

Partenariat 2011 – Domaine Ecotechnologies et pollutions
Action 28 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) »



Calage et validation d'un modèle dynamique sur le procédé boues activées

ARMISTIQ – Action C

Rapport d'étape

*Maxime Pomies, Marina Coquery et Jean-Marc Choubert
(Irstea / Cemagref), centre de Lyon*

Décembre 2011

Avec les partenaires :
*H. Budzinski (LPTC, Université Bordeaux 1),
M. Esperanza, N. Noyon (CIRSEE, Suez Environnement)*



Contexte de programmation et de réalisation

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action 28 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) », domaine Ecotechnologies et pollutions.

Ce document est le Livrable C2 : Calage et validation d'un modèle dynamique pour le procédé boues activées. Ce rapport présente l'état d'avancement de l'action C du projet ARMISTIQ (année 2 du projet) sur la mise au point d'un outil de modélisation du comportement des micropolluants dans le procédé à boues activées.

Le projet ARMISTIQ implique Irstea (Cemagref) Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), et l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

*Maxime Pomies, doctorant, maxime.pomies@irstea.fr
Irstea (Cemagref), centre de Lyon*

*Marina Coquery (coordination du projet), Directrice de recherche, marina.coquery@irstea.fr
Irstea (Cemagref), centre de Lyon*

*Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, jean-marc.choubert@irstea.fr
Irstea (Cemagref), centre de Lyon*

Avec la participation de :

*H. Budzinski, K. Le Menach (LPTC, Université Bordeaux 1),
M. Esperanza, N. Noyon (CIRSEE, Suez Environnement),
C. Miège, C. Crétollier, L. Dherret, S. Schiavone (Irstea /Cemagref Lyon).
C. Wisniewski (UMR Qualisud, Université Montpellier 1)*

Les correspondants

Onema : Stéphane Garnaud, stephane.garnaud@onema.fr

Irstea (Cemagref) : Marina Coquery,, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : M. Pomies, M. Coquery, J.-M. Choubert. (2011). Calage et validation d'un modèle dynamique sur le procédé boues activées, Projet ARMISTIQ Action C, Rapport d'étape, Irstea (Cemagref), 24p.

Droits d'usage :	Confidentiel
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts, chercheurs
Nature de la ressource :	Rapport d'étape

Calage et validation d'un modèle dynamique sur le procédé boues activées

Rapport d'étape– Projet ARMISTIQ, Action C

M. Pomies, M. Coquery et J.-M. Choubert

SOMMAIRE

Résumé.....	4
I. Rappel du contexte et des objectifs	5
II. Choix des équations de modélisation	6
III. Mise en place de la démarche expérimentale pour caractériser les mécanismes d'élimination	7
IV. Exploitation des résultats	12
V. Valorisation du travail en 2011.....	15
VI. Perspectives pour 2012	15

Calage et validation d'un modèle dynamique sur le procédé boues activées

Rapport d'étape– Projet ARMISTIQ, Action C

M. Pomies, M. Coquery et J.-M. Choubert

RESUME

Les procédés biologiques d'épuration comme les boues activées en aération prolongée sont conçus pour éliminer les macropolluants (pollution carbonée et azotée). Ils éliminent cependant une grande part des micropolluants présents dans les eaux usées, mais cette élimination est très variable suivant les substances. Les mécanismes qui conduisent à cette élimination (volatilisation, sorption, biodégradation) sont encore mal connus.

L'action C du projet ARMISTIQ propose de fournir un outil de modélisation du comportement des micropolluants au sein du procédé boues activées. Un état de l'art des modèles existants dans la littérature a permis au cours de la première année de mettre en évidence les concepts et formalismes utilisés pour décrire les mécanismes d'élimination. Cet état de l'art a aussi montré l'hétérogénéité des protocoles expérimentaux associés à la mesure des paramètres de modélisation. De plus, l'influence de conditions opératoires et locales incluses dans le domaine de validité des modèles est insuffisamment exprimée.

A partir des conclusions issues de l'analyse critique de la littérature, nous avons choisi un formalisme associé à une stratégie expérimentale innovante et adaptée. Ce document présente l'avancement de ce travail ainsi que les premiers résultats.

MOTS CLES

Volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation, protocoles expérimentaux, boues activées, substances prioritaires et émergentes, micropolluants

Calage et validation d'un modèle dynamique sur le procédé boues activées

Rapport d'étape – Projet ARMISTIQ, Action C

M. Pomies, M. Coquery et J.-M. Choubert

I. Rappel du contexte et des objectifs

Les micropolluants dans les rejets de stations de traitement des eaux usées (STEU) sont soupçonnés d'être à l'origine de plusieurs problèmes environnementaux. Bien que les procédés d'épuration ne soient pas dimensionnés pour cet objectif, de nombreux micropolluants sont éliminés de l'eau à plus de 70 % par les traitements biologiques secondaires (Choubert *et al.*, 2011). Malgré cela, certaines substances (dont des substances prioritaires et des pharmaceutiques) sont quantifiées dans les eaux traitées à des concentrations significatives (>100 ng/L) soit à cause de concentrations élevées dans les eaux résiduaires brutes, soit à cause d'une élimination faible due à leurs propriétés physico-chimiques (hydrophobicité, peu de sensibilité à la biodégradation).

L'objectif général de l'action C du projet ARMISTIQ est de comprendre comment améliorer les rendements d'élimination des procédés biologiques secondaires vis-à-vis de ces micropolluants. Le travail se concentre sur la filière de traitement à cultures libres la plus répandue en France, à savoir le procédé à boues activées aération prolongée qui permet l'élimination biologique de l'azote. Pour cela, nous nous proposons de modéliser le comportement de ces micropolluants au sein du procédé. Les mécanismes entrant en jeu sont la sorption et la biodégradation. La particularité de notre approche est qu'elle couple des mesures *in-situ* et *ex-situ* afin de comprendre l'influence des conditions locales (présence et type de substrat biodégradable) et des conditions opératoires (le taux de boues, la durée de présence d'oxygène et la température dans le bassin d'aération).

