



HAL
open science

Mesure in situ des émissions de N₂O. Rapport de campagne n°2 (biofiltres)

J. Bollon, Ahlem Filali, Y. Fayolle, Sylvie Gillot

► **To cite this version:**

J. Bollon, Ahlem Filali, Y. Fayolle, Sylvie Gillot. Mesure in situ des émissions de N₂O. Rapport de campagne n°2 (biofiltres). [Rapport de recherche] irstea. 2015, pp.22. hal-02605270

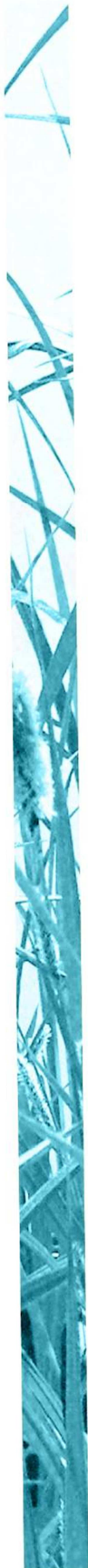
HAL Id: hal-02605270

<https://hal.inrae.fr/hal-02605270>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MESURE *IN SITU* DES EMISSIONS DE N₂O LORS DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES ERUs PAR BIOFILTRATION

Rapport de campagne n°2

Final

Julien BOLLON	(Irstea)
Ahlem FILALI	(Irstea)
Yannick FAYOLLE	(Irstea)
Sylvie GILLOT	(Irstea)

Décembre 2015

- **AUTEURS**

Julien BOLLON, Ingénieur de recherche (Irstea), julien.bollon@irstea.fr

Ahlem FILALI, Chargée de recherche (Irstea), ahlem.filali@irstea.fr

Yannick FAYOLLE, Ingénieur de recherche (Irstea), yannick.fayolle@irstea.fr

Sylvie Gillot, Directrice de recherche (Irstea), sylvie.gillot@irstea.fr

- **CORRESPONDANT**

Lauriane Vasseur, Chargée de mission sur l'eau et les aménagements urbains (Onema),
lauriane.vasseur@onema.fr

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : national

Couverture géographique : France

Niveau de lecture : professionnels

• RESUME

Des mesures d'émission de protoxyde d'azote (N₂O) ont été réalisées sur une unité de biofiltration en nitrification tertiaire et en post-dénitrification lors de deux périodes (conditions estivale et hivernale). Durant ces campagnes, un suivi poussé des émissions de N₂O a été réalisé sur les phases gazeuse et liquide. Parallèlement à cela, une analyse des paramètres de fonctionnement de chaque station (charges en azote entrante et traitée, concentration des formes de l'azote dans le liquide, concentration en oxygène, pH, température,...) a été réalisée afin de caractériser les principaux facteurs favorisant la production de N₂O.

Les principales conclusions de cette étude sont :

Pour les biofiltres nitrifiants :

- Les facteurs d'émission de N₂O mesurés sont respectivement de 2,26% ± 0,46% et de 4,86% ± 0,54% de la charge ammoniacale dégradée en été et en hiver ;
- Bien que la majeure partie des flux de N₂O soit dirigée vers la phase gazeuse, une attention particulière doit être accordée à la phase liquide qui peut constituer jusqu'à 45% des flux de N₂O en fonction des conditions opératoires (température et débit d'aération) ;
- Une forte variabilité journalière et saisonnière des facteurs d'émission a été mise en évidence. Ainsi, il est recommandé de suivre en ligne les flux de N₂O sur au moins un cycle de filtration (durée variable dépendant de la période de mesure) ;
- Le lien entre les émissions observées et les paramètres opératoires des biofiltres a fait l'objet d'une analyse statistique à l'aide du logiciel R. Les résultats indiquent que les émissions de N₂O sont corrélées à 6 paramètres : (1) température de l'influent, (2) concentration en ammonium de l'influent, (3) débit d'influent, (4) concentration en nitrate de l'influent, (5) temps de filtration et (6) débit d'air. La concentration en nitrite dans l'effluent de sortie (qui n'a pas été incluse dans le jeu de données pour l'analyse statistique) est également un paramètre d'influence ;
- Les résultats suggèrent que l'augmentation des émissions de N₂O en hiver est liée à une production plus importante de N₂O par la voie de la dénitrification autotrophe du fait de la présence de limitations de l'oxygène dans le biofilm ;
- Le contrôle de l'épaisseur du biofilm et de l'aération constitue une stratégie de réduction des émissions de N₂O en nitrification.

Pour les biofiltres dénitrifiants :

- Plus de 99% du flux total de N₂O (gaz + liquide) issu de l'étape de dénitrification est rejeté dans le milieu récepteur avec l'effluent ;
- Les facteurs d'émission mesurés sont respectivement de 1,28% ± 1,99% et de 0,22% ± 0,31% de la charge en nitrate dégradée en été et en hiver ;
- L'étape de dénitrification est consommatrice de N₂O dissous issu de l'étape amont de nitrification dans les conditions classiques de fonctionnement. En moyenne un abattement de N₂O par le biofiltres dénitrifiants de 86% a été mesuré lors de la campagne hivernale ;
- Une piste de réduction des émissions de N₂O des biofiltres dénitrifiants réside dans le contrôle du ratio C/N pour maximiser la consommation de N₂O dissous issu de l'étape amont de nitrification et minimiser sa production lors de la réduction des nitrates.

