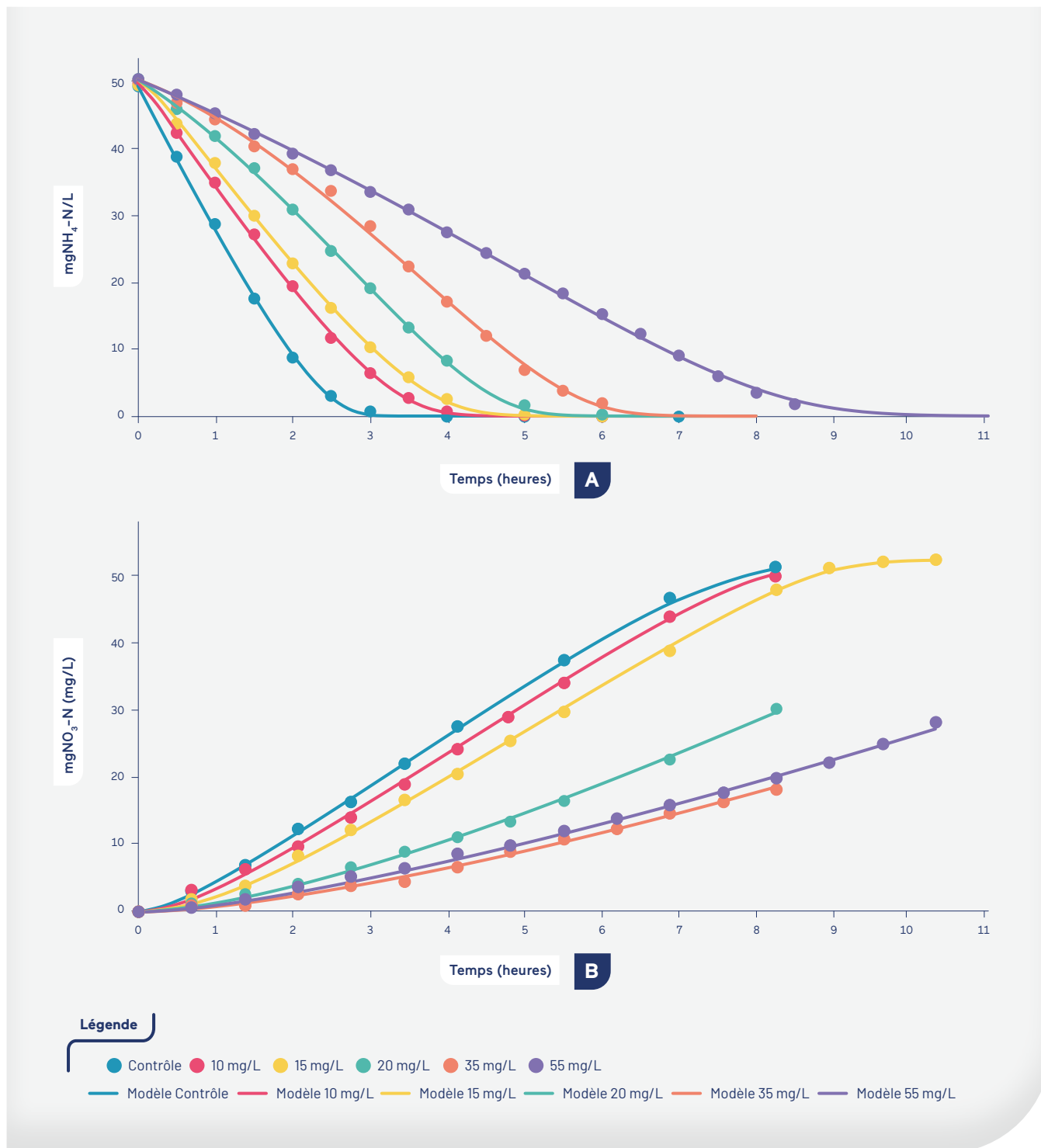


FIGURE 17

Évolution des concentrations en NH_4^+ (A) et NO_3^- (B) au cours du temps pour différentes doses de polymères (données expérimentales et modèle)



Les valeurs obtenues pour les AOB et NOB sont assez proches entre elles, avec une dose de polymère correspondant à 50 % d'inhibition (IC50) de 20,4 et 18,1 mg/L respectivement (FIGURE 16). Il est intéressant de constater que l'inhibition plafonne autour de 75 % même lorsque la dose de polymère est augmentée de 35 à 55 mg/L. De même, plus la dose de polymère augmente, plus l'inhibition initiale est forte.

La FIGURE 17 présente l'évolution des concentrations en NH_4 et NO_3 au cours du temps pour différentes doses de polymère. Les résultats présentés sont issus des expérimentations et d'une approche par modélisation.



Il est possible de modéliser l'aspect transitoire de l'inhibition et la ré-augmentation d'activité, pour les AOB et les NOB. La constante de temps est d'autant plus élevée que l'inhibition est longue.

$$NRR_{(t)} = NRR_{max} \times (1 - I_{max} \times e^{-t/td}) \left(\frac{[NH_4-N]^i}{K_s + [NH_4-N]^i} \right)$$

Équation 5

Avec, $NRR_{(t)}$: vitesse d'abattement de NH_4^+ (mg-N/L.h⁻¹),
 NRR_{max} : vitesse maximum

I_{max} : inhibition relative maximum (mgN/L.h⁻¹), td : constante de temps (h)

K_s : constante d'affinité pour NH_4^+ et NO_2^- (mgN/L)

De même, on peut constater que plus la dose de polymère augmente, plus la durée de l'inhibition est longue chez les

AOB comme les NOB. Cependant, comme constaté lors des tests préliminaires, la majorité de l'activité est récupérée après 24 h (60-70 %) et la quasi-totalité (80-90 %) après 48 h, pour les AOB comme pour les NOB. De plus, le modèle permet de bien décrire la dynamique de l'inhibition.

Si un fort effet du polymère a pu être mis en évidence sur l'activité nitritante et nitratante, ce n'est pas le cas concernant le facteur d'émission de N_2O (le ratio entre la quantité de N_2O émise et l'ammonium abattu). En effet, aucune tendance n'est apparue entre le facteur d'émission et la dose de polymère. Le facteur d'émission varie entre 0,9 à 1,6 % (gN- NO_2 /gN- NH_4). L'utilisation de ce type d'ouvrage devra prendre ce facteur en compte, notamment s'agissant de l'évaluation des émissions de gaz à effet de serre.

Conclusion

Les tests en batch sur la biomasse nitrifiante ont permis de mettre en évidence une inhibition du polymère cationique utilisé en déshydratation des boues digérées sur une des usines du SIAAP. Dans ce cas, jusqu'à 75 % d'inhibition a été constaté pour les bactéries nitritantes et nitratantes à une concentration de 35 à 55 mg/L de polymère. Il reste maintenant à relier cette concentration limite de polymère dans les centrats à la quantité de polymère utilisée pour l'étape de déshydratation. Or, la quantité exacte de polymère introduite en centrifugation qui se retrouve dans la phase liquide et/ou sur les floccs dans le centrat est assez peu étudiée dans la littérature scientifique. Connaître la quantité exacte de polymère résiduel dans les centrats des usines du SIAAP permettra donc de mieux évaluer et maîtriser si une inhibition partielle. Par ailleurs, il apparaît que ces procédés basés sur des réactions partielles produisent des espèces intermédiaires du cycle de l'azote dont certaines ne sont pas désirées, tel le protoxyde d'azote. L'intégration de ce type d'ouvrage à l'échelle industrielle devra notamment prévoir une évaluation précise de ce gaz à effet de serre.



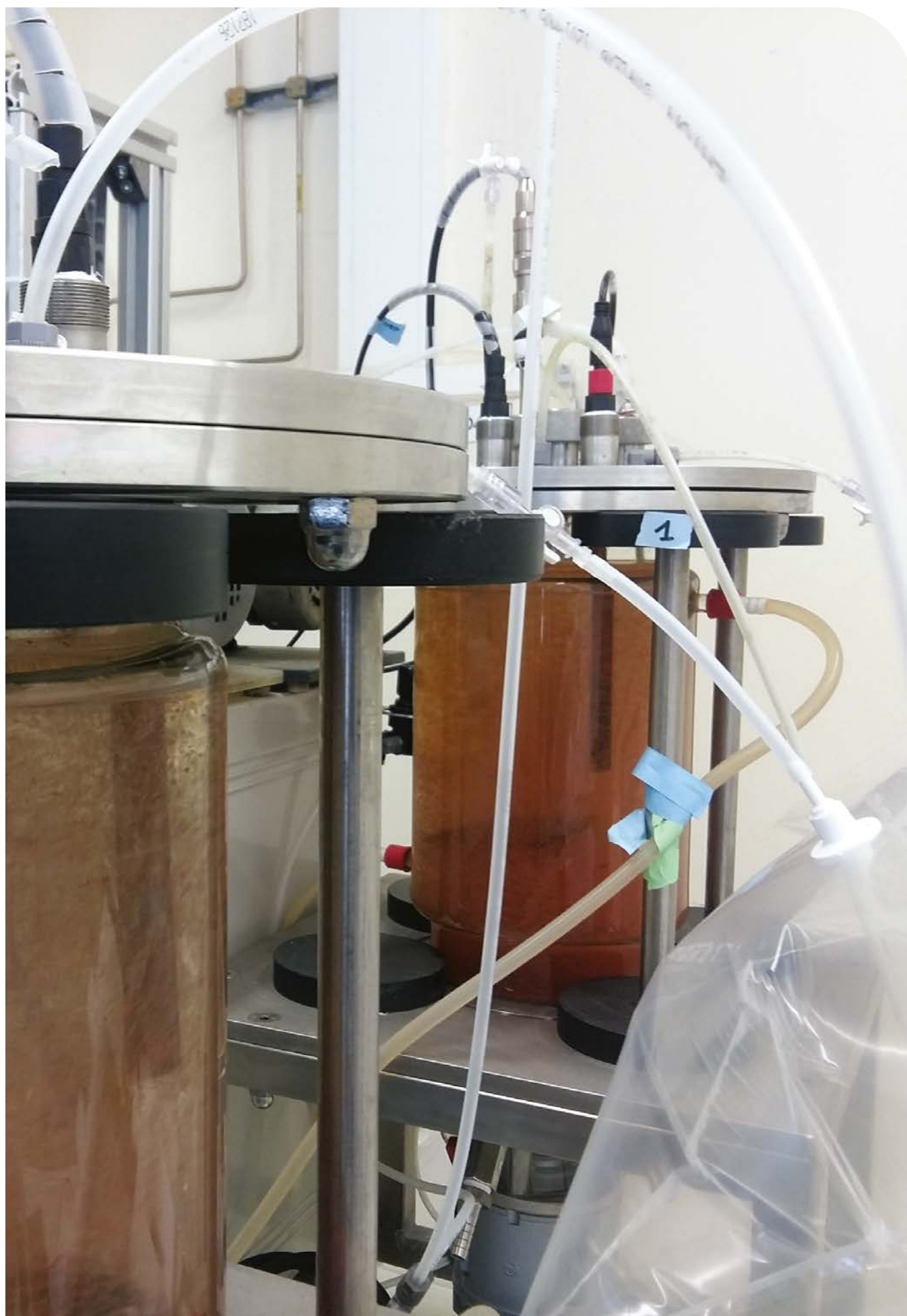
- LACKNER S., GILBERT E.M., VLAEMINCK S.E., JOSS A., HORN H., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2014). Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey. *Water research*, 55, 292-303.
- ALI M., OKABE S. (2015). Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues. *Chemosphere*, 141, 144-153.
- JIN R.C., YANG G.F., YU J.J., ZHENG P. (2012). The inhibition of the Anammox process: a review. *Chemical Engineering Journal*, 197, 67-79.
- BI Z., QIAO S., ZHOU J., TANG X., ZHANG J. (2014). Fast start-up of Anammox process with appropriate ferrous iron concentration. *Bioresource technology*, 170, 506-512.
- XU X., LIU G.H., FAN Q., CHEN J., WANG Y., ZHANG Y., QI L. (2018). Effects of gibberellin on the activity of anammox bacteria. *Journal of environmental management*, 225, 104-111.
- MA H., NIU Q., ZHANG Y., HE S., LI Y.Y. (2017). Substrate inhibition and concentration control in an UASB-Anammox process. *Bioresource technology*, 238, 263-272.
- DAVEREY A., CHEN Y.C., SUNG S., LIN J.G. (2014). Effect of zinc on anammox activity and performance of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process. *Bioresource technology*, 165, 105-110.
- LOTTI T., CORDOLA M., KLEEREBEZEM R., CAFFAZ S., LUBELLO C., VAN LOOSDRECHT M.C.M. (2012). Inhibition effect of swine wastewater heavy metals and antibiotics on anammox activity. *Water Science and Technology*, 66(7), 1519-1526.
- AKTAN C.K., UZUNHASANOGLU A.E., YAPSAKLI K. (2018). Speciation of nickel and zinc, its short-term inhibitory effect on anammox, and the associated microbial community composition. *Bioresource technology*, 268, 558-567.
- DAPENA-MORA A., FERNANDEZ I., CAMPOS J.L., MOSQUERA-CORRAL A., MENDEZ R., JETTEN M.S.M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(4), 859-865.
- JIN R.C., YANG G.F., ZHANG Q.Q., MA C., YU J.J., XING B.S. (2013). The effect of sulfide inhibition on the ANAMMOX process. *Water research*, 47(3), 1459-1469.
- CHAMCHOI N., NITISORAVUT S., SCHMIDT J.E. (2008). Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification. *Bioresource Technology*, 99(9), 3331-3336.
- ZHANG X., ZHANG H., YE C., WEI M., DU J. (2015). Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors. *Bioresource Technology*, 189, 302-308.
- GU Z., LI Y., YANG Y., XIA S., HERMANOWICZ S.W., ALVAREZ-COHEN L. (2018). Inhibition of anammox by sludge thermal hydrolysis and metagenomic insights. *Bioresource technology*, 270, 46-54.



- ISAKA K., SUWA Y., KIMURA Y., YAMAGISHI T., SUMINO T., TSUNEDA S. (2008). Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol. *Applied microbiology and biotechnology*, 81(2), 379.
- TOH S.K., WEBB R.I., ASHBOLT N.J. (2002). Enrichment of autotrophic anaerobic ammonium-oxidizing consortia from various wastewaters. *Microbial Ecology*, 43(1), 154-167.
- YANG G.F., ZHANG Q.Q., JIN R.C. (2013). Changes in the nitrogen removal performance and the properties of granular sludge in an Anammox system under oxytetracycline (OTC) stress. *Bioresource technology*, 129, 65-71.
- FERNANDEZ I., MOSQUERA-CORRAL A., CAMPOS J.L., MENDEZ R. (2009). Operation of an Anammox SBR in the presence of two broad-spectrum antibiotics. *Process Biochemistry*, 44(4), 494-498.
- ZHANG Q.Q., YANG G.F., WANG H., WU K., JIN R.C., ZHENG P. (2013). Estimating the recovery of ANAMMOX performance from inhibition by copper (II) and oxytetracycline (OTC). *Separation and Purification Technology*, 113, 90-10

- ➔ LI H., YAO H., ZHANG D., ZUO L., REN J., MA J., YANG C. (2018). Short-and long-term effects of manganese, zinc and copper ions on nitrogen removal in nitrification-anammox process. *Chemosphere*, 193, 479-488.
- ➔ CARVAJAL-ARROYO J.M., SUN W., SIERRA-ALVAREZ R., FIELD J.A. (2013). Inhibition of anaerobic ammonium oxidizing (anammox) enrichment cultures by substrates, metabolites and common wastewater constituents. *Chemosphere*, 91(1), 22-27.
- ➔ RAMOS C., FERNÁNDEZ I., SUÁREZ-OJEDA M.E., CARRERA J. (2015). Inhibition of the anammox activity by aromatic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 279, 681-688.







CHAPITRE 5

Valorisation de boues digérées par un procédé de gazéification catalytique hydrothermale

David Baudouin¹, Sam Azimi², Frédéric Vogel^{1,3*}

¹Laboratoire de bioénergie et de catalyse, Institut Paul Scherrer (PSI), Villigen PSI, Suisse – *frederic.vogel@psi.ch

²SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

³Université des sciences appliquées du Nord-Ouest de la Suisse (FHNW), Windisch, Suisse

RÉSUMÉ

À l'échelle de l'agglomération parisienne, la filière de digestion anaérobie admet plus de 70 % des boues produites, mais le digestat issu de cette étape de digestion possède encore un potentiel énergétique important non exploité. La gazéification hydrothermale catalytique, convertit entièrement tous les éléments organiques en gaz en quelques minutes, sans nécessiter la moindre étape de déshydratation.

Les travaux de recherche appliquée présentés dans ce chapitre portent sur l'évaluation du potentiel de ce procédé à valoriser des boues issues de différentes usines d'épuration des eaux usées de l'agglomération parisienne. Les résultats du criblage ont montré que les différentes boues testées, digérées ou non, ont un fort potentiel pour la gazéification hydrothermale catalytique du moment qu'elles n'ont pas subi de traitement thermique. Avec un procédé continu, une production importante de biogaz est possible, avec 74 % et 65 % du carbone et du pouvoir calorifique provenant du digestat convertis vers du biogaz riche en méthane, respectivement. Ainsi, ce procédé innovant permet une production d'environ $0,5 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{MS}}$ de biogaz supplémentaire avec les boues digérées testées.

En plus du biogaz supplémentaire, ce procédé permet de concentrer les sels et les solides en un effluent minéral ne représentant que 15-20 % massique (%m.) des boues traitées. De plus, l'eau de procédé obtenue, qui représente plus de 80 %m. des boues traitées, est exempt de matière organique ou de minéraux et ne contient presque que du carbonate d'ammonium. Ceci permet d'optimiser la chaîne de valorisation en aval d'un méthaniseur, a minima en réduisant le besoin en déshydratation en aval avant les étapes de pyrolyse ou d'incinération.

○ Introduction

A l'échelle de l'agglomération parisienne, la filière de digestion anaérobie admet plus de 70 % des boues produites et permet chaque année la production de plus de 80 millions de mètres cubes de biogaz. Cependant, le digestat issu de cette étape de digestion possède encore un potentiel énergétique important. Son traitement complémentaire, seul ou en mélange, par des nouveaux procédés thermiques peut permettre d'augmenter la production de biogaz.