Les substances à étudier ont été choisies selon les conclusions du projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011 ; Annexe I). L'intensification de l'élimination est possible pour les substances qui sont partiellement éliminées, c'est-à-dire dégradées et/ou adsorbées sur les boues. Il s'agit notamment de substances pharmaceutiques (bêtabloquants, antibiotiques, anti-inflammatoires), de substances prioritaires telles que les alkylphénols, les HAP et certains métaux.

La première étape du travail a consisté à expliciter les mécanismes d'élimination auxquels peuvent être soumis les micropolluants ciblés : volatilisation, adsorption, dégradation. Une recherche approfondie dans la littérature scientifique a permis de faire le bilan des modèles déjà présents dans la littérature ainsi que des protocoles expérimentaux utilisés pour déterminer les paramètres de modélisation. Ce travail a fait l'objet du livrable ARMISTIQ C1 (Pomies *et al.*, 2010).

A partir de cet état de l'art, un modèle dynamique paramétrable a été établi. Le modèle choisi permet de combler les lacunes de modélisation mises en évidence tout en conservant un formalisme simple. Les équations ainsi que la stratégie expérimentale innovante mise en place pour évaluer les valeurs des paramètres (notamment les constantes d'adsorption et de biodégradation) sont présentées dans ce document.

II. Choix des équations de modélisation

Les auteurs de modèles ont adopté de nombreux formalismes pour décrire les mécanismes d'éliminations des micropolluants (Pomies *et al.*, 2010). Cependant, on note qu'il s'agit souvent d'ajouter des équations spécifiques aux micropolluants aux processus du modèle ASM1.

Pour la sorption, les auteurs considèrent que l'équilibre entre micropolluant dissous et micropolluant sorbé est toujours atteint. Cette hypothèse est retenue. La sorption est donc caractérisée par le coefficient de sorption K_d .

Pour la biodégradation, le choix est fait de considérer une cinétique différente dans chacun des deux compartiments. Dans les deux cas, trois constantes cinétiques sont à déterminer en fonction du substrat présent : (i) en absence d'autre substrat facilement biodégradable c'est-à-dire dans l'état endogène des boues biologiques (k_{endo}), (ii) en présence de substrats carboné et azoté (k_{C-N}) et (iii) en présence de substrat azoté seul (k_N). Notons que les cinétiques de biodégradation sont à évaluer en condition aérobie et en condition anoxie.

Equations de modélisation :

SORPTION	$K_d = \frac{X_{mp} / SS}{S_{mp}}$	K_d : coefficient de sorption (L/gSS) X_{mp} : concentration en micropolluant sorbé ($\mu\text{g/L}$) S_{mp} : concentration en micropolluant dissous ($\mu\text{g/L}$) SS : concentration en matières en suspension (gSS/L)
BIODEGRADATION	<p style="text-align: center;"><u>Compartiment dissous</u></p> $\frac{dS_{mp}}{dt} = - \begin{bmatrix} k_{S,endo} \\ k_{S,C-N} \\ k_{S,N} \end{bmatrix} \times S_{mp} \times SS$ <p> $k_{S,endo}$: en absence de substrat biodégradable (L/gSS.d) $k_{S,C-N}$: en presence de substrat carbone et azote (L/gSS.d) $k_{S,N}$: en présence de substrat azote (L/gSS.d) </p>	<p style="text-align: center;"><u>Compartiment sorbé</u></p> $\frac{dX_{mp}}{dt} = - \begin{bmatrix} k_{X,endo} \\ k_{X,C-N} \\ k_{X,N} \end{bmatrix} \times X_{mp} \times SS$ <p> $k_{X,endo}$: en absence de substrat biodégradable (L/gSS.d) $k_{X,C-N}$: en presence de substrat carbone et azote (L/gSS.d) $k_{X,N}$: en présence de substrat azote (L/gSS.d) </p>

III. Mise en place de la démarche expérimentale pour caractériser les mécanismes d'élimination

Peu de valeurs des paramètres utilisés dans les équations ci-dessus sont disponibles dans la littérature. En effet, le formalisme que nous proposons utilise de paramètres ($k_{S,endo}$, $k_{X,endo}$, $k_{S,N}$ et $k_{X,N}$) pas ou très peu évalués dans d'autres études. Ils nous paraissent pourtant essentiels, dans la mesure où les conditions auxquelles ils se réfèrent (absence de substrat facilement biodégradable et présence d'un substrat azoté uniquement) interviennent lors d'un cycle de fonctionnement du procédé boues activées aération prolongée. Pour évaluer ces paramètres, nous avons établi une stratégie expérimentale novatrice basée sur plusieurs campagnes de mesures.

Démarche globale

La robustesse de la démarche repose sur la production de deux types de données : des données à l'échelle réelle d'une STEU et des données en conditions contrôlées dans des réacteurs fermés (*Figure 1*). De plus, un suivi approfondi des concentrations en macropolluants ainsi que des conditions opératoires est réalisé en sus des analyses des micropolluants.

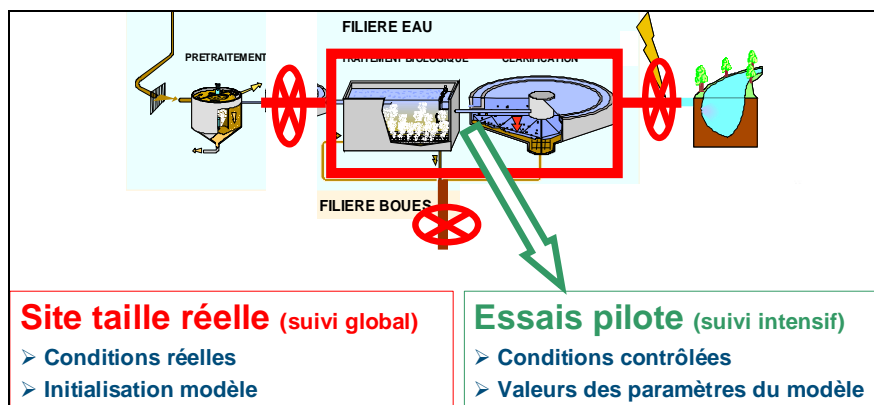


Figure 1: Schéma du type de campagnes de mesures prévues

Outils utilisés

Station de traitement des eaux usées

La STEU choisie pour ce travail a une capacité nominale de 2 900 EH. Elle est située en périphérie de l'agglomération lyonnaise. Le traitement du carbone et de l'azote est réalisé par un procédé à boues activées aération prolongée (*Figure 2*). Son bon fonctionnement vis-à-vis de l'élimination des paramètres majeurs a été vérifié au préalable. De plus, les concentrations en micropolluants dans l'eau usée brute qu'elle reçoit sont comprises dans la gamme des concentrations mesurées dans le cadre du projet AMPERES.