Pour la filière de traitement de l'azote :

- Le facteur d'émission de N₂O de la filière a été estimé à 2,11% de la charge en azote entrante (sur la base des données de la campagne hivernale).

- Les émissions de N_2O représentent plus de 80% du bilan carbone de la filière eau de l'unité de biofiltration.

- **MOTS CLES : PROTOXYDE D'AZOTE, N_2O , GAZ A EFFET DE SERRE, NITRIFICATION, DENITRIFICATION, BIOFILTRATION, STATION D'EPURATION.**

- **N₂O EMISSIONS FROM A FULL-SCALE BIOFILTRATION WASTEWATER TREATMENT PLANT**

- **ABSTRACT**

Nitrous oxide (N₂O) emissions from a full-scale nitrifying and denitrifying biofiltration wastewater treatment plant were characterized over two periods (summer and winter campaigns). N₂O emissions were monitored on-line in both gaseous and liquid phases. Operating conditions of the biofilters (such as nitrogen load, concentration of nitrogen forms, oxygen, pH, temperature...) were characterized in order to highlight the main parameters inducing N₂O emissions.

The main results of the study are:

For the nitrifying biofilters:

- The N₂O emission factors represented 2.26% ± 0.46% and 4.86% ± 0.54% of the ammonium uptake rate during summer and winter, respectively;
- The major part of N₂O flux is directed to the gaseous phase. However, the monitoring of the liquid phase is required as liquid N₂O flux can represent up to 45% of the total N₂O flux depending on process conditions (temperature and aeration rate);
- Results highlighted high diurnal variability of N₂O emissions. Thus, monitoring of N₂O fluxes over at least one filtration cycle is required;
- Possible links between biofilter operating conditions and N₂O fluxes were examined via multivariate regression modelling using R software. Results indicated that N₂O fluxes were correlated to 6 parameters: (1) influent temperature, (2) influent ammonium concentration, (3) influent flow rate, (4) influent nitrate concentration, (5) filtration time and (6) air flow rate. Effluent nitrite concentration (that was not considered for the statistical analysis) is also an important factor influencing N₂O emissions;
- The increase in N₂O emissions in winter were imputed to higher production of N₂O via nitrifier denitrification due to higher oxygen limitations within the biofilm;
- A strategy of mitigation of N₂O emissions from nitrifying biofilters includes the control of biofilm thickness and the control of aeration rate.

For the denitrification biofilters:

- More than 99% of N₂O flux is discharged into the river with the effluent;
- The N₂O emission factors represented 1.28% ± 1.99% and 0.22% ± 0.31% of the nitrate uptake rate during summer and winter, respectively.
- Denitrification was able to consume a large amount of dissolved N₂O coming from the upstream nitrification stage. On average a reduction of 86% of the dissolved N₂O flux was measured during the winter campaign;
- The control of the influent C to N ratio is essential to maximize the reduction of dissolved N₂O coming from the upstream nitrification stage and minimize the accumulation of N₂O during the reduction of nitrate.

For the BNR stage:

- The N₂O emission factor of the BNR stage represented 2.11% of the inlet nitrogen load (based on results of the winter campaign).
- N₂O emissions contributed to more than 80% of the carbon footprint of the BNR stage of the WWTPs (excluding sludge treatment).

- **KEY WORDS: NITROUS OXIDE, N₂O, GREENHOUSE GAS, NITRIFICATION, DENITRIFICATION, WASTEWATER TREATMENT PLANT, BIOFILTER, FULL-SCALE.**

- **SOMMAIRE**

1. Contexte et objectifs de l'étude	8
2. Méthodologie	8
2.1. Caractéristiques de la station étudiée et plan d'échantillonnage	8
<i>Campagne de mesure estivale (15 septembre – 22 octobre 2014) : Approche</i> <i>procédés.....</i>	9
2.2. Détail des mesures effectuées.....	10
2.2.1. Mesure en phase liquide.....	10
2.2.2. Mesure des émissions gazeuses.....	10
3. Résultats	11
3.1. Fonctionnement des biofiltres étudiés.....	11
3.1.1. Biofiltre nitrifiant	11
3.1.2 Biofiltre dénitrifiant	11
3.2. Emissions de protoxyde d'azote	12
3.2.1. Répartition liquide/gaz du flux de N ₂ O	12
3.2.2. Variabilité des émissions et facteurs d'émission	12
3.3. Lien entre les émissions et les paramètres opératoires	13
3.3.1. En nitrification	13
3.3.2. En dénitrification	15
4. Bilan azote sur la filière et estimation du bilan carbone.....	16
4.1. Bilan azote de la filière biofiltration.....	16
4.2 Bilan carbone de la filière biofiltration	16
5. Conclusions et perspectives	18
6. Bibliographie	19
7. Table des illustrations	20
8. Liste des tableaux	20
9. Remerciements	21

• MESURE IN SITU DES EMISSIONS DE N₂O: RAPPORT DE CAMPAGNE N°2

1. Contexte et objectifs de l'étude

Dans le cadre de la convention Onema-Irstea de 2013-2015, sous action 2 de l'action 39 « collecte de données pour l'ACV : facteurs d'émission du N₂O », des mesures d'émission de protoxyde d'azote (N₂O) ont été réalisées sur une unité de biofiltration en nitrification tertiaire et en post-dénitrification (station 2).