La gazéification hydrothermale catalytique (GHTc), également connue sous le nom de gazéification catalytique en eau supercritique, convertit entièrement tous les éléments organiques en gaz en quelques minutes (Elliott *et al*, 2008 ; Kruse *et al*, 2009), là où la digestion anaérobie en convertit une partie en de nombreux jours. Le procédé opérant à 370-450 °C et 23-30 MPa, seulement des boues avec une teneur en matière sèche de 15 %m. environ peuvent être traitées car ces boues doivent être pompables à haute pression. Grâce au catalyseur utilisé, toutes les substances organiques, donc celles bioactives ou toxiques, sont entièrement détruites et converties en biogaz riche en méthane (Thomsen *et al*, 2020 ; Baudouin *et al*, 2021). Les eaux de procédé de la GHT sont pratiquement exemptes de produits organiques et de matière biologiquement active, et contient presque exclusivement du carbonate d'ammonium dissout.

Les propriétés de l'eau changent drastiquement en approchant du point supercritique, ce qui a pour effet entre autre de réduire considérablement la solubilité des sels dans ce milieu (Vogel *et al*, 2017). Le procédé du Paul Scherrer Institute (PSI) exploite cette faible solubilité pour extraire les sels de l'intrant en les concentrant en une saumure nommée effluent minéral (Reimer *et al*, 2016). Les nutriments comme le phosphore ou le potassium peuvent alors être extraits plus facilement, et peuvent être valorisés, où l'effluent peut être traité comme déchets ultime, dans un incinérateur par exemple, grâce à son faible volume.

Ce procédé représente une alternative à la digestion anaérobie, mais également un complément à cette dernière pour augmenter la production de biogaz et réduire considérablement l'effort de traitement des digestats qui ont typiquement recours à une étape de séchage du digestat avant son incinération, sa pyrolyse ou son épandage.

1. Objectifs du travail présenté

L'objectif du travail engagé au PSI est d'évaluer le potentiel de production de biogaz des boues d'épuration par GHTc. Dans une première phase, l'étude s'est portée sur l'évaluation de la production de biogaz de différentes matrices de boues urbaines disponibles (digérées et non digérées) d'intérêt pour le SIAAP. Cette étude a été effectuée en réacteur discontinu. Dans une seconde phase, l'étude a porté sur l'évaluation de la production continue de biogaz de deux matrices de boues urbaines ayant le plus fort potentiel en utilisant une unité de démonstration de gazéification hydrothermale continue du PSI. Au-delà du potentiel de production de gaz et de la composition de ce dernier, l'étude a porté sur l'analyse de l'effluent minéral, ou saumure, dans lequel sont concentrés la majorité des sels et des solides de l'intrant et de l'eau de procédé, exempt de matière organique.

2. Matériels et méthodes

2.1. Criblage en réacteur discontinu d'intrants présélectionnés

2.1.1. Mode opératoire

Avant de faire les tests en réacteur discontinu, les quatre boues sont d'abord tamisées à <0,25 mm, puis diluées à environ 15 %m. de matière sèche avec de l'eau déminéralisée. Cette siccité a été choisie car considérée techniquement réaliste (bonne pompabilité) pour une installation continue d'échelle industrielle. Entre les tests, les échantillons de boues étaient stockés à 1-3 °C.

Gazéification hydrothermale

Méthanisation de digestat

Eau supercritique

Biogaz

Concentration des sels

MOTS CLÉS

Pour chaque test, 7 g de boue ont été ajoutés au réacteur volume de 28 mL, auquel a été ajouté 1,5 g de catalyseur commercial (5 %m. de ruthénium supporté sur charbon actif, Ranido s.r.o.).

Une fois la boue et le catalyseur mélangés, le réacteur a été fermé, purgé à l'azote et placé dans un bain de sable fluidisé (IFB51, Techne) qui chauffe le réacteur à la température visée en environ 15 min. Le volume total de boue a été fixé à 7 g afin d'atteindre 26 ± 2 MPa à 410 °C. Le temps de réaction pour toutes les expériences était de 30 min, à partir du moment où la température dans le réacteur atteint 350 °C. Passé ce temps, le réacteur a été immergé dans un bain d'eau à température ambiante pour stopper la réaction. Le volume de gaz produit a été calculé à partir de la loi des gaz parfaits en utilisant la pression et la température mesurées à l'intérieur du réacteur une fois stabilisé. Le réacteur a ensuite été dépressurisé et le gaz a été déchargé et échantillonné dans un sac à gaz de 3 L (Multi-Layer Foil, RESTEK) pour une analyse immédiate de la phase gazeuse par μ GC (Micro GC Fusion, INFICON).

Sur les boues et les échantillons condensés, les analyses standardisées suivantes ont été réalisées : carbone inorganique total et carbone total (CIT et CT), matières organiques volatiles, analyse élémentaire C, H, N, O, S, demande chimique en oxygène et pouvoir calorifique supérieur (PCS).

2.1.2. Intrants étudiés et leur composition

Les boues utilisées sont des boues d'épuration issues de quatre usines d'épuration des eaux usées différentes gérées par le SIAAP et issues de différents procédés :

- Des boues digérées en conditions mésothermes et après conditionnement thermique (Seine aval, SAV),
- Les boues digérées en conditions propres aux organismes thermophiles (Seine Grésillons, SEG),
- Les boues issues d'un système de biofiltration (Seine centre, SEC),
- Un mélange de boues digérées et non-digérées (50/50) à partir d'un système conventionnel de boues activées (Seine Valenton, SEV).

TABLEAU 8

Origine et propriétés des intrants utilisés dans les tests de criblage en réacteur discontinu

Paramètre	Unité	Cake SAV	Boues SEG	Boues SEV	Boues SEC
Origine		Digestion mésophiles (35 °C)	Digestion thermophiles (55 °C)	Digéré à environ 50 %	Filtre biologique
Moyen de concentration		Filtre presse et conditionnement thermique		Centrifugeuse	
Matière sèche lors du prélèvement	%m.MB	48,7	25	23,2	22,3
Teneur en matière sèche	%m.MB	14,9	15,0	15,5	15,9
Teneur en matière volatile	%m.MS	41,2	61,9	70,4	85,7
PCS	kJ.gMS ⁻¹	11,7	14,7	16,0	21,7
Cendres à 815 °C	%m.MS	58,0	41,2	33,2	20,1
Carbone (C)	%m.MS	25,9	33,0	36,2	47,1
Soufre (S)	%m.MS	2,72	2,49	1,97	1,08
Azote (N)	%m.MS	1,89	3,97	5,20	5,35

MB : matière brute, MS : matière sèche

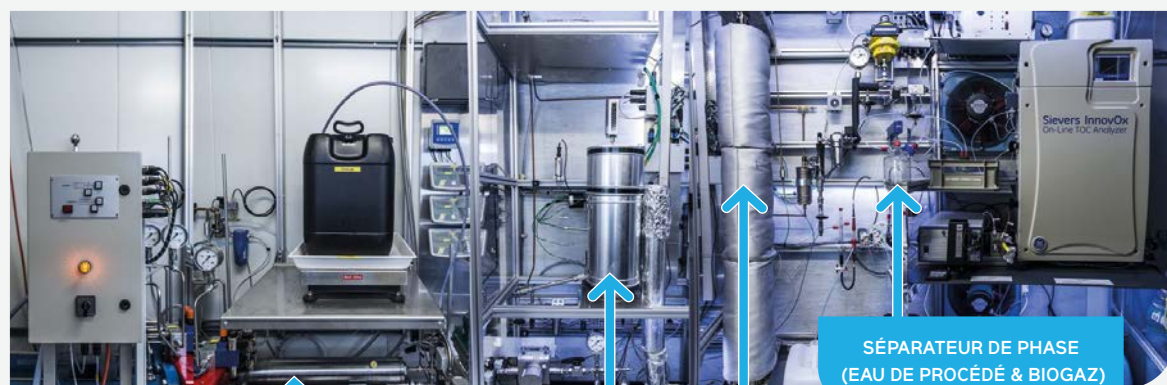
On peut voir dans le **TABLEAU 8** que le taux de matière sèche et la teneur en carbone total sont très proches, ce qui nous permet de conclure que le débit et la composition du biogaz produit lors des trois tests seront proches. Les teneurs en matière minérale sont également très proches et permettra d'utiliser un débit en effluent minéral similaire pour les trois tests, avec donc des bilans massiques en cendres comparables.

2.2. Procédé continu pour l'évaluation du potentiel de boues sélectionnées

L'unité expérimentale de gazéification hydrothermale développée à l'institut Paul Scherrer a été montée dans un conteneur (**FIGURE 18**), (Peng et al., 2017) et a une capacité de pompage d'environ 1 kg/h pour une pression de 250 à 300 bars.

FIGURE 18

Photos de l'extérieur et de l'intérieur de l'unité expérimentale de gazéification hydrothermale (Konti-C) développée à PSI



POMPE HAUTE PRESSION (À PISTON)

SÉPARATEUR DE SELS

RÉACTEUR CATALYTIQUE (GAZÉIFICATION)

SÉPARATEUR DE PHASE (EAU DE PROCÉDÉ & BIOGAZ)

Le débit provenant de la pompe haute pression entrant est mesuré en continu à l'aide d'un débitmètre de type Coriolis (1 mm diamètre intérieur, *Yokogawa*) en complément d'une pesée du récipient d'alimentation. L'intrant entre ensuite le séparateur de sel (0,56 L de volume interne) qui est chauffé par trois corps de chauffe indépendant permettant un gradient de température allant généralement d'environ 400 °C à environ 450 °C entraînant la liquéfaction et la gazéification partielle de la matière organique. Le séparateur de sel se compose de deux sorties. La première est situé à son fond et délivre un effluent riche en composés inorganiques extraits de l'intrant. Le débit de cet effluent est contrôlé par un jeu de vannes pneumatiques extrayant à une certaine fréquence un volume fixe.

La sortie à la tête du séparateur de sel délivre un effluent appauvri en minéraux et riche en composés organiques. Il entre ensuite dans deux réacteurs catalytiques maintenus à

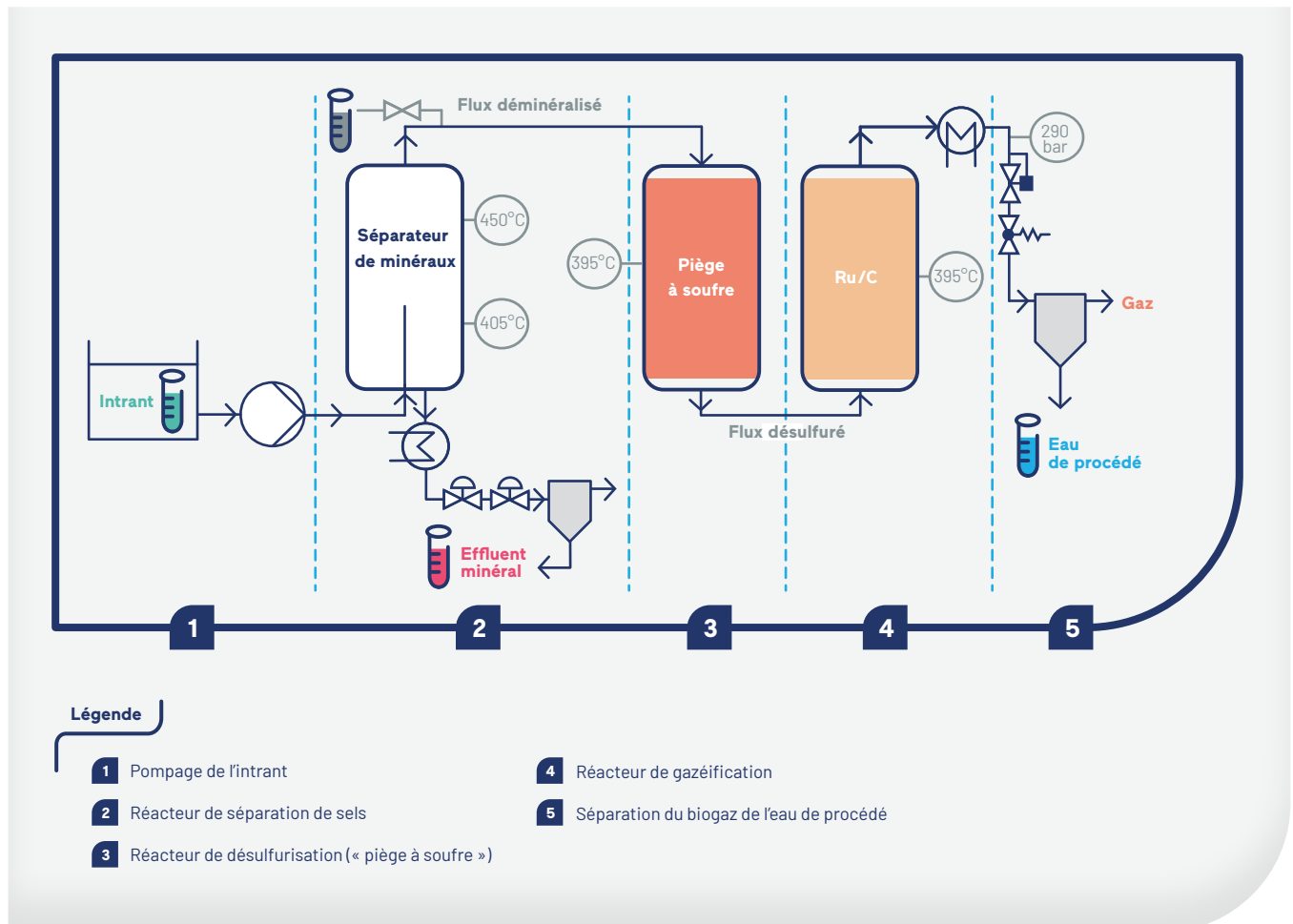
385-400 °C. Le premier contient un absorbant (ZnO, Katalco 32-5, 282g) pour capter les composés soufrés réduits tels que le sulfure d'hydrogène. Le deuxième contient le catalyseur (5% en poids de Ru/C, Ranido, 484 g) qui sert à décomposer les composés organiques en biogaz.

Après gazéification, l'effluent est refroidi et dépressurisé à la pression atmosphérique par un régulateur de pression contrôlé par ordinateur (Flowserve, SmallFlow Series). Enfin, l'effluent passe dans un séparateur de phases pour séparer le biogaz de l'effluent liquide. Le débit de biogaz produit, déshumidifié à 1-4 °C, est mesuré et la composition du biogaz est déterminée par une micro GC (3000 Micro GC, INFICON). Quant à la phase liquide, elle est recueillie dans un récipient placé sur une balance pour mesurer son débit massique.

La **FIGURE 19** présente de façon simplifiée les 5 principales parties de l'installation.

FIGURE 19

Schéma de l'installation Konti-C



3 . Résultats et discussion

3.1. Potentiel de gazéification de différentes boues d’usine d’épuration

La **FIGURE 20** présente la composition du biogaz produit après la gazéification hydrothermale catalytique des quatre boues testées en réacteur discontinu, et la teneur en matière organique volatile et en carbone total pour ces mêmes boues. Les gaz produits sont majoritairement composés de dioxyde de carbone, de méthane et d’hydrogène, complétés par des alcanes légers. La quantité en monoxyde de carbone est sous le seuil de détection (<100 ppm). La concentration en méthane varie de 30 % volumique (%v.) à 50 %v. pour le cake SAV et les boues SEV, respectivement. Elle est proportionnelle à la teneur en matières organiques volatiles, ce qui est en phase avec les calculs thermodynamiques (Zöhrer et al., 2013). Pour tous les tests par lots discontinus, l’eau de procédé obtenue après les tests de gazéification contenait seulement 1 à 23 ppm de carbone organique, démontrant la grande efficacité des conditions et du catalyseur utilisées pour la gazéification de la matière organique.

Le taux de conversion de l’énergie chimique des boues en biogaz lors des tests de gazéification sont présentés pour

les quatre boues dans la **FIGURE 21**. On peut y voir que pour le cake SAV, à peine 14 % du pouvoir calorifique des boues se retrouve sous forme gazeuse. Pour les boues digérées et semi digérées SEG et SEV, environ 40 % du pouvoir calorifique des boues se retrouve sous forme gazeuse, et 55 % pour les boues SEC testées. Ces valeurs suivent également la teneur en matière organique. Le taux de conversion de l’énergie chimique des boues en biogaz est bridé par la nature discontinue des tests qui favorisent la carbonisation de la matière organique (formation de charbon).

3.2. Traitement hydrothermal en continu

3.2.1. Résultats types pour un digestat de déchets organiques ménagers

Les résultats d’une campagne de gazéification sont présentés ci-dessous et consistent en 3 tests de gazéification effectués avec des paramètres de procédés différents. L’intrant utilisé pour cette campagne est un digestat de déchets organiques ménagers provenant d’une usine suisse. Sa composition, en particulier son taux de matière sèche et la teneur en carbone total, sont très proches des boues épaissies et des boues déshydratées provenant du SIAAP qui seront testées prochainement. Dans le but de simplifier le message, seulement le dernier test numéro 3 est commenté ici.