Figure 2: Photographie de la station étudiée

Modules de filtration

Un nouvel outil est utilisé pour ce travail: un module de filtration à fibres creuses (0,1 μm) (*Figure 3*). Cet outil est déjà utilisé par Irstea (Cemagref) pour la filtration au sein même des bassins biologiques pour l'analyse des macropolluants dans la phase dissoute. Il présente un double avantage : filtrer rapidement un gros volume (environ 1 L en 10 minutes). Il sera utilisé lors des campagnes de mesures intensives faisant intervenir des réacteurs fermés (voir plus loin paragraphe « Suivi intensif de la STEU »). Cet outil permet de séparer rapidement la phase dissoute de la phase boue pour suivre la concentration dissoute en micropolluants dans le temps. Il est alors possible de mesurer les cinétiques de biodégradation.



Figure 3: Photographie du montage de filtration sous vide avec module de filtration

Réacteurs fermés (Figure 4)

Des cuves en plastique de 200 L sont utilisées pour les tests de réacteurs fermés (voir plus loin paragraphe « Suivi intensif de la STEU »). Une procédure de nettoyage spécifique a dû être établie : lavage au détergent et neutralisant, puis à l'eau. Avant chaque utilisation, les cuves sont rincées plusieurs fois et laissées en contact plusieurs heures avec la boue activée qu'elle va contenir.



Figure 4: Photographie des réacteurs fermés

Manips « assurance qualité »

La démarche de recherche des micropolluants implique d'être très précautionneux quant aux risques de contaminations des échantillons. Nous avons donc réalisé plusieurs tests préliminaires afin de vérifier que les outils utilisés ne faussent pas les résultats.

Utilisation de modules de filtration à fibres creuses pour filtration in situ

Concernant les modules de filtration Polymem, deux essais ont été conçus :

- afin d'évaluer la possible contamination par cet outil, des tests d'adsorption/relargage ont été effectués avec de l'eau d'Evian ;
- afin d'évaluer l'influence du seuil de coupure à 0,1 µm (contre 0,7 µm pour les filtres classiques pour l'analyse des organiques et 0,45 µm pour les filtres classiques pour l'analyse des métaux). Ce test a été effectué en filtrant les matrices eau brute, eau traitée et boues liquides.

Les résultats montrent une contamination uniquement pour certains métaux (Al, Fe, Cu, Zn, Pb). Cependant, les niveaux de contamination sont faibles.

Concernant les différences de concentrations dissoutes mesurées avec des seuils de coupure différents, des écarts de l'ordre de 20 % sont observés pour Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb. En conséquence, nous avons décidé de ne pas utiliser les modules de filtration pour l'analyse des métaux dans les échantillons. Une fraction dédiée à l'analyse des métaux est filtrée à 0,45 µm pour chaque échantillon concerné. Ensuite, pour les bêtabloquants, une différence significative (90 %) est détectée pour le propranolol. On peut en déduire qu'une fraction importante de cette substance se trouve dans la fraction entre 0,1 et 0,7 µm (à savoir sur la partie dite colloïdale). Le propranolol a tendance à être hydrophobe (log Kow : 2,60). La même observation est faite pour le diclofénac, ainsi que pour les alkylphénols (mais seuls les résultats sur le test de filtration avec l'eau brute sont disponibles actuellement).

Blancs préleveurs (Annexe II)

Une procédure similaire aux blancs préleveurs lors du projet AMPERES a été menée. Deux tests ont été menés au cours de l'année 2011. Dans un premier temps, l'éventuelle adsorption de micropolluants dans la chaîne de prélèvement/conditionnement est testée en comparant les concentrations dans de l'eau brute et de l'eau traitée en amont et en aval du préleveur asservi à l'eau brute et à l'eau traitée respectivement. Ensuite, l'absence de relargage de la chaîne de prélèvement/conditionnement est vérifiée en mesurant les concentrations dans de l'eau d'Evian ayant traversé chacun des deux préleveurs.

Les résultats du premier test sont aujourd'hui disponibles (pour les métaux, les bêtabloquants et les médicaments). Aucune modification des concentrations par adsorption ou relargage n'a été observée.

Blancs des cuves des réacteurs fermés

L'adsorption/relargage des cuves plastiques en contact avec de l'eau traitée de la STEU a été testée avant les campagnes de mesures. Aucune contamination n'a été mise en évidence.

Suivi global de la STEU (Cf. Annexe III)

A l'aide de 4 campagnes de mesures sur STEU (3 se sont déroulées en 2011), les rendements d'élimination pour différentes conditions de fonctionnement sont déterminés, ce qui permet de disposer d'une image dans le temps sur une même installation.

Trois conditions de fonctionnement sont étudiées : température dans le bassin d'aération, taux de MES dans le bassin d'aération, durée présence oxygène (O₂). Pour chacune de ces 3 conditions, 2 niveaux sont choisis :

- Taux de MES (2 et 7 g/L, ce taux évolue au cours de l'année en fonction du soutirage des boues dans le silo de stockage. Il est au plus haut au moment de soutirage, en mars et en août) ;
- Durée présence d'O₂ (7 et 9 h/j, suivant la marge de manœuvre laissée par l'exploitant) ;
- Température (hiver/été).

Lors de ces campagnes, de l'eau brute et traitée est prélevée sous forme d'échantillons moyens-24 h (proportionnellement au débit), ainsi qu'un prélèvement ponctuel de boues dans le bassin d'aération.

En plus de la recherche des micropolluants, une large analyse des paramètres majeurs est réalisée :

- échantillons d'eau : MES, DCO, DCOfiltrée, DCO après coagulation/filtration, DBO₅, NTK, NH₄, NO₃, NO₂, COD, COT, P_{tot}, PO₄ ;
- échantillon de boue : MES, MVS, P_{tot}.