L'objectif principal de l'action était de préciser les facteurs d'émission de N₂O pour les procédés de biofiltration pour lesquels aucune donnée relative aux émissions *in situ* de N₂O n'était disponible. Les mesures réalisées sur site avaient pour objectif de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quelle est la proportion des émissions de N₂O liée aux processus de nitrification tertiaire par rapport à celle associée aux processus de dénitrification (post-dénitrification) ?
- Dans quelle mesure les émissions évoluent-elles au cours de la journée et en fonction de la température (évolution saisonnière) ?
- Quels sont les paramètres de gestion des procédés qui influencent les émissions observées ?
- Le lavage des filtres a-t-il un impact sur les émissions ?

Les résultats obtenus ont été valorisés sous forme de publication (Bollon et al. 2016 a,b). Le présent rapport présente les résultats et conclusions majeurs des deux campagnes de mesure (pour plus de détail le lecteur intéressé pourra se référer aux publications).

2. Méthodologie

2.1. Caractéristiques de la station étudiée et plan d'échantillonnage

Les campagnes de mesure ont été réalisées par l'équipe Irstea d'Antony (Julien Bollon, David Delage, Yannick Fayolle, Ahlem Filali, Pierre Mauricrace et Sylvain Pageot), avec l'appui technique et logistique du personnel exploitant.

La station étudiée STEU 2 (78) comprend 84 biofiltres (biostyr[®]) pour la nitrification tertiaire suivis de deux files de dénitrification comprenant 12 Biofor[®] et 18 Biostyr[®]. En dénitrification, seule la file Biostyr[®] (recevant la majorité de la charge) a été étudiée pour des raisons techniques.

Chaque biofiltre a une surface de 173 m² et un volume total de 605 m³. Le matériau utilisé comme support de croissance microbienne est composé de polystyrène (Biostyrène[®]) réparti sur la totalité de la surface du filtre sur une hauteur maximale de 3,5 m. La hauteur réelle du matériau a été mesurée sur site lors de la campagne estivale, celle de la campagne hivernale a quant à elle été estimée à partir du taux de perte moyen des billes sur l'année ramené au nombre de mois écoulés entre les deux campagnes de mesure.

Les biofiltres nitrifiants sont continuellement aérés par des rampes d'aération réparties à la base du matériau. Le débit d'aération est asservi à la concentration en ammonium en sortie d'une demi-batterie (ensemble de 14 biofiltres). Une phase de lavage du filtre a lieu lorsque l'encrassement du filtre est trop important (durée de filtration variable d'une campagne à l'autre).

Les biofiltres dénitrifiants ne sont pas aérés, hormis durant une phase de lavage survenant lorsque l'encrassement du filtre est trop important (durée de filtration variable d'une campagne à l'autre). Du carbone organique (méthanol) est ajouté à l'influent afin d'atteindre un bon rendement de dénitrification. Le débit de méthanol ajouté est asservi à la concentration en nitrate de l'influent afin de maintenir un ratio DBO/N-NO₃ de l'influent supérieur à une valeur consigne de 3,2.

Les mesures effectuées lors des deux campagnes de mesure sont détaillées dans la Figure 1. Les différences d'échantillonnage sont liées aux objectifs spécifiques de chacune des campagnes, et détaillées ci-dessous. De plus, la réalisation de ces campagnes à deux périodes distinctes (estivale et hivernale) a permis d'évaluer la variabilité saisonnière des émissions. Sur la base des résultats de la campagne estivale indiquant que les flux gazeux de N₂O étaient négligeables en dénitrification, il a été décidé de s'affranchir de sa mesure lors de la campagne hivernale.