FIGURE 20

Composition du biogaz produit après la gazéification hydrothermale catalytique des quatre boues testées en réacteur discontinu (A), et teneur en matières organiques volatiles et en carbone total des boues testées (B)

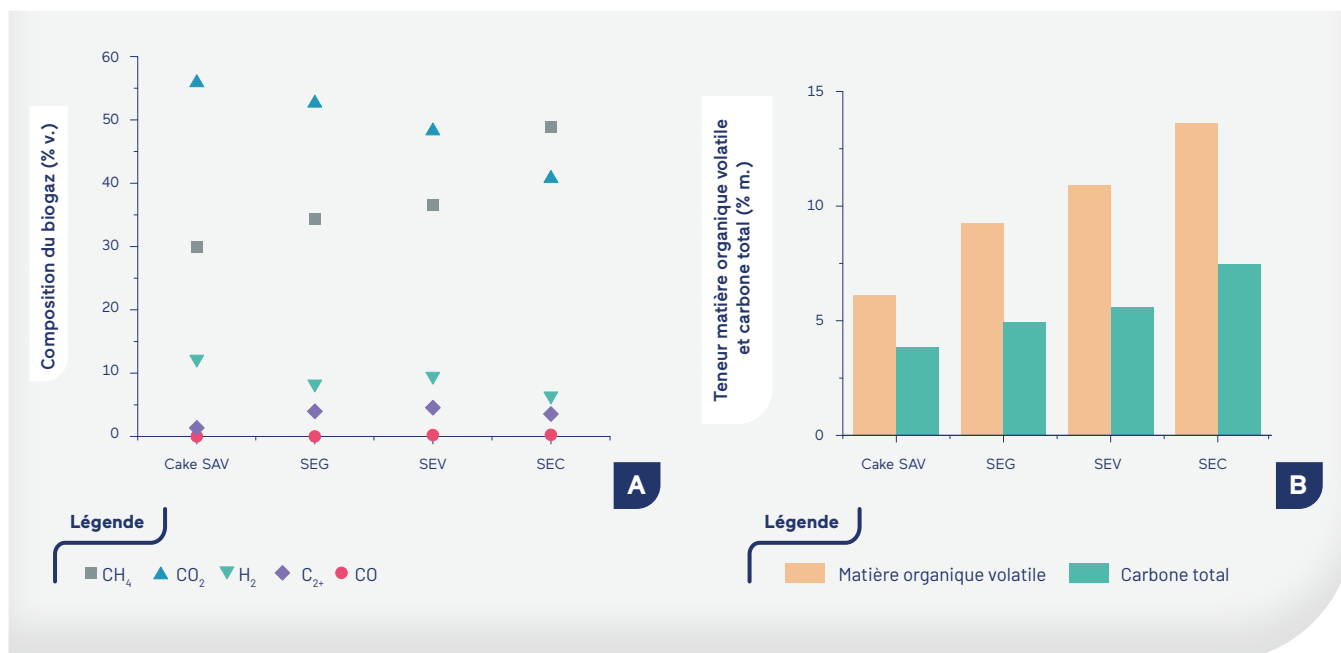
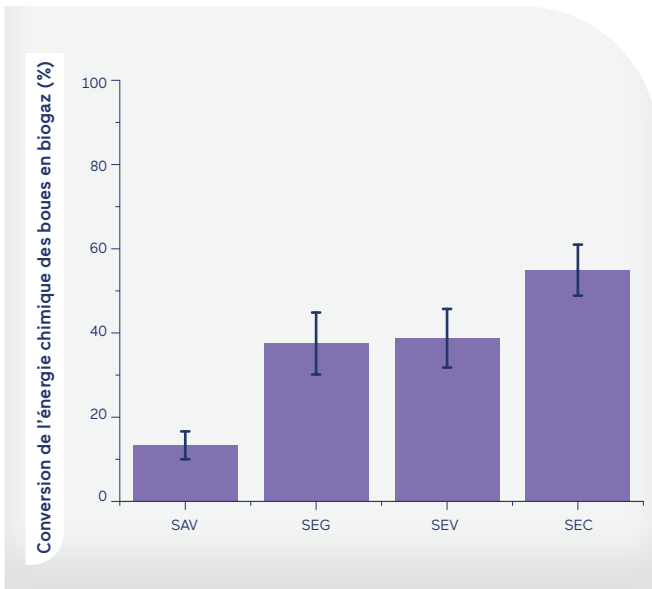


FIGURE 21

Taux de conversion de l'énergie chimique des boues en biogaz lors des tests de gazéification hydrothermale catalytique des quatre boues testées en réacteur discontinu

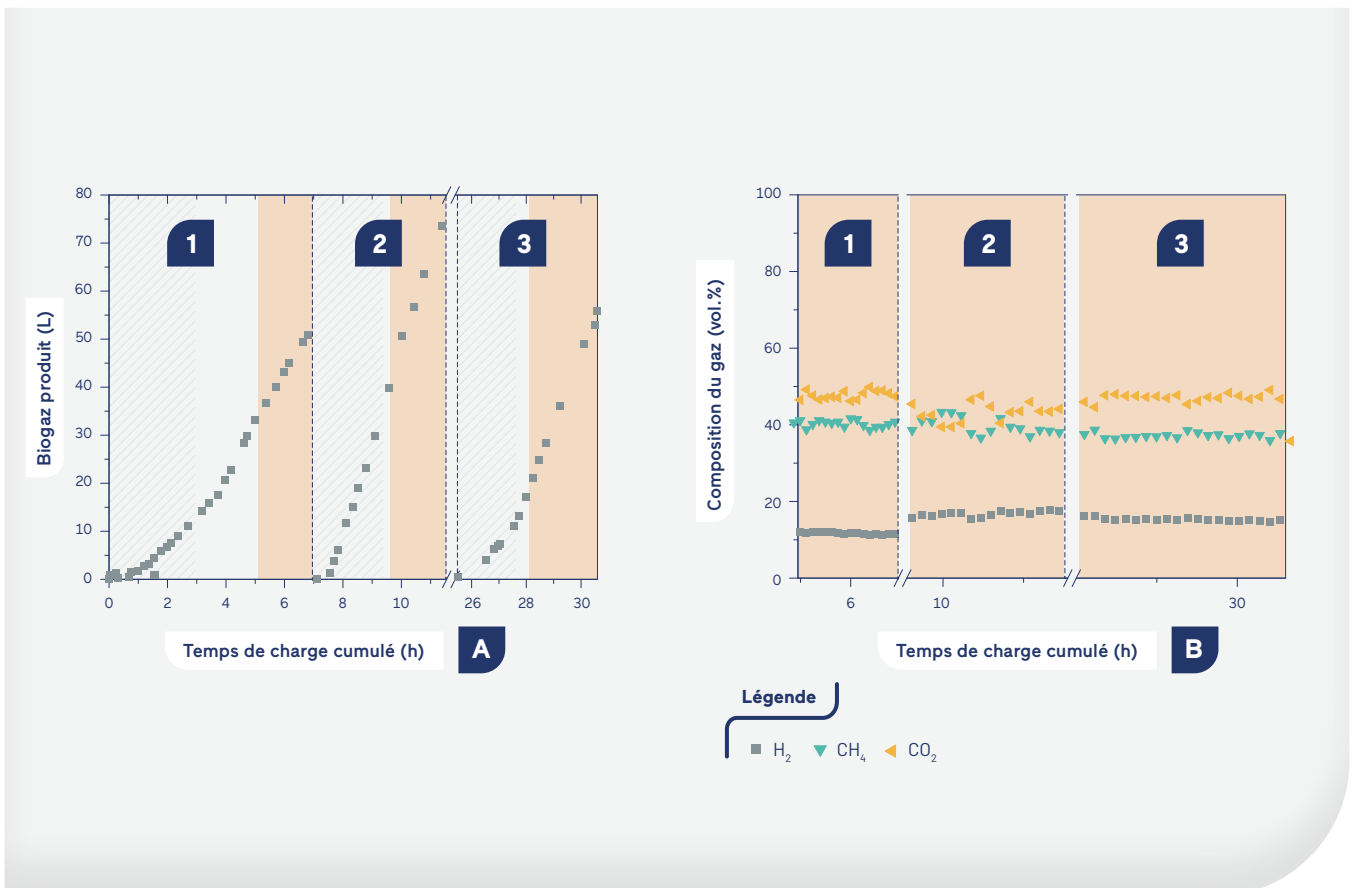


La quantité de biogaz produite au cours des tests est illustrée dans la **FIGURE 22**, dont la zone orange correspond à la période de régime stationnaire. Une production similaire en gaz à celle présentée ici est attendue avec des boues épaissées et déshydratées provenant du SIAAP. Une augmentation linéaire de la quantité de biogaz produite peut être observée en régime permanent. Le taux moyen pendant l'état stationnaire du test numéro 3 est de 14,5 L/h, soit environ 13,1 L par kilogramme d'intrant.

La quantité de CO produite lors des trois tests est inférieure à 0,01%v. (en dessous de la limite de détection de notre micro-GC) ce qui reflète la haute sélectivité du catalyseur pour convertir la biomasse en CH₄ et CO₂, une sélectivité spécifique facilement atteinte avec le catalyseur utilisé. De plus, l'absence de H₂S dans le biogaz peut être expliquée par la bonne performance de l'absorbant qui est situé en amont du catalyseur. Celui-ci joue un rôle crucial dans l'absorption des composés soufrés réduits (par exemple, H₂S et les dérivés soufrés) et dans la prévention de la désactivation du catalyseur.

FIGURE 22

Évolution du volume de biogaz produit (A) et de sa composition (B) en fonction du temps au cours des trois tests de gazéification hydrothermale en réacteur continu du digestat de déchets organiques ménagers



La composition de l'effluent minéral (saumure) et de l'eau de procédé produits sont présentés dans le **TABLEAU 9** avec celle de l'intrant. On peut d'abord noter que les teneurs en cendres de l'effluent minéral sont de trois fois supérieures à celles de l'intrant. Le phosphore suit la même tendance que les cendres avec des concentrations dans l'effluent minéral de 863 mg/L (intrant : 163 mg/L). Les niveaux de carbone organique, de matière sèche et de PCS se situent dans la fourchette attendue pour le traitement hydrothermal de cette charge. Cette perte de carbone dans l'effluent minéral est inévitable mais comme le débit de cet effluent est faible, elle est à relativiser dans le bilan massique (voir section suivante). A noter que la quantité de carbone dissous représente 21 % du carbone total présent dans l'effluent minéral, et que 96 % du carbone dissous est organique.

Etant donné que le surnageant contient une quantité non négligeable de carbone organique, et donc une valeur énergétique non négligeable, il pourrait être réinjecté dans le procédé, ce qui augmenterait le rendement énergétique chimique vers le biogaz.

Sur la base des données présentées dans le **TABLEAU 9**, la faible valeur de carbone organique dissous, 20-50 ppm, dans les eaux de procédé recueillies par rapport à l'intrant (environ 12 000 mg/L) confirme la haute performance du catalyseur pour gazéifier efficacement les composés organiques de l'eau de procédé. Le CIT mesuré dans les échantillons provient principalement du carbonate d'ammonium, et du CO₂ du biogaz dissous dans l'eau de procédé. La très faible teneur en cendres prouve que la séparation des minéraux a été efficace.

TABLEAU 9

Composition chimique des échantillons d'effluent minéral et d'eau de procédé obtenus par GHTc de digestat de déchets organiques ménagers suisses

Effluent	Intrant (digestat ordures ménagères)	Effluent minéral (saumure)	Eau de procédé
Masse (g)	-	312	1489
pH	7,3	7,8	7,5
Conductivité (mS/cm)	6,7	6,0	7,1
PCS (sur MS) (MJ/kg)	9,98±0,01	9,31±0,04	n.d.
PCS (à partir de la DCO) (KJ/L)*	409±33	474±24	74±3
Matière sèche (%m.)	3,97±0,08	8,3±0,7	0,08±0,01
Cendres (g/kg)	11,7±0,3	36±5	< 0,05
C total (g/kg)	15,1±0,5	15,8±0,4	1,30±0,1
C total dissous (g/kg)	n.d.	3,3±0,8	0,71±0,05
C organique dissous (g/L)****	12,3±0,4	3,2±0,7	0,02-0,05
C inorganique dissous (g/L)**	n.d.	0,13±0,04	0,70±0,01
S total (mg/kg)	103±8	n.d.	< 0,5
P (mg/L)	163±8	863±3	0,11±0,01
N total (mg/L)****	170±40	n.d.	2700±100

* Calculé à partir de la DCO mesurée sur l'échantillon brut (suspension). Pour l'eau de procédé, le PCS est calculé sur la base de la teneur totale en azote en supposant la présence uniquement de (NH₄)₂CO₃.

** Filtré à 0,45 µm.

*** Calculé selon l'équation TOC = TC - TIC.

**** Basé sur la mesure de NH₄ (UV-Vis), l'hypothèse faite que tout l'azote présent dans ce flux est bien sous forme d'ammonium.

La quantité de carbone inorganique et la quantité d'ammonium (utilisée pour calculer la concentration totale en N) sont plutôt élevés et donnent un bon équilibre ionique. Ces observations sont en phase avec la présence de carbonate d'ammonium comme principale forme d'azote dans l'eau de procédé, comme prévu sur la base des résultats d'études précédentes utilisant diverses biomasses humides riches en azote. Tout l'azote présent dans l'intrant et passant dans le réacteur catalytique a donc été converti en ammoniac et en azote, en phase avec la réaction de désamination des acides aminés typiquement observée dans des conditions hydrothermales (Toor et al., 2011), et en phase avec les calculs thermodynamiques établissant une conversion majoritairement vers le diazote (Yakaboylu et al., 2013). Il est à noter que la majorité de l'ammoniac produit se trouve sous forme d'ammonium, mais que de par le pH de la solution, une quantité non négligeable d'ammoniac peut se trouver en phase gazeuse.

Comme le montrent la FIGURE 22A et le TABLEAU 10, la composition du biogaz dans le test 3 consiste principalement en CH₄ (37 %v.), CO₂ (47 %v.) et H₂ (15 %v.), avec des traces d'azote et d'hydrocarbures C₂-C₄. Grâce au catalyseur de gazéification utilisé, la composition du gaz est entièrement contrôlée par la thermodynamique et est donc principalement liée à la concentration et à la composition de la matière organique, ainsi qu'à la température (Kruse et al., 2009; Zöhrer et al., 2013). Ainsi, une température élevée et/ou une faible

TABLEAU 10

Tableau de composition du biogaz produit durant la gazéification du digestat de déchets organiques ménagers. Une composition similaire de gaz est attendue lors des tests planifiés avec des boues épaissies et déshydratées provenant du SIAAP.

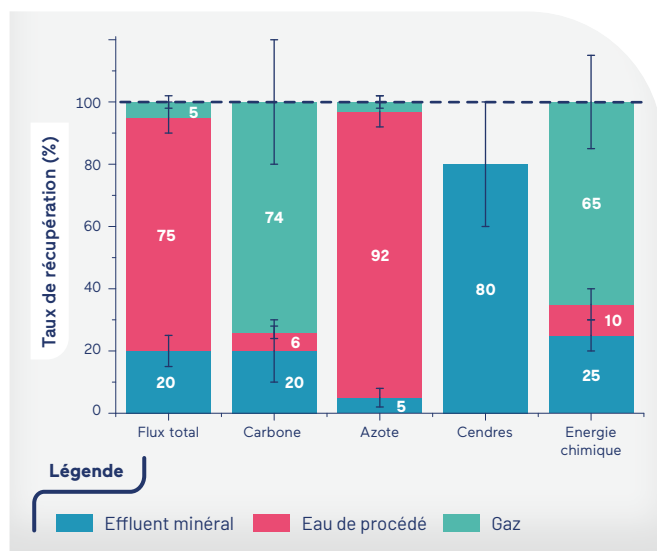
Paramètre	Test 3
Productivité (L _{biogaz} /kg MS)*	400±60
PCS (kWh/m ³)	4,7±0,4
CH ₄ (%v.)	37,2±0,7
CO ₂ (%v.)	47,2±1,1
H ₂ (%v.)	15,2±0,3
N ₂ (%v.)	0,12±0,01
H ₂ O (%v.)	n.m.**
C ₂ H ₆ (ppmv)	2900±200
C ₃ H ₈ (ppmv)	110±20
C ₄ H ₁₀ (ppmv)	<100
CO (ppmv)	<100
NH ₃ (% v.)	n.m.
H ₂ S (%v./mgS.m ³)	<0,001 / <14
O ₂ (%v./ppmv)	<0,001 / <10

* Quantité de biogaz produit par kg de matière sèche d'intrant

** La ligne de biogaz est refroidie à environ 4 °C pour limiter la quantité d'eau atteignant le micro-GC, qui n'est pas calibré pour H₂O.

FIGURE 23

Estimation des taux de récupération et bilans massiques totaux, du carbone, de l'azote, des cendres (minéraux) et de l'énergie chimique attendus pour des boues d'usine d'épuration



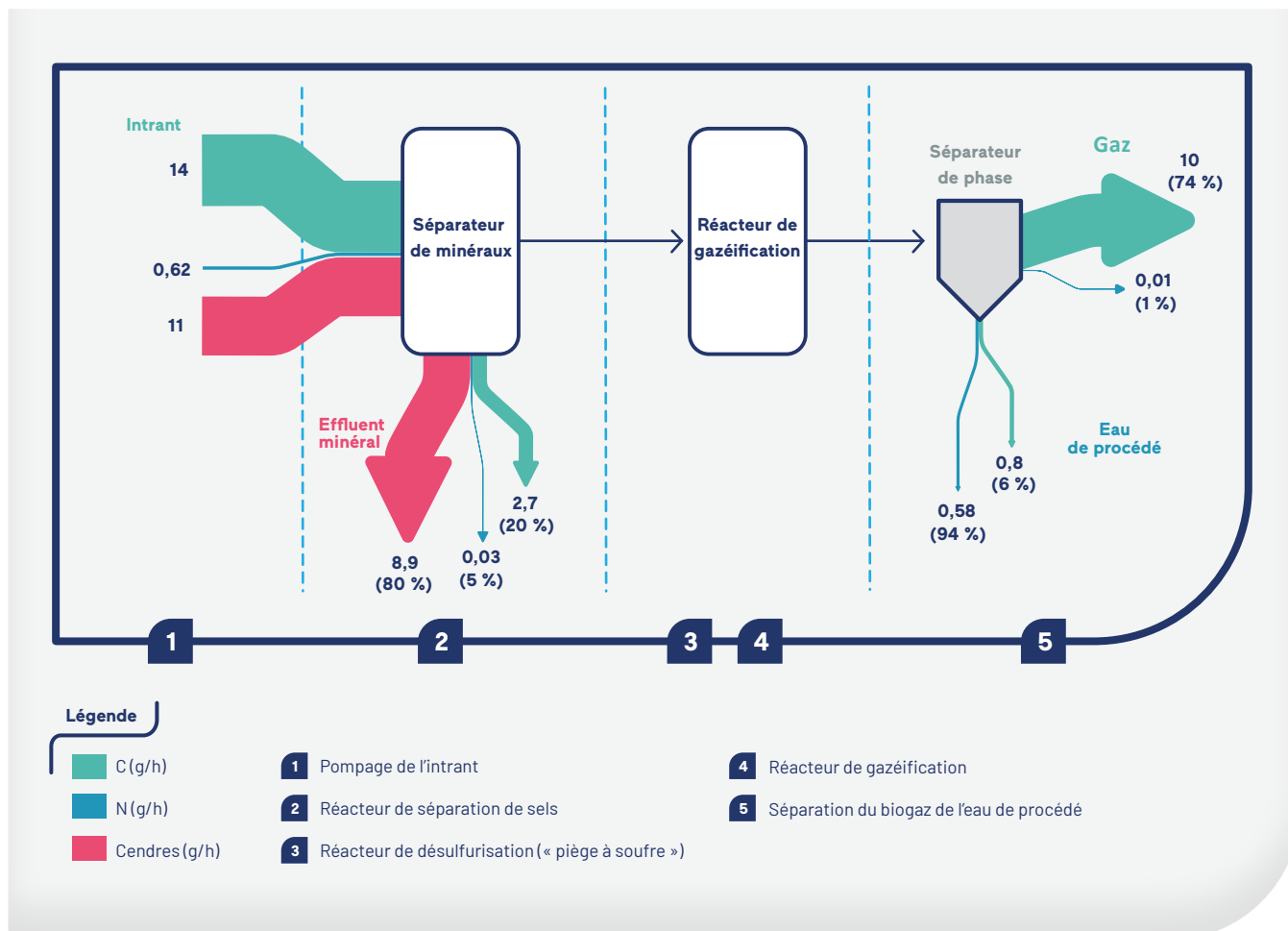
teneur en carbone organique favorise la formation de H₂ (Zöhrer et al., 2013). La variation de la composition thermodynamique des gaz produits est particulièrement importante pour les concentrations et les températures utilisées dans cette campagne. La composition du gaz est restée constante tout au long de la série d'essais.