Le bilan complet de la STEU sur le phosphore est un moyen de calculer l'âge de boues (précisément par rapport à la méthode utilisant les volumes de boues soutirés). Le fractionnement de la matière organique dans l'eau d'entrée donne accès aux entrées des équations du modèle ASM1 (Activated sludge model) (tels que X_s : lentement biodégradable ; S_s : rapidement biodégradable).

Suivi intensif de la STEU (Cf. Annexe III)

Lors de 4 autres campagnes (3 se sont déroulées en 2011), la dynamique des apports et rejets en micropolluants est évaluée (concentrations à plusieurs instants dans la journée), de façon à disposer des éléments permettant de réaliser des simulations dynamiques. Pour cela, 4 échantillons moyens 6 h consécutifs sont constitués proportionnellement au débit. Comme pour les campagnes de suivi global, les fractions dissoute et particulaire de l'eau brute, et la fraction dissoute de l'eau traitée sont analysées. De la boue issue du bassin d'aération et de la recirculation est aussi prélevée avec analyse de la fraction particulaire.

Simultanément à ces 4 campagnes, des essais en réacteurs fermés avec dopage en micropolluants sont réalisés. Ces essais permettent de caractériser plus finement les processus se déroulant dans les boues biologiques liquides, notamment leurs capacités d'élimination par sorption et biodégradation. Grâce à eux, la valeur des paramètres de modélisation recherchés peut être déterminée.

Chaque essai dure 4 jours Au cours d'un essai, la phase dissoute est analysée à plusieurs reprises (8 mesures) afin de connaître l'évolution de la concentration dissoute. La phase dissoute est séparée de la phase particulaire à l'aide des modules de filtration à fibres creuses.

Grâce à cet outil, la séparation des deux phases est réalisée très rapidement, bloquant ainsi la réaction de biodégradation. La phase solide est aussi analysée (3 ou 5 mesures). Au cours de ces essais en réacteurs fermés, la boue est placée dans différentes conditions (Figure 5 :

- conditions rédox : aérobie/anoxie (un réacteur fermé pour chaque condition) ;
- substrat : absence de substrat biodégradable/substrat carboné et azoté/substrat azoté seul (NH_4 ou NO_3).

L'étude de ces différentes conditions permet de combler les lacunes mises en évidence dans les protocoles de la littérature, notamment l'étude de la biodégradation en condition anoxie, le cométabolisme avec un substrat azoté (NH_4 en aérobie et NO_3 en anoxie). Les différentes phases de ce type d'expérimentation sont détaillées ci-après (Figure 5).

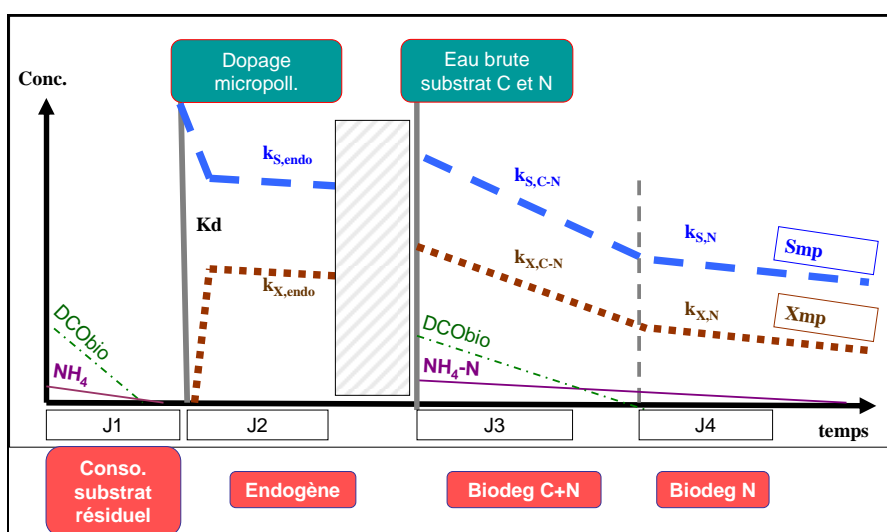


Figure 5 : Schéma du déroulement d'une expérimentation en réacteur fermé

Boue initiale et élimination du substrat résiduel (J1)

La boue est prélevée dans le bassin d'aération. Comme explicité dans le *Tableau 2*, elle est issue du bassin fonctionnant à des conditions opératoires différentes (à chaque campagne). Cette boue contient encore du substrat carboné et azoté (DCO , NH_4 , NO_3) résiduel présent dans l'eau interstitielle lors du prélèvement dans le réacteur biologique. Afin de se placer dans des conditions endogènes (c'est-à-dire sans substrat biodégradable) avant le dopage, la boue est aérée (par syncopage) durant plusieurs heures et la concentration dissoute en DCO , NH_4 et NO_3 est suivie.

Dopage en micropolluants (J2)

Un dopage des micropolluants est réalisé, avec deux objectifs :

- se placer dans des conditions non limitantes vis-à-vis de la biodégradation. Travailler à une concentration suffisante permettra d'observer le phénomène s'il se produit. Le niveau de dopage correspond à celui d'une eau usée brute (déterminé à partir des résultats du projet AMPERES et d'un niveau choisi de $10 \times \text{LQ}$ afin de limiter les erreurs dues à l'incertitude analytique) (Coquery et al., 2011 ; Soulier et al., 2011) ;

- évaluer la sorption de chaque micropolluant. Au moment du dopage, il n'y a plus de substrat facilement biodégradable dans l'eau interstitielle de la boue. Nous observons alors la sorption, ce qui nous permet de calculer le coefficient de sorption K_d . Pour chacune des 4 campagnes, la boue initiale étant différente (conditions dans le bassin différentes), l'évaluation de la sorption permet d'observer l'influence de ces conditions sur la capacité de sorption de la boue. La sorption est rapide ; on observe ensuite une éventuelle phase de biodégradation du micropolluant en absence de tout autre substrat facilement biodégradable durant laquelle sont déterminés les paramètres $k_{S,endo}$ et $k_{X,endo}$.