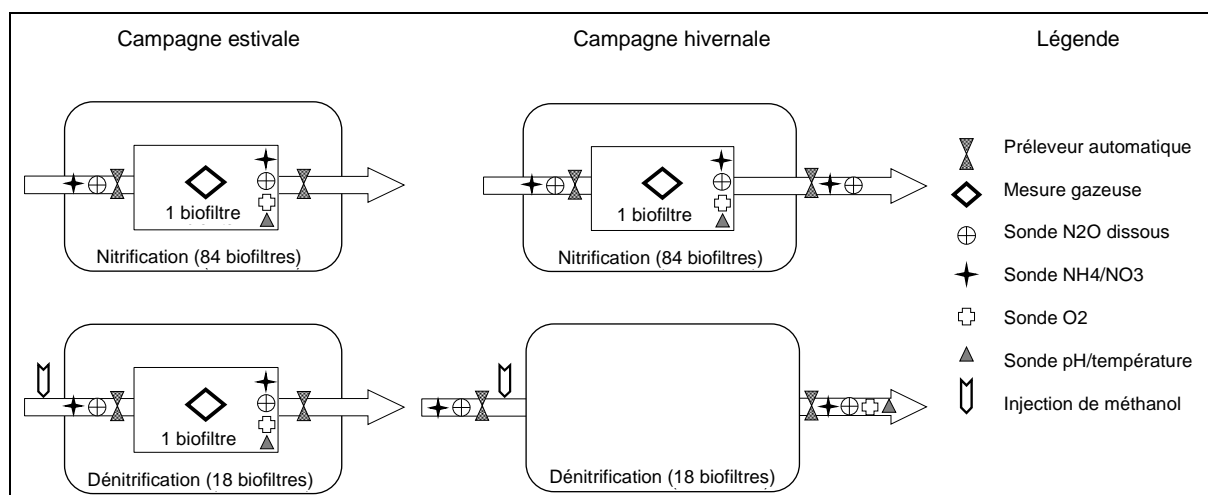


Figure 1 : Emplacement du collecteur de gaz et des capteurs en ligne

Campagne de mesure estivale (15 septembre – 22 octobre 2014) : Approche procédés

La campagne de mesure en période estivale a été réalisée du 15 au 22 septembre 2014 sur une cellule en nitrification tertiaire, et du 25 septembre au 02 octobre sur une cellule en post-dénitrification. L'objectif de ces mesures était d'évaluer indépendamment les émissions spécifiques de ces deux cellules et leur variabilité. Un échantillonnage similaire a été mis en place sur ces deux cellules (Figure 1). Ces mesures associaient :

- Le suivi en continu des émissions de N_2O (gazeuses et liquides) sur les cellules étudiées ;
- L'instrumentation des cellules en divers capteurs afin d'évaluer l'influence de certains paramètres opératoires sur les émissions ;
- Le suivi en continu des formes azotées en entrée et en sortie des biofiltres étudiés ;
- La caractérisation des performances épuratoires des cellules par des bilans entrée / sortie.

Campagne de mesure hivernale (26 janvier – 10 février 2015) : Approche filière

La campagne de mesure en période hivernale visait à évaluer les émissions de N_2O par la filière de traitement de l'azote et du carbone par biofiltration. Un suivi parallèle des biofiltres biostyr nitrifiants et dénitrifiants a été réalisé du 26 janvier au 10 février 2015. Ces mesures associaient :

En nitrification :

- Le suivi en continu des émissions gazeuses et liquides de N_2O sur une cellule (la même que celle étudiée lors de la précédente campagne de mesure) ;
- Le suivi en continu des émissions liquides de N_2O en sortie de l'étage de nitrification ;
- Le suivi en continu des formes azotées en entrée et en sortie de la cellule et en sortie de l'étage de nitrification ;
- L'instrumentation de la cellule en divers capteurs afin d'évaluer l'influence de certains paramètres opératoires sur les émissions ;
- La caractérisation des performances épuratoires de l'étage de nitrification par des bilans entrée et sortie.

En dénitrification

- Le suivi en ligne du N_2O dissous en entrée et en sortie des biofiltres biostyr dénitrifiants ;
- Le suivi en continu des formes azotées en entrée et en sortie des biofiltres biostyr dénitrifiants ;
- L'évaluation de l'évolution du ratio $DBO/N-NO_3$ en entrée des biofiltres dénitrifiants ;
- La caractérisation des performances épuratoires des biofiltres biostyr dénitrifiants par des bilans entrée et sortie.

2.2. Détail des mesures effectuées

2.1.1. Mesure en phase liquide

La Figure 1 présente l'emplacement des différents capteurs et préleveurs automatiques employés lors des deux campagnes de mesure. Les sondes de mesure des formes de l'azote (NH_4^+ et NO_3^-) ont été étalonnées sur site la semaine précédant le suivi des émissions de protoxyde d'azote.

Les sondes de mesure du N_2O dissous ont été étalonnées chaque jour du suivi à l'aide de bouteilles de gaz étalon.

Des mesures ponctuelles ont également été réalisées. Elles avaient pour objectif de corriger le signal des sondes mesurant l'ammonium et le nitrate mais aussi d'acquérir des données supplémentaires nécessaires à une étude plus fine du procédé de traitement.