3.2.2. Bilans de masse et d'énergie chimique

Afin de mieux comprendre le devenir des principaux constituants du digestat durant la gazéification hydrothermale, les taux de récupération et les bilans massiques ont été estimés pour les boues épaissies et déshydratées provenant du SIAAP (FIGURE 23). Les pourcentages exprimés sont relatifs aux flux entrés (TABLEAU 10). Un diagramme de type Sankey a été superposé au schéma de l'installation Konti-C (FIGURE 24).

FIGURE 24

Diagramme de type Sankey des estimations des principaux flux massiques, respectivement de carbone, d'azote et de cendres. Les pourcentages exprimés se réfèrent au flux entrant.



Ces estimations sont faites sur la base des résultats GHTc faits avec un digestat de déchets organiques ménagers suisses présentés dans la section précédente, les barres d'erreur représentant l'intervalle de confiance des estimations faites.

Sur la base des résultats obtenus durant la campagne GHTc avec le digestat de déchets organiques ménagers suisses, la géométrie de la ligne d'extraction de l'effluent minéral a été optimisée. Le taux de récupération des cendres dans l'effluent minéral rapporté ici est estimé sur la base de cette amélioration, mais reste prudent (en dessous de 100 %). En effet, on peut s'attendre à une accumulation de minéraux dans le séparateur en l'absence d'optimisation poussée. L'efficacité de l'extraction de l'effluent minéral sera fortement influencée par la composition des sels présents, de la taille, densité et la forme des particules présentes dans l'intrant (et donc par le broyage appliqué) et des particules formées dans le séparateur de sels.

Nous estimons que plus de 70 % du carbone présent dans des boues épaissies et déshydratées du SIAAP seront converties dans le réacteur catalytique en biogaz ou en carbonate dissous dans l'eau de traitement, la grande majorité étant du biogaz. Environ 20 % du carbone sera probablement extrait dans l'effluent minéral. Il est important de noter cependant que le carbone est susceptible de s'accumuler dans le séparateur de sel sous forme de particules de carbonate déjà présentes dans l'alimentation.

Le bilan énergétique chimique suit les mêmes tendances que celui du carbone. On peut estimer qu'environ 65 % de l'énergie chimique contenue dans l'alimentation sera transférée au biogaz, 25 % se retrouvant dans l'eau de procédé sous forme d'ammonium. Ce dernier explique le taux élevé de récupération de l'azote dans l'eau de procédé, le diazote et un mélange complexe de sels et de matière organique expliquant la contribution du biogaz et de l'effluent minéral dans le bilan de masse de l'azote, respectivement.



○ Conclusion

Le criblage en réacteur discontinu de quatre boues de différentes usines d'épuration d'Île-de-France par gazéification hydrothermale catalytique a démontré des potentiels de gazéification très différents d'une boue à l'autre. Le « cake » provenant de SAV, qui a subi un conditionnement thermique après le filtre presse, a montré un faible potentiel de gazéification, avec seulement 14 % de l'énergie chimique contenue dans les boues retrouvé dans le biogaz. Ces faibles performances sont probablement le résultat d'une carbonisation importante de la matière organique dans les tests, la matière organique restante dans cet effluent étant probablement majoritairement des solides (biochar provenant d'ongles, de bois, de plastiques). Un procédé de fracturation pourrait être envisagé pour optimiser la gazéification de la matière organique. Le procédé de carbonisation hydrothermale pour la production de biochar pourrait être également envisagé pour ce type d'effluent, ce procédé étant désormais commercialisé, par Suez par exemple (procédé « d'ultra-déshydratation »).

Les boues digérées ou partiellement digérées provenant des usines SEG, SEV et SEC ont toutes trois montré un potentiel de gazéification hydrothermale intéressant avec des taux de gazéification avoisinant les 40-50 % en réacteur discontinu, ces tests sous-évaluant le potentiel en réacteur continu. En toute logique, l'intrant contenant le plus de matière organique (c.-à-d. le moins digéré) présente le potentiel de production de biogaz le plus important.

A la suite de ce criblage, deux boues ont été sélectionnées pour une étude complète avec le procédé de gazéification hydrothermale catalytique du PSI. En attendant les tests réels, des estimations des performances du procédé pour ces boues ont été faites sur la base de résultats obtenus avec un intrant très proche. Ces tests continus ont montré que ce type de boues peut être efficacement converti en biogaz riche en méthane, en une saumure et en une eau de procédé exempte de composés organiques. Lors de ce test représentatif, le biogaz produit était principalement composé de CH₄ (37 %v.), de CO₂ (47 %v.) et H₂ (15 %v.), la concentration en hydrogène pouvant facilement descendre en dessous de 6 %v. en augmentant la concentration en matière organique dans l'intrant. Le gaz ainsi obtenu a un pouvoir calorifique supérieur de 4,7 kWh/m³, et le taux de récupération de l'énergie chimique attendu dans le biogaz est de 65 %.

Afin d'augmenter le rendement en biométhane, la co-injection d'hydrogène (renouvelable) avec les boues devrait être étudiée, la concentration en biométhane pouvant ainsi dépasser 90 %v. Ce procédé contribuerait ainsi à une stratégie de « power-to-gas » et de stockage d'excédent d'électricité inhérent aux énergies renouvelables. Une preuve de concept a déjà été faite au PSI avec une solution de glycérol mais n'a encore jamais été réalisée avec une vraie biomasse.

Le taux d'extraction des minéraux (dont le phosphore) dans l'effluent minéral est attendu d'être supérieur à 80 % avec les boues d'usine d'épuration, sans optimisation poussée. La concentration en carbone organique dans l'eau de procédé est inférieure à 50 mg/L, typiquement sous le niveau de quantification. L'eau de procédé ne contient que du carbonate d'ammonium dont la concentration dépend essentiellement de la concentration dans l'intrant en azote, et qui représente plus de 80 % des composés azotés produits. La concentration en une saumure du phosphore et du potassium initialement présent dans les boues, motive une étude de valorisation de cet effluent minéral pour la production d'engrais.

REMERCIEMENTS

Les auteurs sont reconnaissants à Leo Koning et Alexandre Garcia Kapeller pour le travail effectué sur les travaux présentés dans ce chapitre, et à Sam Azimi, Melissa Lopez Viveros et Jennifer Mas pour leur contribution technique à ce travail. Nous adressons aussi notre gratitude au programme de recherche Mocopée pour son soutien financier.



- BAUDOUIN D., SALIONOV D., VOGEL F., BJELIĆ S. (2021). Advanced Analytical Study of Process Streams for a Rational Optimization of Hydrothermal Gasification, *ACS Engineering Au* 1, 134-147.
- ELLIOTT D.C. (2008). Catalytic hydrothermal gasification of biomass, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2, 254-265.
- KRUSE A. (2009). Hydrothermal biomass gasification, *The Journal of Supercritical Fluids* 47, 391-399.
- PENG G., VOGEL F., REFARDT D., LUDWIG C. (2017). Catalytic Supercritical Water Gasification: Continuous Methanization of *Chlorella vulgaris*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 6256-6265.
- REIMER J., PENG G., VIERECK S., DE BONI E., BREINL J., VOGEL F. (2016). A novel salt separator for the supercritical water gasification of biomass, *The Journal of Supercritical Fluids* 117, 113-121.
- THOMSEN L.B.S., CARVALHO P.N., DOS PASSOS J.S., ANASTASAKIS K., BESTER K., BILLER P. (2020). Hydrothermal liquefaction of sewage sludge, energy considerations and fate of micropollutants during pilot scale processing, *Water Research* 183, 116101.
- TOOR S.S., ROSENDAHL L., RUDOLF A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36, 2328-2342.
- VOGEL F. (2017). Hydrothermal Conversion of Biomass, Meyers R. (eds) *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 46p.
- YAKABOYLU O., HARINCK J., GERTON SMIT K.G., DE JONG W. (2013). Supercritical water gasification of manure: A thermodynamic equilibrium modeling approach. *Biomass and Bioenergy* 59, 253-263.
- ZÖHRER H., MAYR F., VOGEL F. (2013). Stability and Performance of Ruthenium Catalysts Based on Refractory Oxide Supports in Supercritical Water Conditions. *Energy & Fuels* 27, 4739-4747.

- ➔ VOGEL F. (2016). Chapitre 10: Hydrothermal Production of SNG from Wet Biomass, Synthetic Natural Gas from Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications, *Schildhauer T. & Biollaz S. (eds)*, 328 p.
- ➔ BAUDOUIN D., SALIONOV D., VOGEL F., BJELIĆ S. (2021). Advanced Analytical Study of Process Streams for a Rational Optimization of Hydrothermal Gasification, *ACS Engineering Au* 1, 134-147.
- ➔ REIMER J., MULLER S., DE BONI E., VOGEL F. (2017). Hydrogen-enhanced catalytic hydrothermal gasification of biomass, *Biomass Conversion and Biorefinery* 7, 511-519.



CHAPITRE 6

Tuba électromicrobien pour limiter la consommation énergétique des installations de traitement des eaux

Yannick Fayolle^{1*}, Morgane Hoareau², Florent Bouchon¹, Benjamin Erable², Ahlem Filali¹, Jennifer Mas³, Marcos Oliveira³, Melissa Lopez Viveros³, Rémy Lacroix⁴, Luc Etcheverry², Serge Da Silva⁴, Sam Azimi³, Théodore Bouchez¹, Alain Bergel²

¹ Université Paris Saclay, PRocédés biOtechnologiques au Service de l'Environnement, INRAE, Antony, 92761, France
^{*} yannick.fayolle@inrae.fr

² Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

³ SIAAP, Direction Innovation, Colombes, France

⁴ 6T-MIC Ingénieries, Castanet-Tolosan, France

RÉSUMÉ

L'aération des procédés de traitement aérobie induit des coûts énergétiques importants à l'échelle des usines d'épuration. Le projet ANR BIOTUBA cherche à développer un procédé innovant basé sur le tuba électromicrobien, reposant sur la catalyse de réactions électrochimiques par des biofilms composés d'espèces électroactives. Le procédé est composé d'une anode microbienne, positionnée en zone anaérobie, au niveau de laquelle l'oxydation de la matière organique est réalisée. Les électrons générés sont alors transférés vers une cathode reliée en court-circuit à l'anode, pour réduire l'oxygène. Les travaux réalisés au sein du projet ont visé à définir les bases de conception et de gestion du procédé par le biais de recherches à différentes échelles. Les travaux réalisés à l'échelle du laboratoire ont permis de concevoir des électrodes microbiennes ayant la capacité d'alterner fonctionnement anodique et cathodique. Le développement d'une électrode capillaire émergée a permis d'optimiser l'approvisionnement en oxygène et ainsi identifier des voies d'optimisation énergétique en limitant les besoins en aération forcée. Parallèlement à ces travaux de conception, le projet s'est également concentré sur l'étude de l'impact des conditions hydrodynamiques sur le développement des biofilms microbiens, mais également sur le suivi du potentiel en circuit ouvert pour la gestion du procédé. L'ensemble de ces résultats a permis de définir les bases de conception d'un pilote de 350 L permettant d'accueillir une surface d'électrode de 7,7 m². Le projet entre dorénavant dans une phase d'évaluation de ce procédé en conditions représentatives.



Introduction

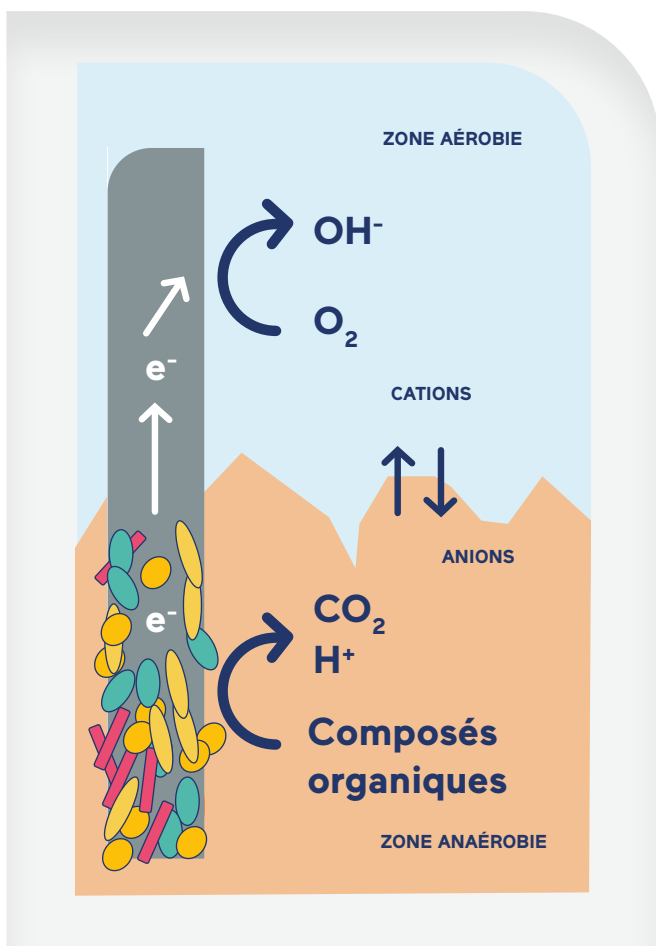
Dans les usines de traitement et de valorisation des eaux résiduaires, le traitement de la matière organique et de l'azote est généralement réalisé *via* des procédés de traitement aérobie. Ces procédés reposent sur des communautés microbiennes mixtes et complexes, et notamment des organismes autotrophes et hétérotrophes. Au sein de ces procédés aérobie, l'oxygène dissous joue généralement le rôle d'accepteur terminal d'électron pour les bactéries oxydant la matière organique. Afin de satisfaire à ces besoins en oxygène dissous, des systèmes d'aération forcée, *via* l'aération de surface ou par insufflation d'air, sont utilisés afin de transférer l'oxygène contenu dans l'air au liquide, généralement de façon relativement homogène sur l'ensemble des bassins de traitement biologique. Selon les procédés employés, les coûts énergétiques associés peuvent représenter en moyenne de 2,3 ou 4,5 kWh/kg DBO5 traitée, pour les installations intégrant des procédés conventionnels à boues activées ou de biofiltration,

respectivement (Striker *et al.*, 2018). Au sein de cette consommation, le poste lié à l'aération forcée peut représenter de 50 à 70 % des dépenses énergétiques totales de l'installation. Au regard des enjeux actuels liés à l'énergie, de nouvelles voies économes se doivent d'être développées dans un souci de réduction de la consommation globale des installations. Parmi les voies explorées, les procédés électromicrobiens, basés sur la catalyse de réactions électrochimiques par des biofilms électroactifs développés à la surface d'électrode, constituent une technologie d'avenir.

Dans cet objectif, le projet ANR BIOTUBA (financé par l'Agence Nationale de la Recherche, ANR-17-CE06-0015-01, 2018-2024) vise à développer, à une échelle représentative, un procédé basé sur la technologie du tuba électromicrobien (Erdle *et al.*, 2011). Le principe de ce procédé repose sur la mise en court-circuit d'une anode microbienne et d'une (bio-)cathode positionnées le long d'un gradient d'oxydo-réduction (FIGURE 25). L'oxydation de la matière organique est réalisée par un biofilm développé au niveau de la partie anodique de procédé. Les organismes microbiens constituant ce biofilm possèdent la capacité de réaliser des transferts d'électrons extracellulaires vers un matériau conducteur, permettant ainsi de faire transiter ces électrons jusqu'à un accepteur d'électrons au niveau de la partie cathodique du procédé, en l'occurrence le dioxygène dans le cas d'une cathode positionnée en zone aérobie. Ce procédé permet donc d'envisager l'oxydation efficace de la matière organique, tout en limitant les besoins en oxygène associés. Les travaux réalisés dans le cadre du projet à ce jour ont visé à définir les bases de conception du procédé de tuba électromicrobien tout en cherchant à lever les verrous à sa montée en échelle.

FIGURE 25

Principe de la technologie BIOTUBA



Adapté de Hoareau *et al.*, 2019.

Procédé électro-microbien
Optimisation énergétique
Biofilms
Matière organique
Conception de procédé

MOTS CLÉS

Parmi les verrous scientifiques et techniques à l'application des procédés électromicrobiens aux grandes échelles, la réduction de l'activité sur le long terme, liée au vieillissement des biofilms, reste un frein fort. En conséquence, l'étude de l'impact des conditions d'écoulement et de cisaillement sur le développement, la composition et l'activité des biofilms microbiens a été réalisée dans le cadre du projet sur des biofilms matures, en se basant sur l'hypothèse d'un contrôle potentiel des biofilms *via* l'application et la maîtrise du cisaillement à la surface des électrodes.

En parallèle, des travaux ont été menés à l'échelle du laboratoire afin d'analyser les mécanismes mis en œuvre au sein du procédé et de définir les éléments clés pour le design des électrodes et sa transposition à plus grande échelle. Les résultats obtenus ont permis de nourrir la conception d'un pilote de 350 L (FIGURE 32). L'exploitation, en cours, de ce pilote alimenté en eaux usées réelles permettra de constituer une base de donnée à une échelle représentative, nécessaire à l'évaluation du procédé en termes de performance mais également en termes d'empreinte environnementale.

Le présent article propose de dresser un bilan des recherches menées à ce jour dans le cadre du projet BIOTUBA.

1. Impact des écoulements sur les biofilms électroactifs

Comme indiqué en introduction, un des sous-objectifs du projet de recherche BIOTUBA était d'étudier l'impact des conditions hydrodynamiques sur le développement et la maturation des biofilms électroactifs. Ce type de connaissance devrait permettre à terme d'optimiser la formation et la gestion des biofilms électroactifs mis-en-œuvre dans les procédés électromicrobiens, dont le biotuba. Dans cet objectif, un réacteur de Couette-Taylor électrochimique (eRCT) innovant, développé spécifiquement dans le cadre de cette étude, a été conçu puis opéré sur une période d'un an. L'ensemble de ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Florent Bouchon (2023).

1.1. Développement du premier réacteur de Couette-Taylor électrochimique

Les réacteurs de Couette-Taylor sont des systèmes constitués de deux cylindres coaxiaux, dont celui interne est mis en rotation. Différents régimes hydrodynamiques peuvent être ainsi formés au sein de l'entrefer annulaire et consti-

tuent des systèmes de référence pour l'étude de l'impact des conditions hydrodynamiques sur diverses applications, notamment la formation de biofilms. Le réacteur se base sur la géométrie typique du réacteur de Couette-Taylor pour y intégrer des électrodes et ainsi permettre l'étude de l'impact des régimes d'écoulements et des cisaillements associés sur le développement de biofilms électroactifs à leur surface.