Période de biodégradation exogène (J3 et J4)

Ensuite, du substrat biodégradable est ajouté. Le substrat choisi est de l'eau brute. Nous conservons donc une matrice de même nature qu'un substrat qui entre dans un bassin d'aération réel. Cependant, l'ajout d'eau brute conduit à une dilution de la boue dans le réacteur fermé. Mais nous disposons d'une eau brute contenant suffisamment de DCO pour limiter le volume à ajouter et donc la dilution. Après l'ajout d'eau brute, la biodégradation des micropolluants se déroule en même temps que celle de la DCO et de l'azote (cométabolisme). Les paramètres $k_{S,C-N}$ et $k_{X,N}$ sont évalués. La $DCO_{biodégradable}$ est rapidement éliminée et une phase de biodégradation des micropolluants avec la biodégradation du NH_4 seulement (réacteur aérobie) ou du NO_3 seulement (réacteur anoxie) est atteinte. Afin d'avoir suffisamment de NH_4 et de NO_3 , les réacteurs sont dopés avec ces deux substrats. Les valeurs de $k_{S,N}$ et $k_{X,N}$ sont ainsi calculables.

IV. Exploitation des résultats

Certains résultats sont disponibles, notamment ceux des campagnes du début d'année 2011 (voir *Annexe IV*), et sont en cours d'exploitation. Nous proposons ici quelques exemples de résultats exploités.

Rendements d'élimination de la STEU : effet de la température

La *Figure 6* suivante présente les rendements d'élimination des bêtabloquants dissous (concentrations particulière dans l'eau brute pas encore disponibles) calculés pour les campagnes ACA1-S1 et ACA1-S2. Pour ces 2 campagnes de mesure, les conditions opératoires correspondant aux taux de MES (6 g/L) et d'aération journalière (7 h/j) sont identiques. Seule la température dans le bassin est différente : 9°C pour ACA1-S1 et 18°C pour ACA1-S2.

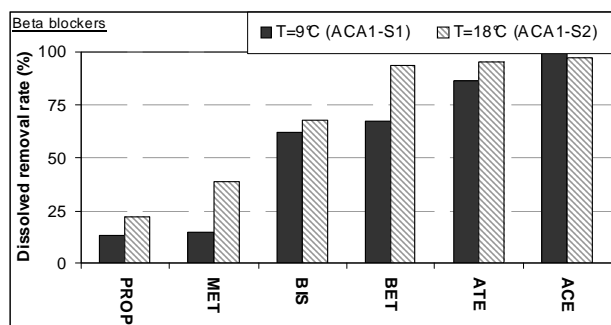


Figure 6: Rendements d'élimination des bêtabloquants pour 2 températures différentes

On observe que le rendement d'élimination est supérieur (de 25 %) à 18°C pour le métoprolol et le bétaxolol. Pour les autres bêtabloquants, l'influence de la température n'est pas significative. Ces résultats devront être corroborés par les résultats des autres campagnes de mesures.

Variabilité des concentrations au cours d'une journée dans l'eau brute

Variabilité des concentrations en macropolluants

L'évolution au cours de la journée des concentrations en macropolluant est un élément important de notre stratégie expérimentale. En effet, pour la modélisation, les utilisateurs considèrent souvent les concentrations d'échantillons moyens 24 h. Or, pour être capable de mieux approcher la dynamique des processus, il faut être davantage précis, notamment lorsque le pas de temps de modélisation est court (minute). La *Figure 7* montre clairement que les concentrations en DCO, en NK et NH₄ dans l'eau brute ne sont pas constantes au cours de la journée. Notons que peu de données à ce sujet sont explicitées dans la littérature. Nous observons que l'augmentation de la charge entrante en azote (6 h – 12 h) parvient à la STEU la charge carbonée (12 h – 18 h).

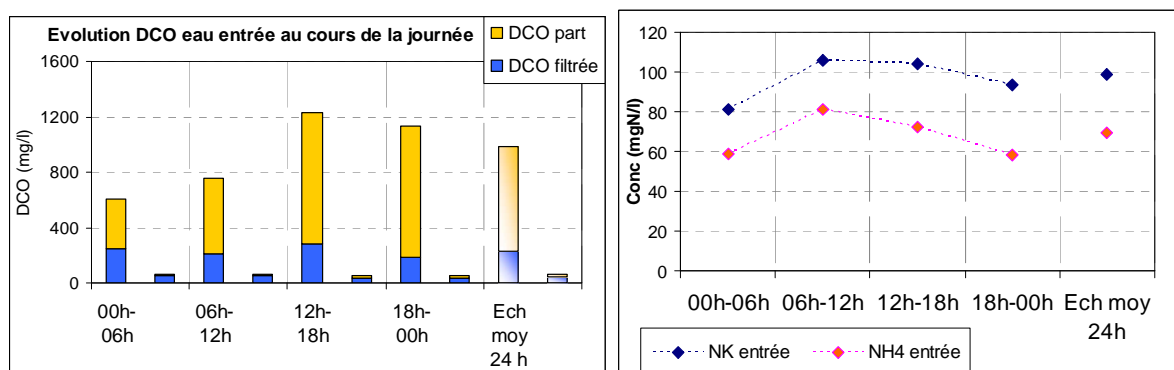


Figure 7: Evolution journalière des concentrations en macropolluants dans l'eau brute (27/06/11)

Variabilité des concentrations en micropolluants

La connaissance de l'évolution des concentrations totales en micropolluants en entrée de STEU est nécessaire pour une modélisation robuste. Nous ne disposons pas encore de tous les résultats en concentrations particulière de l'eau brute. Nous proposons ici une première analyse qui s'appuie sur les concentrations dissoutes en micropolluants (campagne ACA1-P2, 27/06/11).

La variabilité des 4 échantillons moyens 6h est faible (< 30 %) pour la majorité des métaux et des médicaments (hors bêtabloquants). En revanche des variabilités de l'ordre de 50 % sont calculées pour certains métaux (Al, Cd), les bêtabloquants, l'amitriptyline, les alkylphénols et les HAP. Les allures des variations au cours de la journée ne sont pas similaires entre chaque micropolluants, ni vis-à-vis des macropolluants. Cela signifie que les augmentations en concentrations dans l'eau brute ne se produisent pas aux mêmes moments pour tous les micropolluants et ne sont pas liées à l'augmentation de la DCO ou du NK. Notons également que les variabilités calculées pour l'eau traitée sont moindre (toujours < 30 %).