Les différentes analyses réalisées sur les échantillons récoltés sont récapitulées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : bilan des analyses réalisées

	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	NTK	DBO_5	DCO_t	DCO_s	PO_4^-	P_{tot}	MES	pH
Echantillons ponctuels	X	X	X		X			X			X
Echantillons moyens journaliers (bilans Entrée/Sortie)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

2.1.2. Mesure des émissions gazeuses

Les émissions gazeuses ont été quantifiées en continu grâce à un système automatique combiné de collecte et de mesure (Figure 2). Le gaz issu du bassin est collecté à la surface par un collecteur flottant placé au centre du biofiltre étudié ($1,6 \text{ m}^2$ de surface de collecte). Une fois le débit gazeux mesuré avec des débitmètres massiques ayant des gammes de mesure différentes en nitrification ($50\text{-}500 \text{ L/h}$) et en dénitrification ($2,5\text{-}150 \text{ Nm}^3/\text{h}$), la composition du gaz et notamment sa teneur en N_2O est déterminée à l'aide d'un analyseur fonctionnant sur le principe de la spectroscopie dans le domaine de l'infra-rouge (Proceas, AP2E). Les flux émis sont ainsi déterminés en rapportant la composition du gaz à son débit. En nitrification, les données de débit d'injection d'air du biofiltre étudié (données de supervision) sont également utilisées pour comparaison.

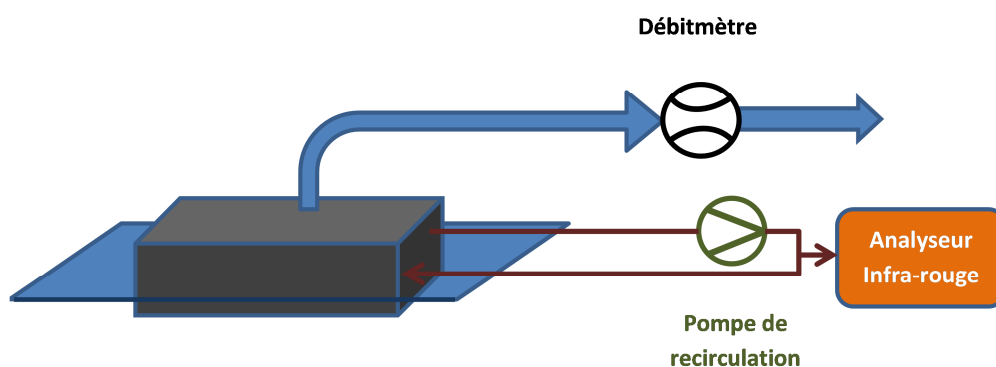


Figure 2 : Schéma du système combiné de collecte et de mesure des émissions gazeuses

Les émissions directes (gazeuses) et indirectes (liquides) de N_2O ont été estimées pour chaque jour de suivi et ont été rapportées à la charge d'azote (N-NH_4 ou N-NO_3) traitée afin d'exprimer un facteur d'émission.

3. Résultats

3.1. Fonctionnement des biofiltres étudiés

Les tableaux 2 et 3 décrivent les principaux paramètres de fonctionnement ainsi que les performances des biofiltres nitrifiant et dénitrifiant, respectivement.

L'écart de température de l'influent entre les deux campagnes de mesure a été estimé à environ 8°C. La température était stable durant l'été (valeur moyenne de 22,5°C) et plus variable durant l'hiver (valeur moyenne de 14°C, [Min=12,8°C – Max=15°C]). Les fortes variations de température en hiver sont liées aux épisodes pluvieux et neigeux survenus lors de la période de mesure.

3.1.1. Biofiltre nitrifiant

En nitrification, bien que la charge hydraulique ait été plus importante en hiver, les charges volumiques (appliquée, éliminée et nitrifiée) de la cellule étudiée sont légèrement plus faibles qu'en été (Tableau 2). Ce résultat s'explique par l'ajout de matériaux filtrants entre la campagne estivale et hivernale. Les performances de nitrification sont similaires lors des deux campagnes de mesure avec un rendement de nitrification moyen de 87% et 88% en hiver et en été, respectivement.

L'intensité de l'aération (exprimée en Nm³ d'air par kgN-NH₄ appliqué), était en hiver 10% supérieure à sa valeur observée en été. Alors que le temps de filtration moyen était de 23,6 h en été, celui-ci a diminué en hiver à une valeur de 21,1 h.

Avec des performances de nitrification similaires, la concentration en nitrite en sortie de la cellule étudiée (JNB27) était plus élevée en hiver. Les prélèvements ponctuels effectués en été indiquent une valeur moyenne de 0,25 ± 0,09 mgN/L (avec 37 échantillons, [Min=0,06 – Max=0,46]) contre une valeur moyenne en hiver de 0,68 ± 0,22 mgN/L (avec 89 échantillons, [Min=0,27– Max=1,20]).