Le réacteur innovant de type Couette-Taylor électrochimique (d'un volume utile de 3,6 L) est constitué de deux cylindres coaxiaux de 25 cm de haut (FIGURES 26A et 26B). Chacune des électrodes est connectée individuellement à un circuit électrique externe à l'aide d'un collecteur de courant tournant. Le cylindre interne (de diamètre 7 cm) abrite 20 anodes en graphite de grande taille (d'une surface unitaire de 20 x 1 cm²), insérées dans un corps en PVC. Le cylindre externe en acier inoxydable, de diamètre 10 cm, constitue l'électrode auxiliaire. Une électrode de référence au calomel saturée est positionnée entre les deux cylindres au niveau de la surface de la solution. Chaque anode est configurée en système électrochimique à 3 électrodes classique afin de contrôler son potentiel au cours du temps à l'aide d'un potentiostat (VMP-3, Biologic). L'axe central du cylindre interne est connecté mécaniquement à un moteur permettant sa rotation à des vitesses sur la plage 1 - 200 tr/min.

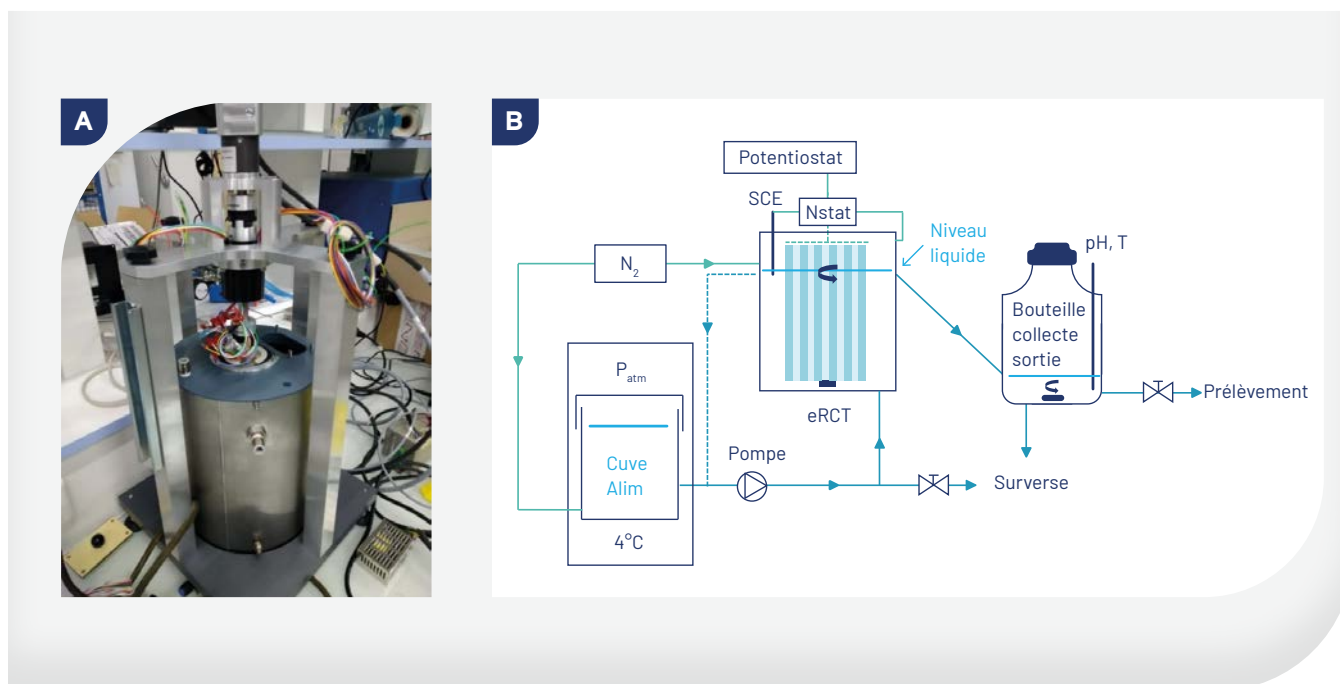
L'ensemble du système a été caractérisé en conditions abiotiques (solutions équimolaires de ferri/ferro cyanure de potassium à différentes concentrations) afin de décrire les cinétiques électrochimiques pour différents régimes d'écoulements. Cette caractérisation a permis notamment de valider la répétabilité des réponses sur l'ensemble des électrodes et de caractériser les différents régimes d'écoulement sur la plage de fonctionnement du réacteur (Bouchon *et al.*, 2023).

1.2. Développement d'un biofilm électromicrobien sous conditions hydrodynamiques contrôlées en eau usée

Le développement de biofilms électroactifs a été réalisé en eau usée réelle sous conditions hydrodynamiques contrôlées au sein du réacteur de Couette-Taylor électrochimique. Le réacteur a été opéré dans sa phase initiale sur une période de 80 jours permettant de suivre les phases de croissance et de maturation du biofilm. La vitesse de rotation était alors de 5 tr/min, permettant d'appliquer un faible taux de cisaillement au niveau des anodes (22 mPa) sur l'ensemble de la période.

FIGURE 26

Réacteur de Couette-Taylor électrochimique (eRCT) (A) et schéma de principe lors des expérimentations biotiques (B)



Différents potentiels sont appliqués aux électrodes, avec un triplicat pour chacune des valeurs de potentiel. Les potentiels imposés sont respectivement - 300, - 150, 0 et + 150 mV/ECS. Quatre électrodes sont non connectées et servent de témoins, tandis que 4 électrodes fonctionnent en circuit ouvert, c'est-à-dire en étant connectées au potentiostat mais sans qu'un potentiel ne soit imposé. Il est ainsi possible de mesurer le potentiel qu'elles prennent spontanément, appelé potentiel en circuit ouvert ou OCP (Open Circuit Potential).

Sur l'ensemble de la durée de l'expérimentation, le réacteur a été alimenté en continu en eau usée réelle (ayant subi une décantation primaire) supplémentée avec 1 g/L d'acétate de sodium afin d'écarter toute limitation en substrat carboné facilement biodégradable. Les concentrations moyennes en demande chimique en oxygène (DCO) totale et soluble de l'eau usée avant ajout d'acétate sont de 340 ± 60 mg/L et 170 ± 20 mg/L, respectivement. Le débit d'alimentation a été fixé à 120 mL/h, correspondant à un temps de séjour hydraulique de 31 h au sein du réacteur. L'effluent du réacteur est collecté et ses concentrations en DCO totale et soluble sont déterminées quotidiennement.

Les anodes microbiennes sont caractérisées électrochimiquement par chronoampérométrie (suivi de l'intensité géné-

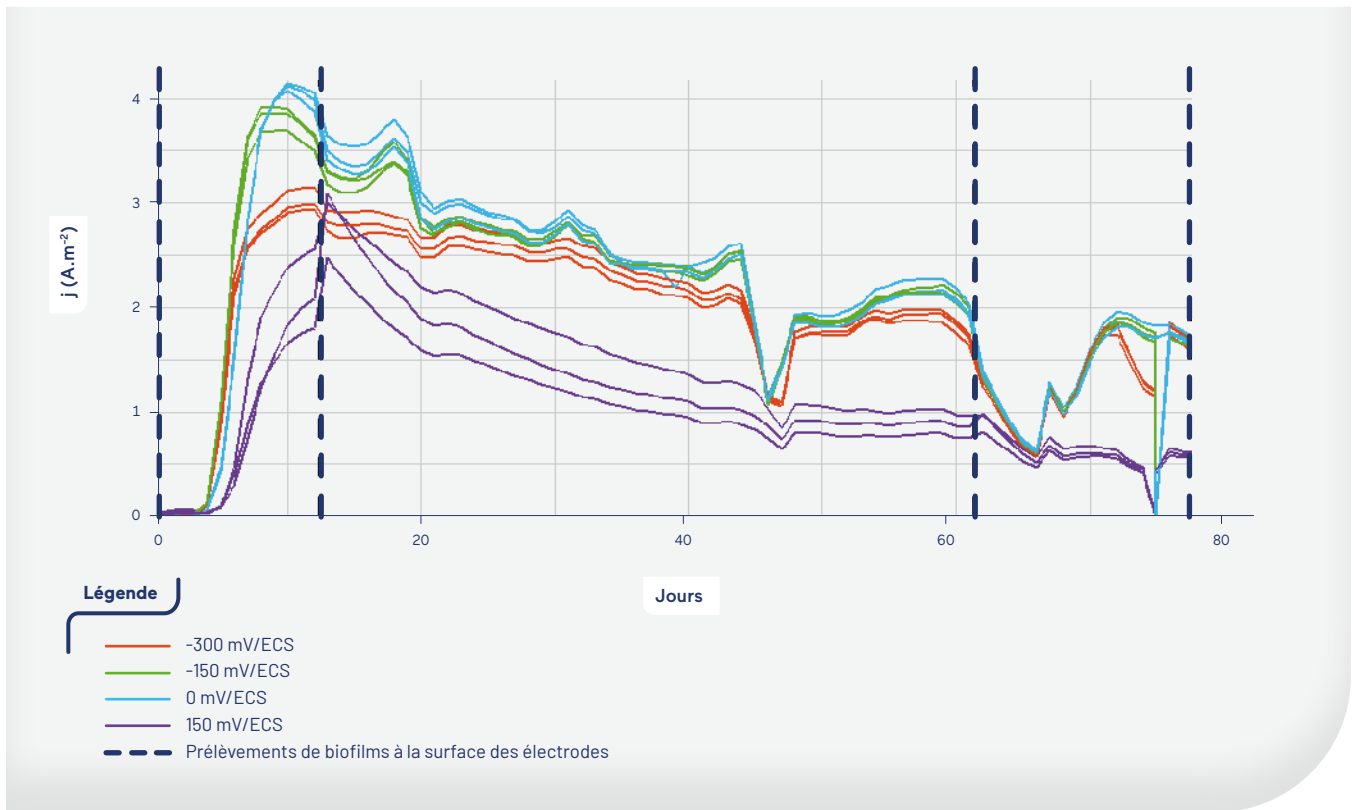
rée au cours du temps) et voltammétrie cyclique (CV, permettant de caractériser la réponse en courant de l'électrode microbienne suite à une variation continue du potentiel imposé afin d'analyser le comportement électroactif des biofilms). Des prélèvements de biofilm ont été réalisés aux jours 13, 62 et 77 afin de caractériser la composition et l'activité microbienne du biofilm formé à la surface de chacune des électrodes via le séquençage de l'ADN 16S et de l'ARN 16S, respectivement.

La FIGURE 27 présente l'évolution des densités de courant (intensité générée rapportée à la surface de l'électrode de travail, en A/m^2) obtenues par chonoampérométrie lors de l'ensemble de la période de suivi. Les densités de courant évoluent de façon similaires sur la période de 3 mois quel que soit le potentiel appliqué, avec une phase de latence initiale (jours 0-3), suivi d'une croissance exponentielle jusqu'à atteindre une densité de courant maximale (jours 3-10 à 12 selon les électrodes considérées) et finalement d'une phase de maturation impliquant une décroissance continue de l'activité à partir du jour 13.

La densité de courant maximale de $3,71 A/m^2$, mesurée après 10 jours de développement de biofilm, est obtenue pour le potentiel appliqué de 0 mV/ECS, tandis que la valeur la plus faible ($1,9 A/m^2$) est obtenue pour +150 mV/ECS.

FIGURE 27

Évolution de la densité de courant en fonction du temps sur les 3 mois de suivi du réacteur de Couette-Taylor alimenté en eau usée réelle



La catalyse microbienne des réactions électrochimiques est également mise en évidence par les résultats des voltammétries cycliques (non présentés) pour les potentiels appliqués dans la gamme -300 à 0 mV/ECS. En effet, ces potentiels favorisent le développement d'espèces microbiennes possédant une activité électrocatalytique au sein des biofilms (*Geobacter* principalement, mis en évidence par les séquençages réalisés). L'ensemble des résultats indiquent cependant que les différences observées sur les propriétés de biofilms en fonction du potentiel appliqué (dans la gamme -300 à 0 mV/ECS) s'atténuent avec le temps et la maturation du biofilm.

Il est finalement important de noter que le système expérimental permet de développer de façon reproductible des biofilms électroactifs sur des triplicats d'électrodes, et pour des potentiels différents. Aussi, le contrôle de l'hydrodynamique apparaît clairement comme un des paramètres essentiels afin d'obtenir des biofilms reproductibles. Une seconde phase expérimentale (non présentée) a consisté à poursuivre ce suivi par l'application de paliers croissants successifs en termes de contrainte de cisaillement et de régime d'écoulement et de caractériser la réponse du biofilm.

2. Développement d'une électrode microbienne capable de transferts d'électrons extracellulaires bidirectionnels adapté au procédé de tuba électromicrobien

De par la conception du procédé, la délimitation entre les zones anodiques et cathodiques des tubas électromicrobiens s'avère floue, avec des zones intermédiaires pouvant alterner conditions aérobies et anaérobies. La conception d'électrodes permettant d'alterner les comportements anodiques (pour l'oxydation de la matière organique) et cathodiques (réduction de l'oxygène) est donc nécessaire dans le but d'optimiser le comportement, la conception et l'opération de ce type de technologie. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Morgane Hoareau (2021) et les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article publié dans le journal *Bioresource Technology* (Hoareau et al., 2021), dont les méthodes et les principaux résultats sont rappelés ci-après.

Pour cette étude, 8 réacteurs de 500 mL initialement remplis d'eaux usées réelles hydrolysées additionnées de boues activées (inoculum) ont été utilisés. La solution a été mise en recirculation en boucle fermée au cours de l'expérimentation (circulation de la solution en boucle fermée à l'aide de pompes péristaltiques). Chaque réacteur était équipé d'un système électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, de référence et contre-électrode). Les électrodes de travail étaient constituées de feuilles de feutre de carbone d'une surface de $2 \times 4 \text{ cm}^2$ et d'une épaisseur de 0,5 cm. Ces électrodes de travail étaient positionnées à la surface du liquide afin de faciliter l'accès à l'oxygène lors des phases cathodiques. Un potentiostat était utilisé pour contrôler le potentiel entre les électrodes de travail et les électrodes de référence au calomel saturées. Les biofilms ont été formés par application d'un potentiel constant de -100 mV/ECS . Les densités de courant obtenues étaient suivies au cours du temps par chronoampérométrie.

Deux méthodes de formation des électrodes ont été testées sur une durée initiale de 28 jours : 4 réacteurs ont été opérés avec un bullage de N_2 afin de maintenir les conditions anaéro-

bies et 4 réacteurs ont été ouverts à l'air (conditions aérobies). Après ces 28 jours initiaux, l'ensemble des réacteurs ont été soumis à une alternance de conditions anodiques et de conditions cathodiques en réalisant un bullage à l'air des réacteurs dans des conditions de batch. Les électrodes ont été caractérisées par voltammétrie cyclique (sur la gamme -600 à 400 mV/ECS à une vitesse de 1 mV/s) en amont de chacun des changements de conditions afin de caractériser l'évolution des propriétés des électrodes. Finalement, des prélèvements de biofilms sont réalisés sur les électrodes pour caractériser l'évolution de la diversité microbienne qui les composent.

Le bullage à l'azote en continu a permis d'obtenir des densités de courants deux fois plus élevées que dans les réacteurs sans bullage en phase anodique, avec des densités maximales respectives de $6,4$ et $3,1 \text{ A/m}^2$ (FIGURE 28), valeurs remarquables en eaux usées au regard de celles généralement rencontrées dans la littérature. Ces différences de densités sont potentiellement liées à la dégradation aérobie de la matière organique dans les réacteurs sans bullage au N_2 .