Détermination des paramètres de sorption et de biodégradation : un exemple d'application

Nous proposons ici un exemple d'application de l'exploitation des mesures réalisées en réacteurs fermés. Le micropolluant choisi est l'aténolol. La *Figure 8* présente l'évolution des concentrations dissoute et sorbée (dans le réacteur aérobique). La *Tableau 1* présente les valeurs des constantes de sorption et de biodégradation déterminés avec notre protocole.

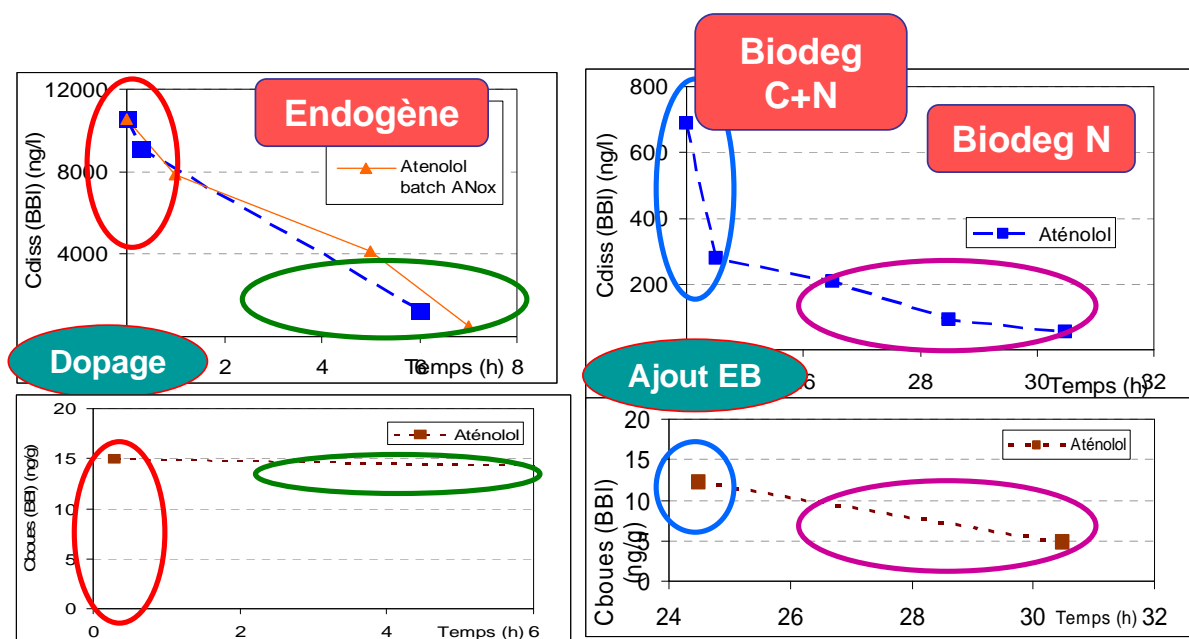


Figure 8: Suivi des concentrations dissoutes et sorbées de l'aténolol durant un test en réacteur fermé aérobique

Les constantes de sorption K_d mesurées sont 100 fois plus faibles que les valeurs déterminées par Maurer *et al.* (2007). Cela peut s'expliquer par des conditions expérimentales de travail différentes (notamment quant dans la préparation de la boue préalablement avant le test pour limiter la biodégradation).

Dans le compartiment dissous, la constante cinétique de biodégradation aérobique en présence de substrat biodégradable ($k_{S,C-N}$) est 3 fois supérieure à celle obtenue par Wick *et al.* (2009). C'est la seule donnée avec laquelle nous pouvons comparer nos résultats, les autres constantes de biodégradation n'ayant pas été étudiées. L'aténolol dissous est clairement davantage biodégradé en présence d'un substrat biodégradable (carboné) ; la constante $k_{S,C-N}$ est 8 fois supérieure à $k_{S,endo}$ et $k_{S,N}$. Cela valide le rôle important du cométabolisme pour cette substance. La constante $k_{S,C-N}$ est 2 fois plus faible en condition anoxie. L'aération favorise donc la biodégradation. En conditions aérobique et anoxie, on observe que les constantes sont plus faibles (< 1 l.g SS.d) en absence de substrat carboné biodégradable. Contrairement à la fraction dissoute, l'aténolol sorbé est peu dégradé, notamment en absence de substrat biodégradable.

La même procédure de calcul sera menée pour les autres micropolluants, pour les 4 campagnes de mesure de suivi en réacteurs fermés. Nous déterminerons ainsi des constantes de sorption et de biodégradation qui ne sont pas renseignées à l'heure actuelle dans la littérature.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres de sorption et de biodégradation calculés pour l'aténolol

	Sorption	Biodégradation					
		Micropolluant dissous (Smp)			Micropolluant sorbé (Xmp)		
	K_d (L/gSS)	$k_{S,endo}$ (L/gSS.d)	$k_{S,C-N}$ (L/gSS.d)	$k_{S,N}$ (L/gSS.d)	$k_{X,endo}$ (L/gSS.d)	$k_{X,C-N}$ (L/gSS.d)	$k_{X,N}$ (L/gSS.d)
Aérobie	2.4×10^{-4} (0.04 ^b)	0.71	5.64 (1.9 ^a)	0.88	0.03	0.58	0.61
Anoxie	4.5×10^{-4}	0.59	2.78	0.55	0.12	0.64	0.71

^a Wick et al. (2009); ^b Maurer et al. (2007)

V. Valorisation du travail en 2011

Une valorisation du travail sous forme d'articles scientifiques est prévue. Le premier article concerne une revue des modèles existants dans la littérature. : « *Modelling the fate of micropollutants with existing models – a review* » par M. Pomiès, J.-M. Choubert, C. Wisniewski, C. Miège, M. Coquery. La finalisation de la rédaction est en cours et une soumission à Water Research est prévue en 2012.