Tableau 2 : Paramètres de fonctionnement et performances d'une cellule de biofiltration nitrifiante

		Débit	CH	CV _{appliquée}	CV _{éliminée}	CV _{nitrifiée}	Taux d'air	Temps de filtration	TSH
		(m ³ /j)	(m ³ /m ² /j)	(kgN/m ³ de matériaux/j)			(Nm ³ /kgN)	(h)	(min)
Été (n=7)	Min	17962	4,3	1,2	1,0	0,9	62,8	22	27,8
	Max	23619	5,7	1,9	1,6	1,2	73,2	26	36,8
	Moyenne	19564	4,7	1,5	1,2	1,0	66,9	23,6	33,9
	σ	1915	0,4	0,2	0,2	0,1	3,3	1,5	3,1
Hiver (n=14)	Min	16111	3,9	1,1	0,9	0,8	63,9	20	23,0
	Max	26791	6,5	1,5	1,2	1,2	80,8	22	38,7
	Moyenne	20426	4,9	1,2	1,0	0,9	73,9	21,1	30,7
	σ	3890	0,9	0,1	0,1	0,1	5,5	0,6	4,8

(CH = Charge hydraulique / CV = Charge volumique / TSH = temps de séjour hydraulique / Taux d'air = débit d'air rapporté à la charge en azote entrante)

3.1.2 Biofiltre dénitrifiant

Les charges hydraulique et volumique par biofiltre dénitrifiant sont en moyenne plus de 24% plus importantes en hiver qu'en été (Tableau 3). Les biofiltres présentaient lors des deux campagnes de mesure d'excellentes performances de dénitrification. Cependant, une légère baisse du rendement de dénitrification a été observée en hiver (94% contre 99% en été). La concentration en nitrite dans l'effluent, estimée à partir des échantillons moyens 24 h, était en moyenne de 0,89 ± 0,49 mgN/L en hiver contre 0,05 ± 0,02 mgN/L en été.

Tableau 3 : Paramètres de fonctionnement et performances par biofiltre dénitrifiant actif

		CH	CV _{appliqué}	CV _{éliminé}	Rendement de dénitrification	Nombre de biofiltres actifs
		m ³ /m ³ /j	kgN/m ³ /j		%	-
Été (n=7)	Min	59	1,71	1,70	98,6	11,0
	Max	85	2,70	2,68	99,3	18,0
	Moyenne	76	2,26	2,24	98,9	16,2
	σ	9	0,37	0,37	0,2	
Hiver (n=14)	Min	72	1,83	1,78	85,7	11,0
	Max	1208	3,07	2,98	99,3	18,0
	Moyenne	98	2,76	2,66	93,1	17,2
	σ	15	0,33	0,33	4,2	

(CH = Charge hydraulique / CV = Charge volumique)

3.2. Emissions de protoxyde d'azote

3.2.1. Répartition liquide/gaz du flux de N₂O

En nitrification, la répartition liquide/gaz du flux de N₂O était contrastée entre les deux campagnes de mesure et très variable lors de la campagne hivernale. En été, la répartition était stable sur l'ensemble de la campagne autour d'une valeur moyenne de 22% liquide – 78% gaz de la quantité totale de N₂O émis par le biofiltre. Lors de la campagne hivernale elle a évolué de 30% liquide – 70% gaz en début de campagne vers 45% liquide – 55% gaz en fin de campagne. La variation de la répartition liquide/gaz a été corrélée à la variation du coefficient de transfert volumique du N₂O $k_{LA_{N_2O}}$ (estimé à partir du $k_{LA_{O_2}}$) en lien avec la température (solubilité du gaz dans l'eau) et le débit d'air injecté.

Les résultats obtenus montrent que le flux de N₂O dissous en nitrification est loin d'être négligeable représentant parfois jusqu'à 45% du flux total. Il est donc nécessaire de le prendre en compte pour réaliser un bilan global des émissions de N₂O.

En dénitrification, un suivi simultané des flux de N₂O gazeux et dissous a été réalisé lors de la campagne estivale sur un biofiltre dénitrifiant. Les résultats indiquent qu'en dénitrification, moins de 1% du flux total de N₂O (gaz + liquide) est émis vers l'atmosphère, ce qui signifie que plus de 99% du flux de N₂O est rejeté dans le milieu récepteur avec l'effluent. D'un point de vue méthodologique, ce résultat a permis de s'affranchir de la mesure des flux de N₂O gazeux en dénitrification lors de la campagne hivernale.

3.2.2. Variabilité des émissions et facteurs d'émission

Le tableau 4 présente les facteurs d'émission (FE) estimés lors des deux campagnes de mesure.

Lors des campagnes de mesure, les émissions journalières de N₂O, en nitrification et en dénitrification, étaient très variables. De plus, les dynamiques liées au procédé (cycle de filtration, lavage) induisent une forte variabilité des émissions de N₂O au cours d'une même journée de suivi.

Les résultats obtenus sur ces deux biofiltres (nitrifiant et dénitrifiant) indiquent, d'une part qu'un suivi en continu des flux de N₂O sur une période minimale correspondant à un cycle de filtration est indispensable pour une bonne estimation des émissions de N₂O en biofiltration. D'autre part, la très forte variabilité des facteurs d'émission suggère que le flux d'azote traité (ou reçu) ne permet pas à lui seul d'expliquer les émissions de N₂O. Celles-ci sont donc influencées par un ensemble de paramètres opératoires.