FIGURE 28

Densités de courant en fonction du temps pour l'ensemble de la durée des expérimentations (sous polarisation constante à -100 mV/ECS)

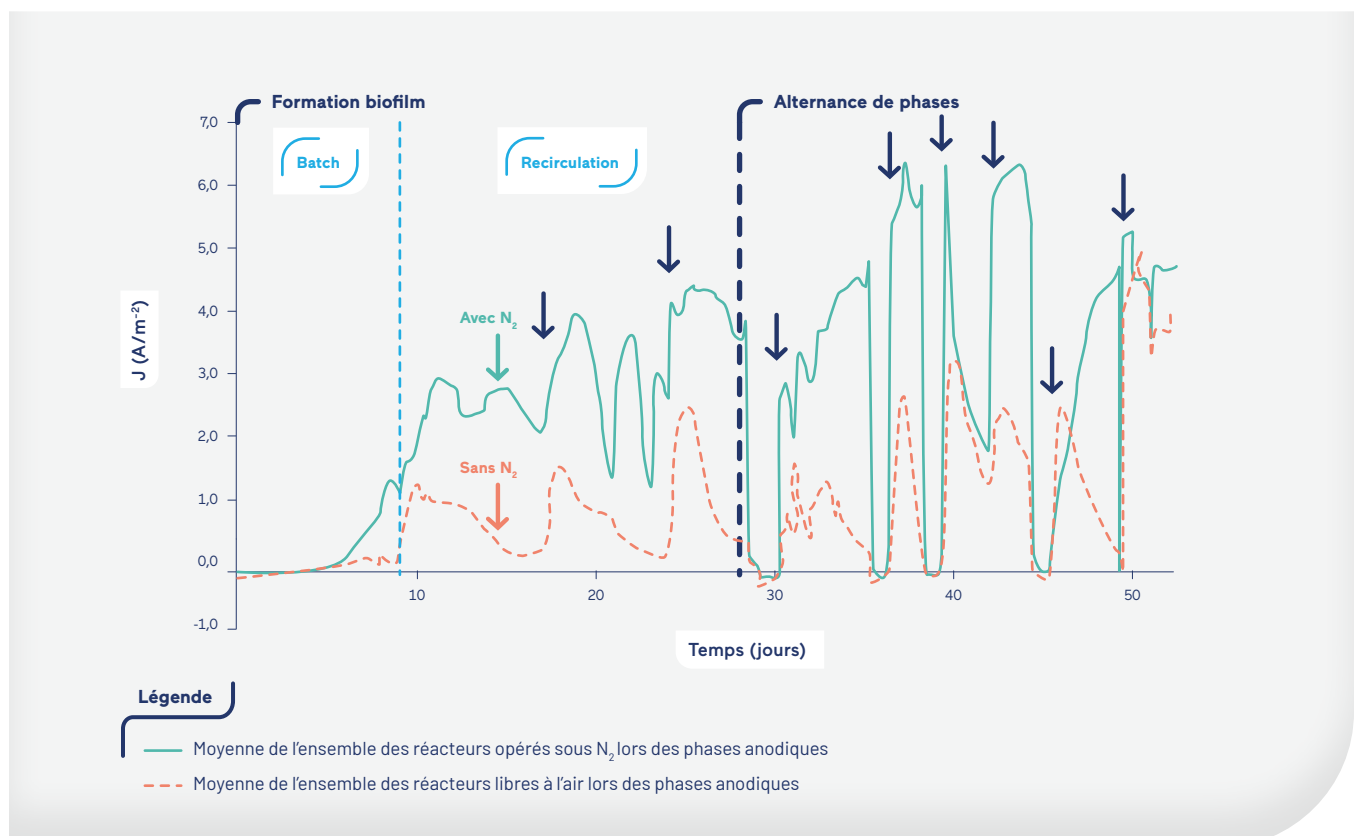
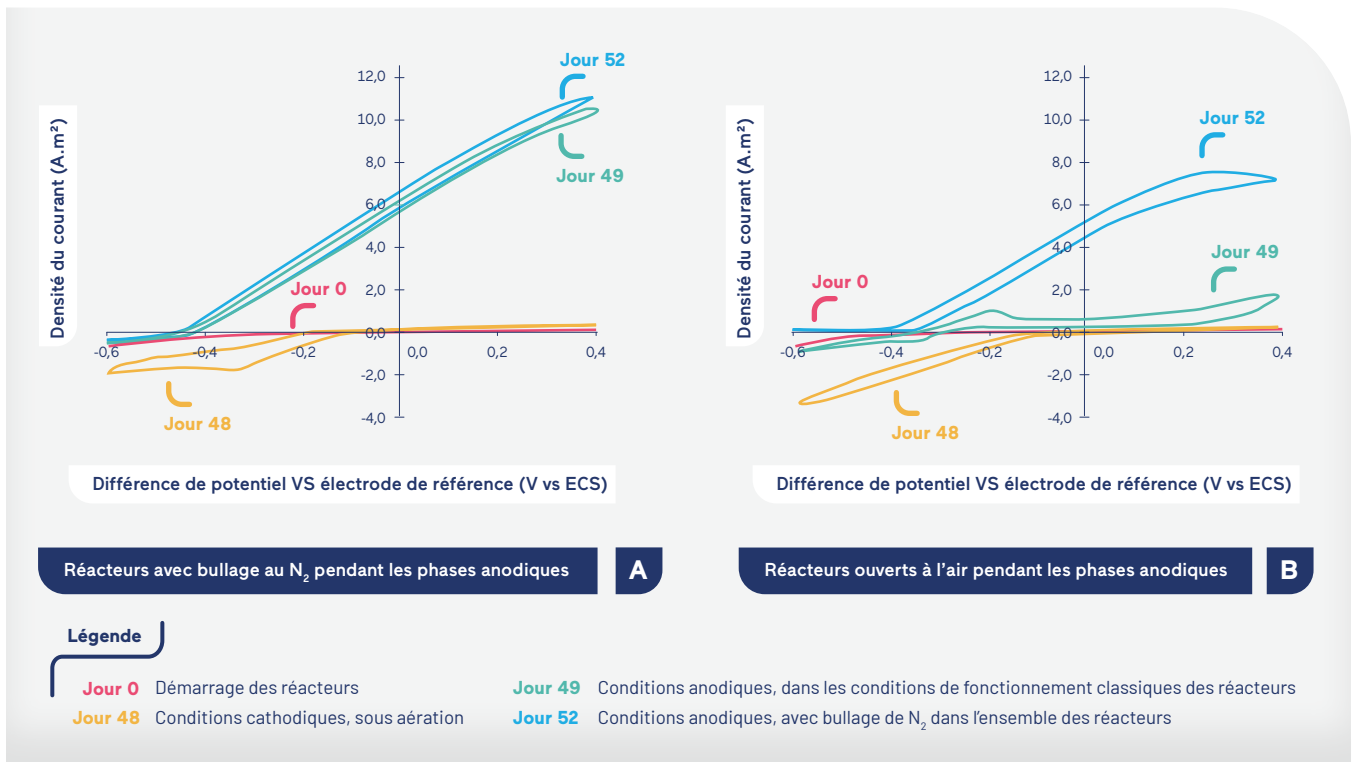


FIGURE 29

Voltammétries cycliques au cours du suivi



Cependant, les courants obtenus en phase cathodiques sont supérieurs pour les réacteurs ouverts à l'air, mettant en évidence que les biofilms développés possèdent des caractéristiques plus adaptées à un comportement cathodique pour ces électrodes. De plus, lorsque l'ensemble des réacteurs sont placés sous azote au jour 52, les densités de courant obtenues en fonctionnement anodique sont relativement homogènes, indiquant une performance équivalente, quel que soit le mode de génération des électrodes. Ces observations sont confirmées par les CV (FIGURE 29).

Ces travaux ont mis en évidence qu'il est possible de générer des électrodes permettant le transfert d'électron extracellulaire bidirectionnel dans les eaux domestiques réelles en réacteurs ouverts à l'air libre. De plus, ces électrodes répondent de façon efficace à des alternances de phases anodiques / cathodiques sur de courtes périodes. Ces résultats permettent d'envisager le développement d'électrodes avec des mises en œuvre simples à des échelles supérieures et constituent un apport significatif à la conception de tubas électromicrobiens pour le traitement des eaux usées réelles.

3. Gestion de l'apport en oxygène afin d'intensifier le traitement des eaux usées par un tuba électromicrobien

Un des axes de recherche pour l'optimisation du tuba électromicrobien réside dans les modes d'alimentation en air permettant d'envisager un fonctionnement long terme et un abattement efficace de la matière organique en limitant les apports en O₂. Cette étude a donc visé à optimiser l'opération du biotuba, dans une conception simple, en se basant sur l'étude de l'impact des conditions d'aération. Ces travaux, réalisés dans le cadre de la thèse de Morgane Hoareau (LGC), ont fait l'objet d'une publication scientifique (Hoareau *et al.*, 2021) dans la revue *Electrochimica Acta*.

Cette étude s'est basée sur la mise en œuvre, à l'échelle laboratoire, de réacteurs fonctionnant sous le principe du tuba électromicrobien, en les soumettant à différentes stratégies d'aération. L'objectif était de rechercher le mode d'apport en oxygène optimal afin de permettre l'extraction des électrons au niveau de la zone cathodique, tout en maintenant des conditions anoxiques le long du biotuba pour permettre l'oxydation de la matière organique. Deux stratégies, présentées ci-dessous, ont été testées.

Les deux systèmes expérimentaux sont constitués de cylindres en verre avec un fort rapport hauteur/diamètre, afin de permettre de stabiliser les conditions aérobies dans la zone supérieure et des conditions anaérobies dans la partie inférieure. Les électrodes utilisées étaient constituées de deux feuilles de feutre de carbone assemblées en croix à l'aide d'un fil de titane, et de hauteur de soit 26 soit 48 cm, selon les expérimentations. Ces réacteurs étaient remplis d'eaux usées réelles, additionnées de boues activées (inoculum). Une recirculation est mise en œuvre entre la surface et le fond des réacteurs (FIGURE 30A). Le fil de titane est utilisé pour connecter les électrodes au circuit électrique. Le potentiel en circuit ouvert (OCP) des électrodes est suivi en continu à l'aide d'un potentiostat (vs une électrode au calomel saturée - ECS). Un suivi de la concentration en DCO soluble, ainsi que de la concentration en oxygène à différentes hauteurs est réalisée au sein du réacteur. Des réacteurs de contrôle sont également utilisés, dans lesquels le même type de structure est immergé mais constituées d'un matériau non conducteur, afin de caractériser les performances spécifiques aux tubas électromicrobiens.

Deux stratégies d'aération ont été mises en œuvre. La première visait à générer un profil aérobie/anoxie le long du tuba par la réalisation d'une aération dans la zone supérieure du réacteur uniquement. La seconde consistait à réaliser une aération séquentielle en fond de réacteur afin d'utiliser les propriétés de l'électrode bidirectionnelle, présentée dans la partie 2. L'ensemble des expérimentations a montré une

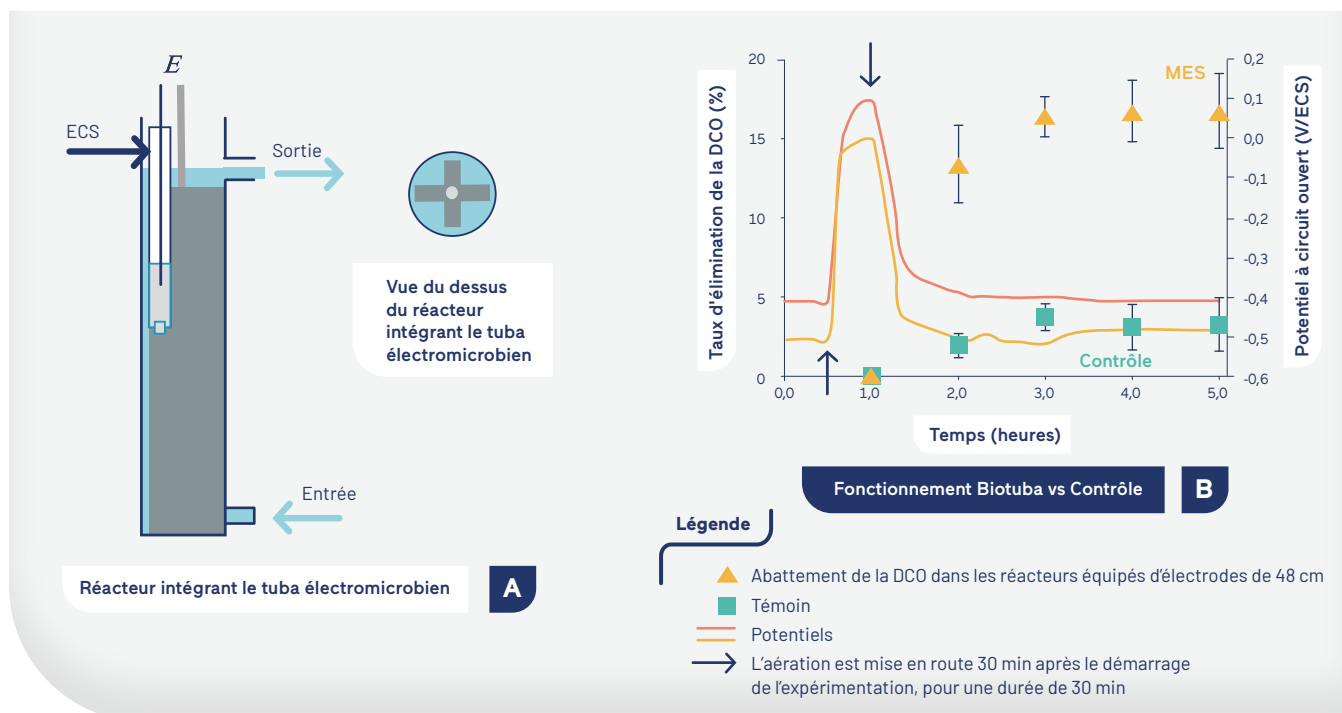
stabilité des bornes supérieures et inférieures des potentiels (OCP) mesurés sur plusieurs semaines, en maintenant des conditions opératoires stables.

L'analyse des séquences d'aération et de l'évolution des potentiels au cours des expérimentations menées sur les réacteurs équipés d'électrodes de 26 cm a permis de faire évoluer les conditions d'aération. La valeur du potentiel mesuré permettant d'identifier les périodes d'activité du tuba électromicrobien lors des phases non aérées (quantifiées à 30 min après l'arrêt de l'aération). Lors de ces périodes, le tuba électromicrobien continue à accepter et à accumuler des électrons issus de l'oxydation de la matière organique. L'augmentation de la capacitance des électrodes pourrait alors permettre de favoriser ces effets et ainsi réduire les périodes sur lesquelles l'apport en oxygène est nécessaire. La réalisation de ces mêmes expérimentations sur les réacteurs équipés d'électrodes de 48 cm a permis de quantifier un abattement de DCO 3,0 à 6,3 fois supérieur aux réacteurs témoins lors de cette phase d'activité qui suit la phase aérobie (FIGURE 30B). Ces comportements sont liés au temps requis par l'électrode pour atteindre son niveau maximal d'accumulation d'électrons provenant de l'oxydation de la matière organique.

L'ensemble de ces expérimentations a permis de définir les bases de conception et d'opération du procédé à l'échelle pilote (FIGURE 32), en démontrant sa capacité de fonctionnement en eaux usées réelles et en caractérisant son activité.

FIGURE 30

Potentiels et abattements de DCO au cours d'une expérimentation



4. Développement d'une électrode microbienne émergée pour l'optimisation de l'approvisionnement en oxygène de la cathode

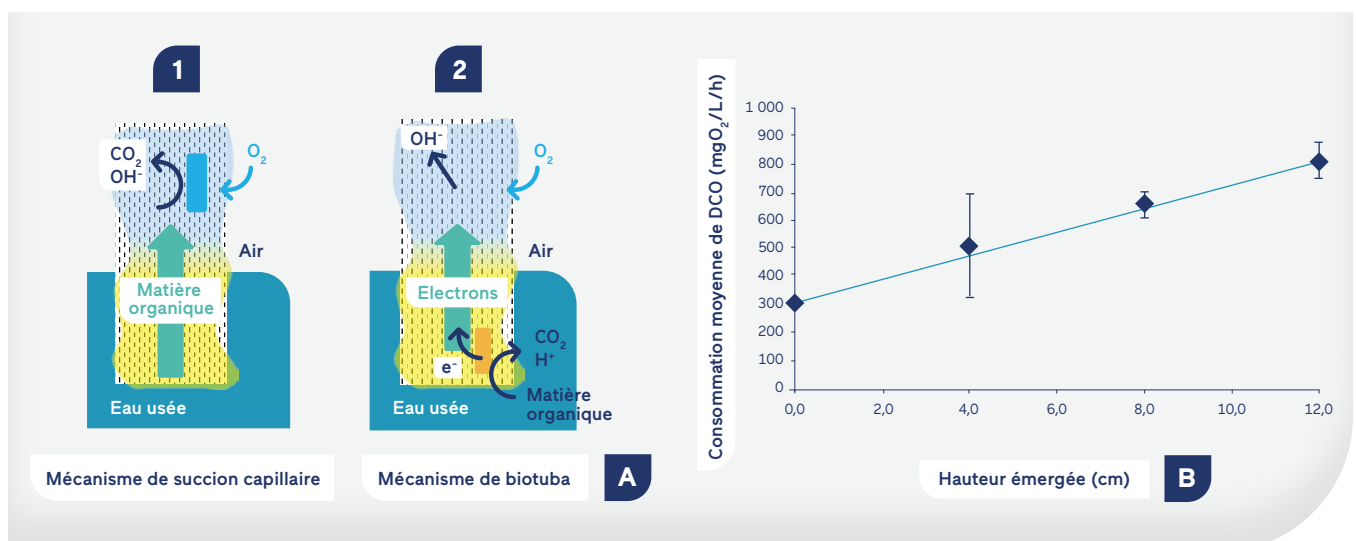
Le procédé de tuba électromicrobien vise à limiter la consommation énergétique des procédés de traitement des eaux résiduaires urbaines. Comme précisé précédemment, ce procédé nécessite de positionner un support conducteur le long d'un gradient d'oxydo-réduction afin de permettre l'oxydation de la matière organique sur une partie anodique (en zone anaérobie) et de réaliser la réduction de l'oxygène sur une partie cathodique (en zone aérobie, avec accès non limitant à l'oxygène). Cependant, cette configuration implique de disposer de suffisamment d'oxygène dans le procédé dans cette zone spécifique, le nombre de moles d'oxygène à réduire pour l'extraction des électrons sur la partie cathodique s'avérant équivalent à celui d'un procédé conventionnel. Aussi, l'objectif de réduction de la consommation énergétique via la limitation de l'aération forcée du procédé passe également par la définition de nouvelles voies d'approvisionnement en oxygène à la cathode. Dans cet objectif, l'électrode émergée a été développée dans le cadre de la thèse de Morgane Hoareau (2021). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication (Hoareau *et al.*, 2023) dans la revue *Chemical Engineering Journal*.

Cette électrode émergée fonde le concept d'arbre électromicrobien permettant d'envisager la réduction drastique des apports en oxygène via l'aération forcée et d'imaginer son application au procédé de biotuba. L'émersion partielle de l'électrode constitue une nouvelle stratégie d'accès à l'oxygène via deux mécanismes complémentaires (FIGURE 31A) : 1) un phénomène de succion capillaire (l'électrode ayant des propriétés 3D et une structure poreuse qui favorise ce phénomène, ici du feutre de carbone) permettant au substrat d'atteindre les zones émergées, entraînant sa dégradation et des micro-organismes aérobies et 2) une dégradation de la matière organique en zone anaérobie via le biofilm électroactif dans la partie immergée et le transport des électrons le long du matériaux conducteur jusqu'à la partie émergée pour la réduction de l'oxygène selon une catalyse microbienne ou abiotique.

La définition de ce concept s'est appuyée sur des expérimentations réalisées en laboratoire avec des réacteurs tubulaires verticaux, de 37 cm de haut et de 4,2 cm de diamètre (volume utile de 350 mL). Ces expérimentations ont été réalisées en eau usée synthétique inoculée avec 5 % (v/v) de lombricompost et supplémenté avec 20 mM d'acétate. Le mélange au sein du réacteur a été assuré par la recirculation du liquide (de la partie inférieure vers la partie supérieure) à l'aide d'une pompe péristaltique (débit de recirculation de 1,5 mL/min). Pour l'ensemble des expérimentations, les électrodes sont constituées de deux bandes de feutre de carbone

FIGURE 31

Mécanismes mis en œuvre dans le concept d'arbre électromicrobien (Hoareau *et al.*, 2023) (A)
Abatement de DCO en fonction de la hauteur émergée de l'électrode (B)



assemblées en croix de 4 cm de large et de 0,5 cm d'épaisseur. Trois hauteurs d'électrodes ont été testées (18, 22 et 26 cm). Deux témoins ont été réalisés en remplaçant les électrodes par des grilles de plastique non conductrices (pour une hauteur de 26 cm).

Le biofilm a été développé sur l'ensemble de la surface des électrodes sur une période de 7 jours en immergeant celles-ci totalement dans les réacteurs et en réalisant la recirculation du fluide en continu. Suite à cette période, une émergence partielle des électrodes est réalisée de 4, 8 et 12 cm pour les électrodes de 18, 22 et 26 cm respectivement, permettant ainsi de conserver une partie immergée de 14 cm pour l'ensemble des électrodes.