Au cours de l'année 2011, ce travail a été présenté lors de 2 comités de suivi du projet ARMISTIQ, ainsi que sous la forme d'un poster lors de la journée de l'Ecole doctorale Sciences des Procédés – Sciences des aliments (Université Montpellier 1).

VI. Perspectives pour 2012

Dernières campagnes de mesures

Le début d'année 2012 verra la fin des campagnes de mesures (un suivi global en janvier et un suivi intensif en février). Un traçage du réacteur boues activées (avec de la fluorescéine) devrait être réalisée. Il permettrait de mieux comprendre l'hydraulique du réacteur, notamment de vérifier l'hypothèse de réacteur parfaitement agitée habituellement faite.

Exploitation des résultats

La méthode d'exploitation des données est finalisée au fur et à mesure des résultats disponibles, notamment en ce qui concerne l'exploitation des résultats des réacteurs fermés.

Les résultats à calculer à partir des données de suivi global sont :

- les rendements d'élimination sur le file eau (appelés R2 lors du projet AMPERES) pour les micropolluants dissous et totaux ;
- les rendements d'élimination sur le file eau + boue (appelés R4 lors du projet AMPERES) pour les micropolluants dissous et totaux ;
- les niveaux de concentration et de variabilités dans l'eau brute, l'eau traitée et la boue ;
- les coefficients de partition K_d dans l'eau brute et dans le bassin d'aération ;

Les calculs associés aux réacteurs fermés ont été présentés précédemment. Le travail va consister à établir une plateforme de calcul automatique qui va faciliter la lecture et l'exploitation des résultats.

Mise en place modèle sur support logiciel

Pour l'utilisation du modèle, un support informatique est nécessaire. Plusieurs logiciels sont envisageables. Le logiciel Matlab a l'avantage d'être puissant et d'être déjà utilisé dans l'équipe Epuration du Cemagref mais la licence est payante. Le logiciel Octave est quant à lui libre. On étudiera également la possibilité d'utiliser GPS-X déjà largement utilisé pour la modélisation du traitement de l'azote.

Valorisation

En plus de l'article portant sur l'état de l'art des modèles sur les micropolluants, 3 articles supplémentaires sont prévus :

- Article sur la stratégie expérimentale (mesures en réacteurs fermés) ;
- Article sur l'influence des conditions opératoires sur les rendements ;
- Article sur le calage et la validation du modèle.

La présentation des travaux lors de conférences est également prévue courant 2012. A ce jour, la participation pour la conférence WWTmod2012 (Canada, février 2012) portant sur la modélisation dans le domaine de l'eau usée est programmée. La stratégie expérimentale en réacteurs fermés (poster) et un point sur les modèles (workshop) y seront présentés. La participation à la conférence nationale Génie des Procédés / Polluants émergents (SFGP, Nantes, février 2012) est aussi actée.

La participation à plusieurs autres conférences est possible :

- Conférence internationale biennale-IWA (Corée, septembre 2012, abstract soumis en 2011) ;
- Conférence internationale spécialisée ECO-STP (Espagne, juin 2012, abstract soumis en 2011) ;

Le chronogramme prévu pour l'année 2012 est présenté en annexe V.

Bibliographie

- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C. and Coquery, M. (2011) Evaluer les rendements en stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques, Sciences et Méthodes 1/2*, 44-62.
- Coquery, M., Pomiès, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C. and Choubert, J.-M. (2011) Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques, Sciences et Méthodes 1/2*, 25-43.
- Maurer, M., Escher, B.I., Richle, P., Schaffner, C. and Alder, A.C. (2007) Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants. *Water Research 41(7)*, 1614-1622.
- Pomiès, M., Coquery, M., Choubert, J.-M. (2010) Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées, Rapport bibliographique. Cemagref, 36p.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., S., M., Bruchet, A., Coquery, M. and Budzinski, H. (2011) Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques, Sciences et Méthodes 1/2*, 63-79.
- Wick, A., Fink, G., Joss, A., Siegrist, H. and Ternes, T.A. (2009) Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research 43(4)*, 1060-1074.

Annexe I : Substances étudiées dans la tache C

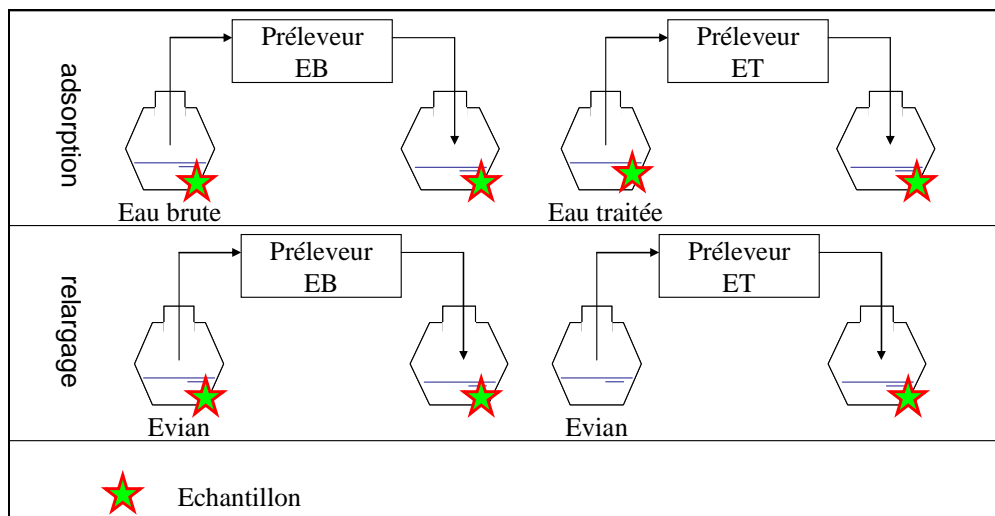
Le choix des substances a été établi à partir des données d'élimination portant sur les 6 STEU à boues activées aération prolongée du projet AMPERES. Les critères de choix ont été :

- gamme de rendements observés intermédiaire (entre 30 et 70 % d'élimination) ;
- gamme de rendements étendue (forte variabilité suivant les STEP)
- fréquence de quantification élevée (dans eau brute et eau traitée).