En l'absence de données sur les facteurs d'émission de N₂O par les procédés de biofiltration, les facteurs d'émission mesurés sur site ont été comparés à ceux proposés par défaut par le GIEC. Pour rappel, la méthode de calcul des émissions de N₂O proposée par le GIEC considère qu'une fraction de l'azote entrant est émise sous forme gazeuse au sein du procédé (émission directe correspondant à

0,037% du flux de NTK entrant), le N₂O dissous en sortie de station est négligé et il est considéré qu'une fraction de l'azote total contenu dans les eaux traitées sera émise sous forme de N₂O lors de sa transformation dans les rivières et estuaires (émission indirecte correspondant à 0,5% du flux d'azote total sortant).

Tableau 4 : Facteurs d'émission du N₂O

	Eté (n=7)	Hiver (n=14)
Nitrification	FE Total (N-N ₂ O/N-NH ₄ traité) %	
Moyenne	2,26	4,86
Ecart-type	0,46	0,54
Coefficient de Variation	20%	11%
Dénitrification	FE liquide (N-N ₂ O / N-NO ₃ traité) %	
Moyenne	1,28	0,219
Ecart-type	1,99	0,331
Coefficient de Variation	155%	150%

En nitrification, le rapport moyen de 2 entre la valeur minimale et maximale du facteur d'émission de N₂O (FE) au cours d'un même cycle de filtration (c.-à-d. entre deux cycles de lavage) est mesuré. Le facteur d'émission moyen lors de la campagne estivale est de 2,26% de la charge ammoniacale traitée et plus du double (4,89%) lors de la campagne hivernale. Le coefficient de variation pour ce facteur est respectivement de 20% et 11% en été et en hiver.

Le flux de N₂O gazeux émis par le biofiltre nitrifiant a été comparé à celui estimé avec le facteur d'émission directe par défaut du GIEC. Les résultats obtenus indiquent que les flux (émission directe) mesurés sur site sont en moyenne 37 et 62 fois supérieurs à ceux estimés par le GIEC pour la campagne estivale et hivernale, respectivement.

En dénitrification, le facteur d'émission est en moyenne de 1,28% et 0,22% N-NO₃ traité en été et en hiver, respectivement. Le coefficient de variation de ce facteur, qui est supérieur à 150%, indique la très forte variabilité des émissions.

Le flux de N₂O dissous en sortie des biofiltres dénitrifiants a été comparé à celui estimé avec le facteur d'émission indirecte du GIEC (0,5% de l'azote total sortant). Il faut préciser que ce flux ne correspond pas tout à fait aux émissions indirectes telles qu'elles sont définies dans la méthode du GIEC, puisque la fraction additionnelle d'azote total qui serait potentiellement transformée en N₂O dans le milieu naturel n'a pas été intégrée, en l'absence de données chiffrées. Nos résultats minimisent donc par définition les émissions indirectes de N₂O. Cependant ils indiquent que les flux de N₂O dissous mesurés en sortie de dénitrification sont en moyenne 18 et 1,7 fois supérieurs à ceux estimés par le GIEC pour la campagne estivale et hivernale, respectivement.

3.3. Lien entre les émissions et les paramètres opératoires

3.3.1. En nitrification

Le lien entre les émissions observées et les paramètres opératoires de la cellule étudiée a fait l'objet d'une analyse statistique à l'aide du logiciel R. Seules les données mesurées en continu ont été considérées pour l'analyse. Aussi, les données ponctuelles de concentration en nitrite, dont le nombre ne permettait pas de calculer une moyenne représentative de certaines périodes de suivi (en particulier pour les nuits et les week-ends), n'ont pas été considérées. Les paramètres explicatifs ont été mis en évidence selon le critère statistique AIC « critère d'information d'Akaike » selon la méthode décrite par Cornillon *et al.* (2012).

Les résultats obtenus (Tableau 5) indiquent que les émissions de N₂O sont principalement corrélées à 6 paramètres introduits dans l'étude statistique, par ordre d'importance : (1) température de l'influent, (2) concentration en ammonium de l'influent, (3) débit d'influent, (4) concentration en nitrate de l'influent, (5) temps de filtration et (6) débit d'air.

Tableau 5 : Coefficients estimés pour les 6 paramètres explicatifs des émissions mesurées

Variabes	Valeur estimée	Erreur standard	Pr (> t)
Effluent temperature	-0.83553	0.04701	< 2.00e-16
Influent NH ₄ concentration	0.46390	0.04824	< 2.00e-16
Influent flow	0.30154	0.05727	5.42e-7
Influent NO ₃ concentration	0.19510	0.04434	2.19e-5
Filtration time	0.16610	0.02651	4.69e-9
Air flow rate	0.15699	0.05579	5.63e-3

L'augmentation des émissions de N₂O avec la charge en ammonium reçue ou traitée (indiquée ici par un effet positif de [NH₄]_{inf}, débit liquide et débit d'air) est en accord avec les résultats de la littérature en boues activées (Chandran et al. 2011, Yu et al. 2010). En effet, une augmentation de la charge en azote est susceptible de favoriser les deux voies biologiques de production de N₂O par les bactéries ammonium oxydantes (l'oxydation de l'hydroxylamine et la dénitrification autotrophe).