Les solutions de ces réacteurs ont par la suite été remplacées par des solutions fraîches supplémentées en acétate (ajustement de la concentration en DCO à 1280 mgO₂/L) et les boucles de recirculation ont été désaérées à l'azote pour favoriser les conditions anaérobies dans les volumes liquides. La concentration en DCO soluble (suite à la filtration des échantillons à 0,22 µm) de ces expérimentations en batch a été suivie sur une période de 19 h.

Après 2,5 h, l'abattement de DCO est de 33 % pour les réacteurs témoins (surface non conductrice), tandis qu'il atteint respectivement 52, 54 et 62 % pour les électrodes émergées

de 4, 8 et 12 cm. En fin d'expérimentation, cette concentration a peu évolué, hormis pour l'électrode émergée de 12 cm, avec un abattement total de 75 %. La représentation graphique de l'évolution de l'abattement de la DCO en fonction de la hauteur émergée (FIGURE 31B) lors de la première heure de suivi montre une relation linéaire illustrant l'impact positif de la surface émergée des électrodes sur les abattements observés.

Cet impact peut être dû à deux mécanismes comme indiqué précédemment : transfert de masse *via* succion capillaire et/ou transfert d'électrons *via* le biotuba. Cependant, les courants entre les parties anodiques et cathodiques de l'électrode ne peuvent être quantifiés du fait de l'utilisation d'un même matériau continu. L'effet de la hauteur émergée constatée sur des évolutions de pH mettent en évidence un mécanisme de tuba électromicrobien, potentiellement couplée à une dégradation aérobie de la matière organique dans la partie émergée de l'électrode. De plus, des analyses de diversité microbienne (non présentées ici) mettent en évidence la présence de plusieurs espèces électroactives dans la population globale des biofilms.

L'ensemble de ces résultats permettent d'envisager des applications en lien avec la conception de tubas électromicrobiens pour permettre de limiter les apports d'oxygène nécessaires à la dégradation de la matière organique.

FIGURE 32

Pilote expérimental opéré en biotuba alimenté en eau usée réelle





○ Conclusion

Le procédé de tuba électromicrobien constitue une technologie d'avenir permettant d'envisager l'abattement de la matière organique tout en limitant la consommation énergétique associée. Les travaux menés dans le cadre du projet ont permis à ce jour de définir les bases de conception du procédé. Les expérimentations en laboratoire ont abouti notamment à la conception d'électrodes capables de réaliser un transfert d'électron bidirectionnel adapté au tuba électromicrobien. De plus, le concept d'électrode émergée permet de lever la principale limitation liée aux besoins en oxygène au niveau de la partie cathodique du procédé, et ainsi d'espérer des gains énergétiques substantiels. Parallèlement, les travaux menés à l'échelle laboratoire ont permis d'identifier des voies de gestion du procédé. Premièrement, le potentiel en circuit ouvert du tuba électromicrobien apparaît comme un indicateur clé de son fonctionnement. Son suivi permet de quantifier les besoins en aération forcée et donc de contrôler son activité au cours du temps. Deuxièmement, un réacteur de Couette-Taylor électrochimique a été développé dans le but de caractériser l'impact de l'hydrodynamique sur l'activité et la composition des biofilms électroactifs. L'application de contraintes hydrodynamiques pour le contrôle des biofilms à la surface d'électrode constitue une perspective forte pour le maintien de l'activité long-terme du biotuba, mais également des procédés électromicrobiens sur le long-terme.

L'ensemble de ces résultats a été analysé et compilé par les acteurs du projet afin de concevoir un pilote de 350 L intégrant 7,7 m² d'électrodes et opéré en procédé de tuba électromicrobien. Ce pilote, installé dans la halle expérimentale de la Direction Innovation du SIAAP à Colombes (92) et alimenté en eau usée réelle (issue de l'usine de Seine centre) sera opéré sur une période d'un an. Les résultats attendus permettront de définir et préciser les éléments de conception et de pilotage du procédé, ainsi que son comportement sur le long terme, en conditions représentatives.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre du projet ANR BIOTUBA (ANR17-CE06-0015).



- ERABLE B., ETCHEVERRY L., BERGEL A. (2011). From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES): maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater, *Biofouling*, 27 (3), pp. 319-326.
- HOAREAU M., ETCHEVERRY L., ERABLE B., BERGEL A. (2021). Oxygen supply management to intensify wastewater treatment by a microbial electrochemical snorkel, *Electrochimica Acta*, 394, art. no. 139103.
- HOAREAU M., ERABLE B., BERGEL A. (2021). Oxygen-reducing bidirectional microbial electrodes: A mini-review, *Electrochemistry Communications*, 123, art. no. 106930.
- HOAREAU M., ERABLE B., BERGEL A. (2019). Microbial electrochemical snorkels (MESs): A budding technology for multiple applications. A mini review, *Electrochemistry Communications*, 104, art. no. 106473.

- ➔ BOUCHON F., BERGEL A., FILALI A., BOUCHEZ T., FAYOLLE Y. (2023). First electrochemical Couette-Taylor reactor for studying the influence of transport phenomena on electrochemical kinetics, *Chemical Engineering Science*, 281, art. no. 119103.
- ➔ HOAREAU M., ETCHEVERRY L., CHAPLEUR O., BUREAU C., MIDOUX C., ERABLE B., BERGEL A. (2023). The electrochemical microbial tree: A new concept for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 454, art. no. 140295.
- ➔ HOAREAU M., ERABLE B., CHAPLEUR O., BUREAU C., MIDOUX C., GOUBET A., BERGEL A. (2021). Oxygen-reducing bidirectional microbial electrodes designed in real domestic wastewater, *Bioresource Technology*, 326, art. no. 124663.

Liste des figures

- **236** — **FIGURE 1** : Schéma simplifié des usines d'épuration de Viikinmäki (A) et de Seine aval (B)
- **239** — **FIGURE 2** : Box plot des analyses de Viikinmäki et de Seine aval montrant les concentrations en fer total (A) et (B), ferreux total (C) et (D) et sulfate soluble (E) et (F) de tous les sites d'échantillonnage
- **240** — **FIGURE 3** : Bilan massique pour VIK utilisant la moyenne des 10 semaines d'échantillonnage
- **242** — **FIGURE 4** : Valeurs moyennes des compositions des boues de chaque point de prélèvement de Viikinmäki (A) et Seine aval (B)
- **247** — **FIGURE 5** : Évolution des charges en ammonium (A) et des débits en entrée de l'usine d'épuration (B) pour la situation de référence et le scénario 1
- **249** — **FIGURE 6** : Pourcentage de réduction des charges et consommables en usine d'épuration en fonction du taux de collecte d'urine à l'échelle du bassin versant
- **249** — **FIGURE 7** : Charge azotée sur l'usine MAV pour le scénario de référence (sans référence) et pour les scénarios de séparation à la source des urines 2 (urinoirs pour hommes) et 3 (toutes les toilettes) au travail et les pourcentages de réduction de la charge azotée correspondants
- **250** — **FIGURE 8** : Débit d'aération quotidien nécessaire aux biofiltres pour réaliser la nitrification (A) et dosage quotidien de méthanol nécessaire pour réaliser la post-dénitrification (B) pour le scénario de référence et les trois scénarios de rétention d'urine
- **251** — **FIGURE 9** : Comparaison des émissions de gaz à effet de serre pour les trois différentes technologies de traitement (procédé VUNA, cellule d'électrolyse microbienne (CEM) et chimisorption transmembranaire (TMCS), pour le scénario 3
- **258** — **FIGURE 10** : Schéma de principe d'un réacteur électrochimique pour l'oxydation de l'urée et la production d'hydrogène couplé à une collecte sélective des urines, stockage de l'hydrogène et utilisation dans une pile à combustible
- **260** — **FIGURE 11** : Schéma de principe d'une cellule d'analyse électrochimique
- **261** — **FIGURE 12** : Voltampérométries enregistrées à une électrode de Nickel disque plan de 2 mm de diamètre
- **264** — **FIGURE 13** : Résultats d'une électrolyse avec une anode en nickel. Evolution temporelle de la concentration d'urée au cours de l'électrolyse ainsi que des composés intermédiaires (A). Bilans matières obtenus respectivement sur les éléments azote et carbone (B) et (C)
- **270** — **FIGURE 14** : Photo et schéma de principe de l'alimentation en batch du pilote et mesures associées [pH, Oxygène dissous (DO), Nitrites et nitrates (NOx), Potentiel redox (ORP)]
- **271** — **FIGURE 15** : Vitesse spécifique de nitrification au cours des tests sur différents centrats de digestion

- **272** ——— **FIGURE 16** : Pourcentage d'inhibition de la nitritation (AOB) et nitrification (NOB) en fonction de la dose de polymère (données expérimentales et modèles)
- **273** ——— **FIGURE 17** : Évolution des concentrations en NH_4^+ (A) et NO_3^- (B) au cours du temps pour différentes doses de polymères (données expérimentales et modèle)
- **281** ——— **FIGURE 18** : Photos de l'extérieur et de l'intérieur de l'unité expérimentale de gazéification hydrothermale (Konti-C) développée à PSI
- **282** ——— **FIGURE 19** : Schéma de l'installation Konti-C
- **283** ——— **FIGURE 20** : Composition du biogaz produit après la gazéification hydrothermale catalytique des quatre boues testées en réacteur discontinu (A), et teneur en matières organiques volatiles et en carbone total des boues testées (B)
- **284** ——— **FIGURE 21** : Taux de conversion de l'énergie chimique des boues en biogaz lors des tests de gazéification hydrothermale catalytique des quatre boues testées en réacteur discontinu
- **284** ——— **FIGURE 22** : Évolution du volume de biogaz produit (A) et de sa composition (B) en fonction du temps au cours des trois tests de gazéification hydrothermale en réacteur continu du digestat de déchets organiques ménagers
- **286** ——— **FIGURE 23** : Estimation des taux de récupération et bilans massiques totaux, du carbone, de l'azote, des cendres (minéraux) et de l'énergie chimique attendus pour des boues d'usine d'épuration
- **287** ——— **FIGURE 24** : Diagramme de type Sankey des estimations des principaux flux massiques, respectivement de carbone, d'azote et de cendres. Les pourcentages exprimés se réfèrent au flux entrant.
- **291** ——— **FIGURE 25** : Principe de la technologie BIOTUBA
- **293** ——— **FIGURE 26** Réacteur de Couette-Taylor électrochimique (eRCT)(A) et schéma de principe lors des expérimentations biotiques (B)
- **294** ——— **FIGURE 27** : Évolution de la densité de courant en fonction du temps sur les 3 mois de suivi du réacteur de Couette-Taylor alimenté en eau usée réelle
- **295** ——— **FIGURE 28** : Densités de courant en fonction du temps pour l'ensemble de la durée des expérimentations (sous polarisation constante à -100 mV/ECS)
- **296** ——— **FIGURE 29** : Voltammétries cycliques au cours du suivi
- **297** ——— **FIGURE 30** : Potentiels et abattements de DCO au cours d'une expérimentation
- **298** ——— **FIGURE 31** : Mécanismes mis en œuvre dans le concept d'arbre électromicrobien (Hoareau et al., 2023)(A) Abattement de DCO en fonction de la hauteur émergée de l'électrode (B)
- **299** ——— **FIGURE 32** : Pilote expérimental opéré en biotuba alimenté en eau usée réelle



Liste des tableaux

- **241** — **TABLEAU 1** : Matrice de corrélation entre les séries résiduelles
- **246** — **TABLEAU 2** : Description détaillée des trois scénarios simulés pour la séparation à la source des urines
- **248** — **TABLEAU 3** : Synthèse, pour chaque scénario, des débits journaliers et des flux arrivant à l'usine d'épuration et des volumes d'urine collectés
- **250** — **TABLEAU 4** : Réduction globale simulée du débit d'aération et de la consommation de méthanol dans les biofiltres pour la nitrification et la dénitrification, pour les trois différents scénarios de séparation à la source des urines par rapport au scénario de référence (sans USS)
- **259** — **TABLEAU 5** : Calcul des potentiels standards thermodynamiques en milieu alcalin (pH = 14)
- **261** — **TABLEAU 6** : Composition de l'urine synthétique
- **262** — **TABLEAU 7** : Rendements faradiques des électrolyses
- **280** — **TABLEAU 8** : Origine et propriétés des intrants utilisés dans les tests de criblage en réacteur discontinu
- **285** — **TABLEAU 9** : Composition chimique des échantillons d'effluent minéral et d'eau de procédé obtenus par GHTc de digestat de déchets organiques ménagers suisses
- **286** — **TABLEAU 10** : Tableau de composition du biogaz produit durant la gazéification du digestat de déchets organiques ménagers. Une composition similaire de gaz est attendue lors des tests planifiés avec des boues épaissies et déshydratées provenant du SIAAP.





CONCLUSION



1. Les enseignements de la phase II du programme

Mocopée est l'un des programmes de recherche structurants de la programmation scientifique **inneauvation**. Celle-ci vise à promouvoir collectivement une innovation publique dans le domaine de l'assainissement et à faire de l'innovation une réalité industrielle. Cet ouvrage illustre la diversité des actions menées par l'ensemble des acteurs du programme Mocopée, rendue possible par la complémentarité et la pluralité de la trentaine de partenaires impliqués.

Les travaux présentés dans le cadre de cet ouvrage s'inscrivent dans les trois lignes directrices de la programmation scientifique **inneauvation**, au service des grands enjeux des systèmes d'assainissement. Premièrement, les travaux effectués au sein du programme ont permis de réaliser des avancées significatives concernant la métrologie associée aux eaux et aux sous-produits au sein des usines de traitement. Les travaux portant sur l'application des méthodes basées sur la spectroscopie de fluorescence pour le suivi en ligne et à haute fréquence des matrices ont démontré la pertinence et la fiabilité de ces solutions métrologiques pour la mesure en ligne de la DCO et de la DBO5 dans la fraction

soluble des eaux, ainsi que le potentiel méthanogène des boues d'épuration, à des pas de temps fortement réduits par rapport aux mesures classiques de ces paramètres. Ces résultats ont permis de démontrer la robustesse et la fiabilité de ces méthodes, ouvrant ainsi la voie au transfert de la solution innovante vers la sphère opérationnelle. La sonde Fluocopée® a notamment fait l'objet d'un dépôt de brevet européen, suivi de son pré-déploiement sur le terrain, illustrant parfaitement la volonté du programme de recherche Mocopée de réaliser une recherche résolument tournée vers l'opérationnel. De plus, cette démarche a permis de poser les bases de la stratégie de valorisation des résultats innovants *via* le déploiement industriel.

En parallèle des développements relatifs aux méthodes spectroscopiques, les travaux menés ont permis de démontrer le potentiel des techniques de biologie moléculaire pour la caractérisation et l'analyse de l'évolution des populations microbiennes au sein des procédés et des matrices les traversant. En lien avec le contexte de crise sanitaire liée au SARS-CoV-2, ces outils ont notamment permis d'analyser la

présence, la persistance et l'élimination du virus au sein des différentes matrices traversant les filières de traitement des eaux et des boues, en réponse aux enjeux sanitaires soulevés par la pandémie.

Finalement, les travaux concernant la caractérisation des espèces intermédiaires, initiés en phase I du programme, ont été poursuivis. Ces travaux ont permis d'aboutir notamment à la conception d'un prototype industriel de mesure des émissions de N_2O par les procédés de traitement biologique de l'azote, un paramètre essentiel dans la caractérisation de l'empreinte environnementale des usines de traitement.

En lien avec le développement de ces solutions métrologiques permettant de générer de nouvelles données en ligne et à haute fréquence, le besoin de solutions numériques pour l'évaluation et la réconciliation de ces flux de données est plus que jamais d'actualité et de nombreux travaux en réponse à celui-ci ont été réalisés dans le cadre de la phase II du programme. L'apport de données plus diverses et potentiellement à haute fréquence permet de renforcer le développement des solutions numériques basées sur l'utilisation de ces données pour la calibration et la validation des modèles. Le développement de modèles phénoménologiques a été poursuivi en parallèle de l'introduction de nouvelles techniques innovantes de modélisation avec apprentissage automatique, notamment *via* une première hybridation entre approches phénoménologiques et statistiques, appliquée à la filière de biofiltration de l'usine Seine aval. Ces premiers travaux permettent d'envisager des modèles plus adaptables et robustes en vue de pré-déploiements à l'échelle industrielle.

La phase II du programme a été également marquée par le développement d'un nouvel axe portant sur l'intégrité des systèmes de transport et de traitement, dans le but de préserver les installations. Les travaux se sont focalisés à la fois sur les matériaux cimentaires, les métaux et les membranes d'ultrafiltration, et ont permis de grandes avancées méthodologiques pour la caractérisation des cinétiques de vieillissement à l'échelle industrielle, mais également la mise en place de protocoles de vieillissement accéléré au laboratoire et/ou en conditions représentatives. L'application de ces méthodes est nécessaire afin de permettre d'anticiper ces vieillissements mais également de fournir des recommandations d'exploitation visant à limiter ces derniers et/ou à sélectionner les matériaux adaptés aux différentes applications pour renforcer la résilience des ouvrages.

Enfin, le programme a continué à contribuer fortement aux réflexions portant sur le futur des usines d'épuration dans la ville de demain. Tout d'abord, la valorisation des ressources des eaux usées a été abordée par l'évaluation de la récupération potentielle du phosphore sous forme de vivianite sur des usines de très grande échelle en contexte urbain dense, en parallèle de l'optimisation de la valorisation énergétique des boues. Les scénarios de séparation à la source ont été évalués, notamment leur impact en termes d'empreinte environnementale sur les usines d'épuration en zones urbaines. Le développement de procédés de rupture a été exploré par le biais d'actions portant sur les procédés émergents basés sur les procédés électrochimiques couplés ou non à une catalyse microbienne.

A travers ces différents axes, la richesse de ces avancées démontre la pertinence d'une recherche publique, collective et pluridisciplinaire menée par l'ensemble des acteurs du programme. De plus, la volonté collective de faire de l'innovation une réalité industrielle permet de se tourner vers le futur et de créer un continuum entre la production de résultats de recherche permettant de définir de nouvelles innovations et le transfert progressif de ces résultats vers la sphère opérationnelle.

2. Cap sur la phase III : entre continuité et nouveaux axes de recherche

Les actions de recherche menées dans la phase II du programme Mocopée ont permis de consolider son consortium, de s'inscrire dans la programmation **in**novation et de conforter la structuration du programme en quatre axes en réponse aux grands enjeux des systèmes d'assainissement d'aujourd'hui mais également de demain. Aussi, le programme de recherche Mocopée entre dans sa troisième phase (2023-2027) en s'inscrivant dans la continuité de la phase II. Les quatre axes structurants sont reconduits et deux nouveaux axes transverses font leur apparition.