Aux substances correspondant à ces critères, nous avons ajouté des substances très peu éliminées (propranolol, diclofénac, B) et très bien éliminées (acébutolol, paracétamol, ibuprofène) afin de tester le modèle sur ce type de substances.

AKP	4-t-butylphénol, 4-t-OP, 4-NP, 4-NP1EO, 4-NP2EO, 4-NP1EC
HAP	Naphtalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène
Pharmaceutiques	Aténolol, métoprolol, propranolol, acébutolol, bisoprolol, betaxolol Sulfaméthoxazole, roxithromycine Ibuprofène, paracétamol, diclofénac Fluoxétine, bromazépam, amitriptiline
Pesticides	Diuron
Métaux	B, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Se, Al, Fe
Autre	liste complémentaire antibio, produits contraste

Annexe II : Schéma de l'expérimentation de blancs préleveurs



Annexe III : Planning des campagnes

Campagne	Date	T (° C)	Taux MES (g/l)	Durée présence O2 (h/j)
ACA1-S1	févr-11	9 - 12	5 - 6	7
ACA1-P1	mars-11			
ACA1-S2	mai-11	18 - 22	6 - 7	7
ACA1-P2	juin-11			
ACA1-S3	oct-11	16 - 17	2 - 4	9
ACA1-P3	nov-11			
ACA1-S4	janv-12	9 - 12	5 - 6	9
ACA1-P4	févr-12			

ACA1-S2	17/05/2011	302 Eau brute	X	X	-	X	/	-	X	/	-	X	/	-	X	/	-	X	/	-	
		303 Eau traitée	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	
		304 Boues bassin	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		305 Eau brute filtrée module	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	
		306 Eau traitée filtrée module	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	
		Eau dem	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Eau rinçage 1	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Eau rinçage 2	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Eau rinçage 3	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
ACA1-BP2	24/05/2011	307 Eau entrée STEP avant préleveur Entrée, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
		308 Eau entrée STEP après préleveur Entrée, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
		309 Eau sortie STEP avant préleveur Sortie, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
		310 Eau sortie STEP après préleveur Sortie, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
		311 Eau Evian	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
312 Eau Evian après préleveur Entrée, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-				
313 Eau Evian après préleveur Sortie, à filtrer	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-				
ACA1-P2	27/06/2011	312 Eau entrée STEP, ech moy 6h n°1	X	X	-	X	/	-	X	/	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	
		313 Eau sortie STEP, ech moy 6h n°1	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	
		314 Boues liquides (bassin aération)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-
		315 Eau batch aérobic après dopage (t=30min)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		316 Boue liquide batch aérobic après dopage (t=30min)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-
		317 Eau batch anoxie après dopage (t=30min)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		318 Boue liquide batch anoxie après dopage (t=30min)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-
		319 Eau batch anoxie après dopage (t=5h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		320 Eau entrée STEP, ech moy 6h n°2	X	X	-	X	/	-	X	/	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	
		323 Eau sortie STEP, ech moy 6h n°2	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		326 Eau témoin dopage	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		321 Eau entrée STEP, ech moy 6h n°3	X	X	-	X	/	-	X	/	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	
		322 Eau entrée STEP, ech moy 6h n°4	X	X	-	X	/	-	X	/	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	
		324 Eau sortie STEP, ech moy 6h n°3	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		325 Eau sortie STEP, ech moy 6h n°4	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		327 Eau batch aérobic après dopage (t=24h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		328 Eau batch anoxie après dopage (t=24h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		329 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=30min)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		330 Boue liquide batch aérobic après ajout substrat (t=30min)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-
		331 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=4h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
		332 Eau batch anoxie ajout substrat (t=30min)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	
333 Boue liquide batch anoxie après ajout substrat (t=30min)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
334 Eau batch anoxie après ajout substrat (t=4h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
335 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=22h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
336 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=23h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
337 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=25h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
338 Eau batch aérobic après ajout substrat (t=28h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
339 Boue liquide batch aérobic après ajout substrat (t=28h)	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-	-	X	-		
340 Eau batch anoxie après ajout substrat (t=22h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
341 Eau batch anoxie après ajout substrat (t=23h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
342 Eau batch anoxie après ajout substrat (t=28h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
343 Boue liquide batch anoxie après ajout substrat (t=28h)	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-			
ACA1-S3	17/10/2011	344 Eau brute	X	/	-																
		345 Eau traitée	X	-	-																
		346 Boues liquides	-	-	/																
		347 Eau brute (filtrée Polymem)	X	-	-																

Légende :

X	résultat reçu
/	résultat non reçu
-	non demandé

Annexe V : Chronogramme année 2012

	2011	2012												2013					
	décembre	janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre	octobre	novembre	décembre	janvier	février				
Campagnes mesure																			
<i>Manip ACA1-S4</i>		Manip (9-10)																	
<i>Manip ACA1-P4</i>		Manip (29-30-31)																	
Exploitation résultats		[Barre violette]																	
Modélisation		[Barre violette]																	
Rédaction																			
<i>Article Modèles</i>	Version corrigée	Soumission WR																	
<i>Article Batch</i>		[Barre bleue]																	
<i>Article Cond opé</i>		[Barre bleue]																	
<i>Article Calage modèle</i>		[Barre bleue]																	
<i>Manuscrit</i>		[Barre bleue]										Rédaction	Rendu						
<i>Livrable ARMISTIQ</i>	Rédaction	Rendu																	
<i>Rapport avancement Cemagref</i>		[Barre bleue]										Rédaction	Rendu						
Confs																			
<i>ECO-STP</i>	Abstract	[Barre verte]										Rédaction ?	Conf (25,26) ?						
<i>Conf SFGP (Nantes)</i>		Poster	Conf (1,2)																
<i>Conf WWTmod</i>	Poster (rendu 23)	Conf (26,27,28)																	
<i>Conf Busan</i>		[Barre verte]										Rédaction ?	Conf (16-21) ?						
Réunions																			
<i>Point avec MC, CW, JMC</i>		X			[Barre orange]										X ?				
<i>Copil</i>		[Barre orange]										X							
<i>Réunion TR</i>		11,12,13																	
<i>Evaluation TR</i>		15,16																	
<i>Réunion ARMISTIQ</i>		9 et 10																	
<i>Soutenance</i>															X				