2.1. Promouvoir l'opérationnalité des outils et des méthodes métrologiques

La phase II du programme a permis de poser les premiers jalons du transfert des solutions métrologiques vers la sphère opérationnelle, comme illustré par la sonde Fluocopée® ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet européen et de premiers pré-déploiements sur le terrain.

La promotion de l'opérationnalité des outils et méthodes issus des actions de recherche doit être poursuivie et renforcée. Aussi, un effort particulier doit être accompli pour la traduction des résultats de recherche en avancées opérationnelles, soit en proposant des protocoles expérimentaux pour faire évoluer les plateformes techniques d'expertise ou les modalités de suivi et d'optimisation des filières de traitement des eaux usées, soit en proposant des préconisations techniques et scientifiques pour la définition de cahier des charges des solutions métrologiques identifiées pour une application opérationnelle.

Pour la phase III du programme, trois voies principales initiées lors de la précédente phase sont avancées pour l'**AXE 1** : 1) poursuivre le travail sur le potentiel des méthodes spectroscopiques pour la caractérisation *in situ* et en continu de la matière organique contenue dans les eaux et les boues d'épuration, 2) consolider ou innover dans la mesure des espèces gazeuses à effet de serre dans un objectif de limitation de l'empreinte carbone des filières de traitement des eaux et boues et 3) aborder les approches intégratives de la qualité des effluents, qu'elles soient biologiques, principalement à travers la biosurveillance, ou chimiques à travers des screenings ciblés ou non ciblés. D'autres thématiques sont encore à construire ou à explorer. Être capable de mesurer de manière robuste et simple certains polluants émergents ou d'intérêt en assainissement, tels que le suivi en ligne des micro et macro-plastiques dans les effluents urbains ou le moussage, problématique en usine d'épuration, font partie des enjeux à venir au sein de cet axe.

2.2. Vers une qualification en ligne des données et une hybridation des modèles

Au cours de la phase II du programme, les travaux réalisés au sein de l'**AXE 2** ont permis des progrès sur deux aspects majeurs. D'une part, le programme a éprouvé l'enjeu du transfert des solutions numériques vers une réalité industrielle au travers des notions de couplage entre les modèles aux différentes échelles. D'autre part, il a permis d'amorcer le transfert opérationnel de ces outils auprès des exploitants grâce à l'élaboration d'une interface adaptée. Des techniques innovantes de modélisation avec apprentissage automatique ont également été développées pour des applications à l'environnement et plus particulièrement à l'assainissement. En particulier, Mocopée a permis le développement d'une première hybridation entre des modèles phénoménologiques et statistiques de la filière de biofiltration de l'usine Seine aval.

En phase III, le programme s'attachera naturellement à continuer à investir ces nouvelles technologies au travers d'hybridations des modèles plus poussées, mais également dans le développement de l'apprentissage automatique pour certaines applications plus spécifiques où la compréhension fine des mécanismes n'est pas encore établie, ni la performance des approches statistiques démontrée. Il devra accélérer sur la mise à disposition d'outils d'aide à l'optimisation de l'exploitation avec des solutions numériques, modèles ou automatismes, performants, robustes et adaptés à l'environnement industriel. Notamment, les travaux doivent se poursuivre sur la qualification des données non seulement automatique, mais également en temps réel et en ligne. Les interfaces utilisateurs devront être conçues pour chaque outil mais également pour un environnement plus vaste, permettant le partage de l'information et d'indicateurs pour une prise de décision éclairée à l'échelle des usines et du système d'assainissement. Cette phase permettra l'avènement d'un jumeau numérique capable d'une visualisation de l'information à grande échelle et en temps réel mais surtout d'une optimisation du système, de ses performances et de ses stratégies d'exploitation, *via* la modélisation de ses impacts économiques et environnementaux.

2.3. Développer des méthodes expérimentales robustes et reproductibles pour l'évaluation du vieillissement des ouvrages

L'**AXE 3** de la phase II du programme a permis des avancées scientifiques et technologiques sur trois volets importants : 1) la caractérisation des cinétiques de vieillissement des différents matériaux à l'échelle industrielle, 2) la mise au point de protocoles de vieillissement accéléré en laboratoire et l'identification des limites de ces protocoles par rapport au vieillissement observé sur les différents matériaux au sein des installations industrielles et, enfin, 3) l'identification d'indicateurs de suivi des installations afin d'aider les exploitants à définir des stratégies de remplacement.

Dans le cadre de la phase III, les travaux de recherche se poursuivent dans la continuité des études précédentes, avec pour objectif principal le développement de méthodes de vieillissement accéléré comparables au vieillissement réel obtenu sur site industriel, tout en minimisant les éventuelles complexités de mise en œuvre. En ce qui concerne spécifiquement les matériaux cimentaires, les recherches seront orientées vers la compréhension des cinétiques de dégradation des différentes formulations exposées aux procédés de traitement biologique de l'azote. Des matériaux innovants

seront intégrés tels que les ciments sulfo-alumineux, alcali-activés ou des géopolymères. Ce travail abordera donc cette autre problématique non traitée en phase II, où l'accent était principalement mis sur la dégradation dans les réseaux d'assainissement sous l'action du H_2S .

L'objectif des actions de recherche au sein de l'axe 3 est d'établir, pour chaque famille de matériaux, une méthode expérimentale suffisamment robuste pour obtenir des résultats reproductibles, conformes aux normes françaises et européennes. Une fois validées, ces méthodes pourront servir de base de test pour évaluer les performances des différents matériaux et guider les choix d'exploitation lors de la réhabilitation ou du renouvellement des ouvrages. Enfin, les aspects liés à l'évolution de la productivité, de la demande énergétique et de la consommation des réactifs seront également abordés afin d'estimer les possibles impacts environnementaux et de performance d'exploitation.

2.4. Approfondir les potentialités des nouvelles voies de valorisation des ressources de l'eau

Au sein de l'**AXE 4**, les recherches concernant la récupération potentielle du phosphore sous forme de vivianite ont permis de connaître le potentiel de cette voie de valorisation sur des usines de grande échelle comme Seine aval en région parisienne ou Viikinmäki à Helsinki (Finlande). L'objectif recherché dans la phase III du programme sera de proposer un outil numérique pour mieux contrôler cette précipitation et trouver les modalités optimales de précipitation et de récupération.

Dans la ligne des actions menées dans le programme Méthacopée, les travaux se poursuivront pour améliorer la valorisation énergétique des boues. Il s'agit tout d'abord de maîtriser la méthanisation en voie sèche par une approche originale de perméamétrie. Le programme mise également sur l'étude de nouveaux essais de gazéification hydrothermale des boues. Enfin, des progrès dans la méthanation du syngas sont attendus, en visant une meilleure connaissance des cinétiques microbiennes et de l'influence de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

La phase III du programme permettra également de trouver des solutions alternatives moins énergivores pour traiter l'azote des jus de digestion, avec un effort mis sur l'électro-oxydation et la photo-électro-oxydation de l'urée. Les enjeux seront toujours de comparer les matériaux des électrodes et leur comportement dans ces matrices complexes pour faire émerger une preuve de faisabilité.

Concernant les recherches sur les « tubas » microbiens, une alternative en rupture totale pour l'aération des systèmes biologiques, les travaux sont arrivés à un moment-clé. En effet, le premier pilote de taille semi-industrielle réalisé, permet maintenant d'envisager des stratégies opératoires optimales en conditions représentatives pour le développement des biofilms électro-microbiens, conduisant ainsi aux premières bases de dimensionnement du procédé.

Enfin, pour maintenir une évaluation holistique et globalement intégrée des technologies étudiées, le programme maintiendra une action de recherche sur l'analyse de cycle de vie comparative et prospective.

2.5. Deux nouveaux axes transverses

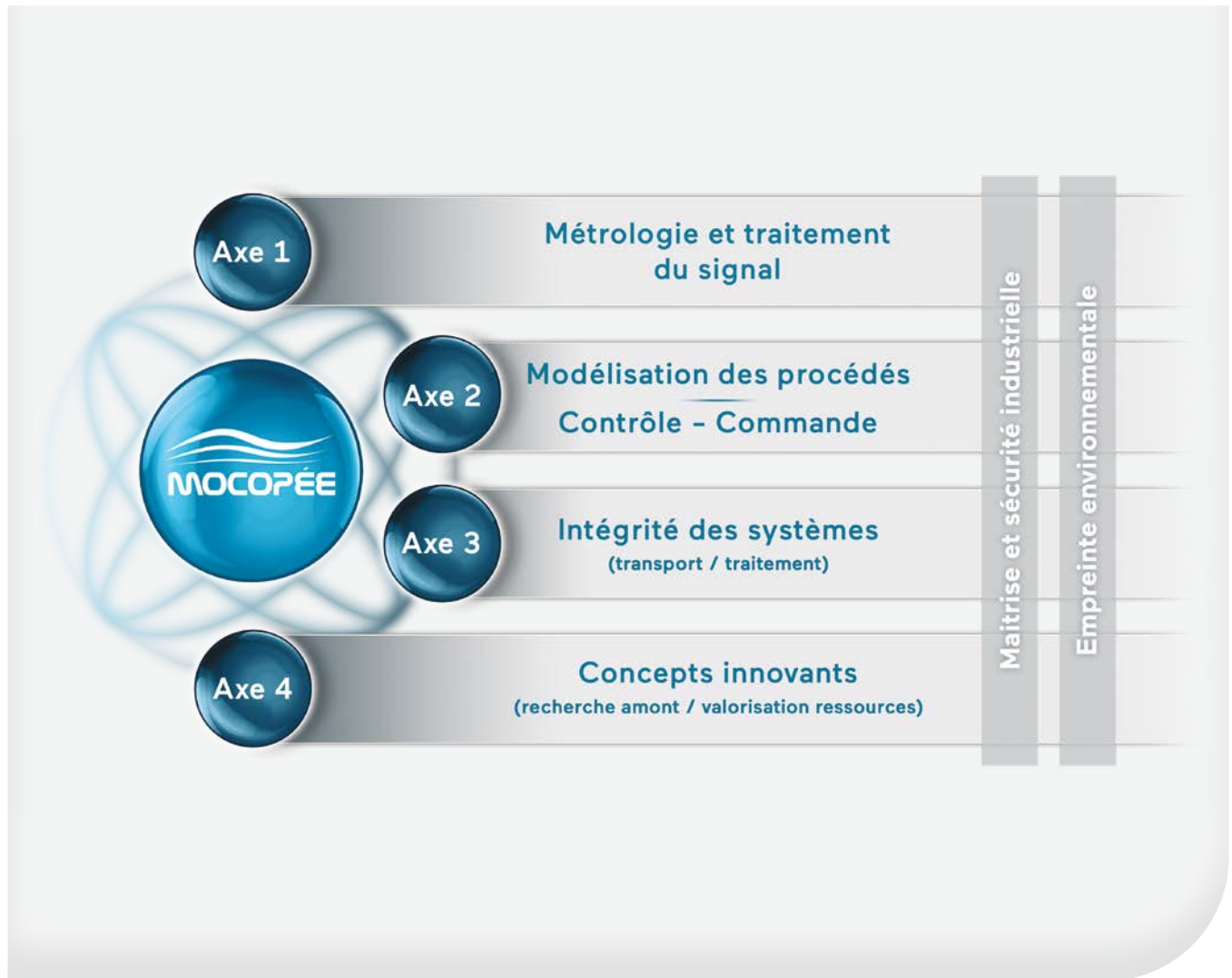
Pour cette phase III, Mocopée s'enrichit de deux nouveaux axes transverses irriguant les quatre axes historiques.

Le premier axe transversal concerne l'empreinte environnementale. Lors de la phase II, cette question a été initiée au sein du programme, notamment sur le sujet des solutions technologiques pour la désinfection des rejets d'usine par l'acide performique. Aussi, dans un objectif global de réduction de l'empreinte environnementale et énergétique des systèmes d'assainissement, visant l'atténuation du changement climatique et la recherche de la sobriété, le Comité de Pilotage et de Coordination (CPC) du programme de recherche a souhaité faire de ce sujet un axe transversal à part entière. L'un des principaux objectifs sera d'évaluer l'empreinte environnementale induite par les solutions innovantes qui pourront émerger des différentes recherches menées au sein des axes du programme, afin de maintenir une évaluation holistique et globalement intégrée des solutions innovantes étudiées.

L'accroissement des exigences sur la qualité des eaux rendues au milieu récepteur (DERU, DCE, Baignade, etc.) amène à intensifier l'exploitation des usines d'assainissement, voire à introduire de nouveaux procédés visant à adapter la gestion des entrants chimiques au sein des usines. Aussi, en réponse à ces contraintes industrielles, un second axe transversal, fait son apparition avec la phase III du programme. Il se focalisera sur la maîtrise et la sécurité industrielle, non traitée jusqu'alors, et visera notamment à renforcer l'évaluation du risque chimique au sein des usines de traitement des eaux usées. Cet axe s'intègre de façon transversale au programme car il s'appuie sur l'ensemble des axes et développe des actions en réponse aux solutions innovantes proposées.

FIGURE 1

Maîtrise et sécurité industrielle et empreinte environnementale, deux nouveaux axes transverses pour le programme Mocopée



3. La dimension industrielle au cœur de la phase III

Le programme Mocopée s'inscrit au cœur de la démarche **inneauvation** dont l'ambition est de faire de l'innovation une réalité industrielle, en transformant le résultat scientifique en solution opérationnelle. Pour assurer l'éclosion et le transfert à l'opérationnel, le SIAAP a mis en place un processus multi-acteurs dédié à la construction, à la validation opérationnelle et au déploiement industriel des solutions innovantes. Ce processus doit permettre de catalyser l'innovation incrémentale dans le domaine de l'assainissement.

3.1. Intégrer dès l'amont des objectifs opérationnels et expérimenter sur le terrain

Dès la rédaction du programme de recherche, les porteurs d'actions sont invités à identifier et décrire les livrables opérationnels attendus. Il s'agit d'identifier clairement les retombées opérationnelles attendues dès le lancement de l'action. Ce travail amont suppose une interaction forte entre le scientifique et l'expert technique opérationnel.

L'objectif est ensuite de favoriser le déploiement des recherches au plus près du terrain ; les filières industrielles accueillant les expérimentations et campagnes de mesures. Des zones **inneauvation** ont également été créées.

FIGURE 2

Zone **inneauvation** au niveau de la biofiltration visant à acquérir des données sur les conditions de production de N_2O (A) (Axe 2 - Chapitre 3) et zone **inneauvation** visant à tester un protocole de vieillissement accéléré des membranes (B) (Axe 3 - Chapitre 1)



Véritables sas d'expérimentations pérennes au cœur des usines du SIAAP, elles permettent d'acquérir des données, de tester des méthodes et des innovations, avec des matrices réelles, dans les conditions d'exploitation du quotidien. Deux zones **inneauvation** ont déjà vu le jour sur l'usine Seine aval. La dimension industrielle donnée au programme de recherche présente deux principaux avantages. D'une part, les résultats et conclusions obtenus à l'échelle industrielle ou semi-industrielle sont facilement transposables à l'échelle 1, leur conférant une haute valeur opérationnelle.

D'autre part, le déploiement de la recherche sur les sites est propice aux interactions entre les sphères scientifiques et opérationnelles. **Ainsi, le scientifique appréhende mieux la complexité et les spécificités du monde industriel et l'acteur opérationnel bénéficie d'une ouverture sur le monde de la recherche, avec ses méthodes et ses pratiques propres.** Il s'agit d'un véritable levier de progrès pour les deux parties prenantes, et d'une première étape dans le processus de transfert opérationnel du résultat scientifique.

3.2. Un processus de déploiement s'appuyant sur des ressources identifiées

Pour se mettre en capacité de déployer à grande échelle et à long terme des outils innovants issus de la programmation innovante, un processus interne au SIAAP est mis en œuvre.

Étape 1. Analyse opérationnelle de la programmation scientifique. Chaque année, les actions du programme Mocopée sont systématiquement analysées. Cette première phase vise à recenser les différentes solutions innovantes développées puis à évaluer précisément leur maturité scientifique et technique, la complexité et le coût de mise en œuvre de la solution sur un site opérationnel. L'objectif est de sélectionner des solutions suffisamment matures pour être pré-déployées en environnement industriel.

Étape 2. Pré-déploiement de la solution innovante. La seconde phase de pré-déploiement en environnement industriel a alors deux objectifs. Elle permet de tester la solution *in situ* et de valider son utilisation via des essais techniques. Cette phase est pilotée par la Mission Mutations Technologiques (MMT) en lien avec la Direction Innovation du SIAAP. La MMT est implantée sur les sites opérationnels à travers un réseau de référents. Relais locaux du programme de recherche, ils sont le maillon technique essentiel pour garantir l'opérationnalité du programme. Cette étape permet également d'évaluer en parallèle le cadre juridico-administratif comme, par exemple, les questions de protection intellectuelle ou encore les compétences ou formations nécessaires à l'utilisation d'une solution innovante pour anticiper au mieux sa mise en œuvre pour les futurs utilisateurs.

Étape 3. Déploiement industriel. Sur la base des retours d'expériences techniques et juridico-administratifs, un arbitrage est réalisé. Les solutions jugées pertinentes pourront alors être déployées sur l'ensemble des sites industriels.

REMERCIEMENTS

Le Bureau Mocopée remercie tous les partenaires scientifiques, industriels et associatifs ayant œuvré à la réussite de la phase II.

Le Comité éditorial remercie l'ensemble des auteurs des chapitres techniques pour leur participation à la rédaction de cet ouvrage.





Depuis 2014, le programme Mocopée* se veut être un espace d'échange pérenne entre scientifiques et acteurs opérationnels du domaine de l'assainissement. Il s'inscrit au cœur de la programmation scientifique **inneauvation** qui vise à promouvoir collectivement une innovation publique dans le domaine de l'assainissement. Catalyseur d'innovation, Mocopée ambitionne de répondre aux problématiques du présent et de préparer les enjeux de demain. Cet ouvrage illustre la diversité et l'excellence scientifique des actions menées pendant la phase II (2018-2022), rendues possibles par la complémentarité et la pluralité de la trentaine de partenaires impliqués. Avec la volonté de porter une recherche résolument tournée vers l'opérationnel pour transformer le résultat scientifique en solution industrielle.

**Modélisation, Contrôle et Optimisation des Procédés d'Épuration des Eaux*

Le Bureau du programme Mocopée

Sabrina GUERIN-RECHDAOUI – SIAAP

Vincent ROCHER – SIAAP

Yannick FAYOLLE – INRAE

André PAUSS – UTC