Les émissions mesurées lors de la campagne hivernale sont plus importantes qu'en été. Ce résultat est confirmé par l'analyse statistique qui indique un **effet négatif de la température sur les émissions**. Le comparatif des performances de la cellule étudiée entre les deux campagnes de mesure suggère que l'effet négatif de la température sur les émissions traduit en réalité une augmentation des émissions avec l'épaisseur du biofilm et une probable limitation de l'oxygène au sein du biofilm. L'hypothèse d'un biofilm plus dense en hiver est plausible car elle permet d'expliquer : (1) le maintien de la charge volumique nitrifiée avec une réduction de la température de l'eau de 8°C environ, (2) la réduction du temps de filtration, (3) l'augmentation de la concentration en nitrite dans l'effluent.

Il est suspecté que dans les zones profondes du biofilm (i.e. en absence d'oxygène mais en présence d'hydroxylamine), les bactéries ammonium oxydantes réduisent le nitrite en N₂O en utilisant l'hydroxylamine comme donneur d'électrons. Ainsi, nos résultats suggèrent que l'augmentation des émissions en hiver est liée à une production plus importante de N₂O par la voie de la dénitrification autotrophe. Il apparaît donc que le contrôle de l'épaisseur du biofilm constitue une stratégie de réduction des émissions de N₂O. Comme l'indique l'analyse statistique, le **temps de filtration** qui est un paramètre explicatif des émissions pourrait constituer un moyen de contrôle de l'épaisseur du biofilm.

Pour finir, l'analyse statistique suggère que la **concentration en nitrate de l'influent** a un impact sur les émissions de N₂O. Ce paramètre n'a jamais été identifié dans la littérature comme ayant une influence sur les émissions de N₂O en nitrification. L'impact de ce paramètre sur les processus biologiques de production de N₂O reste inexpliqué.

3.3.2. En dénitrification

Le comparatif des flux de N_2O dissous en entrée et en sortie des biofiltres dénitrifiants (présenté sur la Figure 3) indique que la majeure partie du temps le flux sortant est inférieur au flux entrant. Les émissions gazeuses étant négligeables (§ 3.2.1 Répartition liquide/gaz), ce résultat indique donc que la dénitrification hétérotrophe consomme une partie du flux de N_2O issu de l'étage de nitrification. L'abattement du N_2O dissous était en moyenne de 86% lors de la campagne hivernale (les données obtenues lors de la campagne estivale ne permettent pas d'établir une moyenne). Néanmoins des pics de production ont été ponctuellement observés lors des deux campagnes de mesure. Ces derniers ont principalement été observés lors : (i) des périodes de lavage des filtres et (ii) de dysfonctionnements du dosage de méthanol entraînant une réduction du ratio DBO/N en dessous de 3.

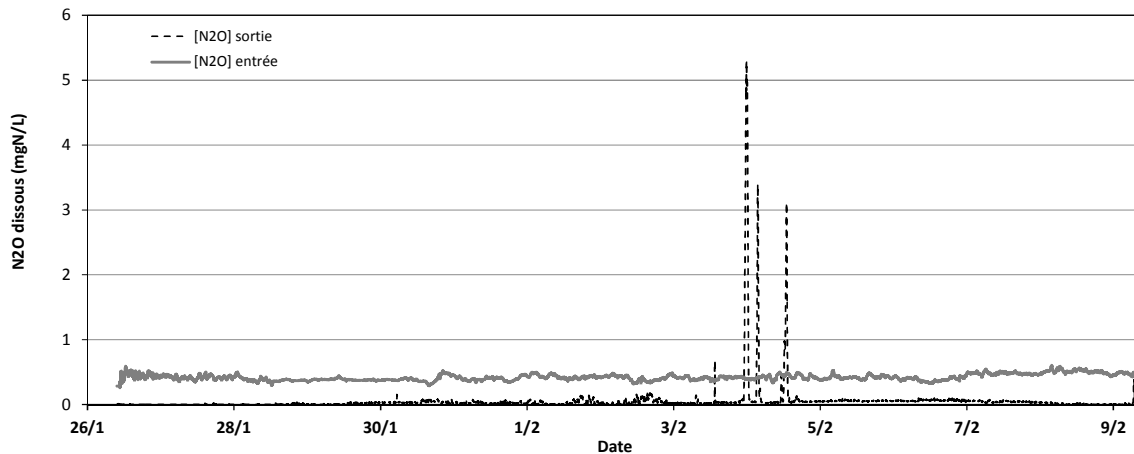


Figure 3 : Concentration en N_2O dissous en entrée et sortie de la post-dénitrification (campagne Hiver)

Les productions nettes de N_2O (différences entre les flux sortants et entrants du procédé) observées lors des défauts d'alimentation en méthanol durant la campagne de mesure hivernale sont illustrées sur la Figure 4. Ces émissions sont relatives aux trois pics de concentration en N_2O mesurés en sortie de dénitrification et observables sur la Figure 3 le 04/02.

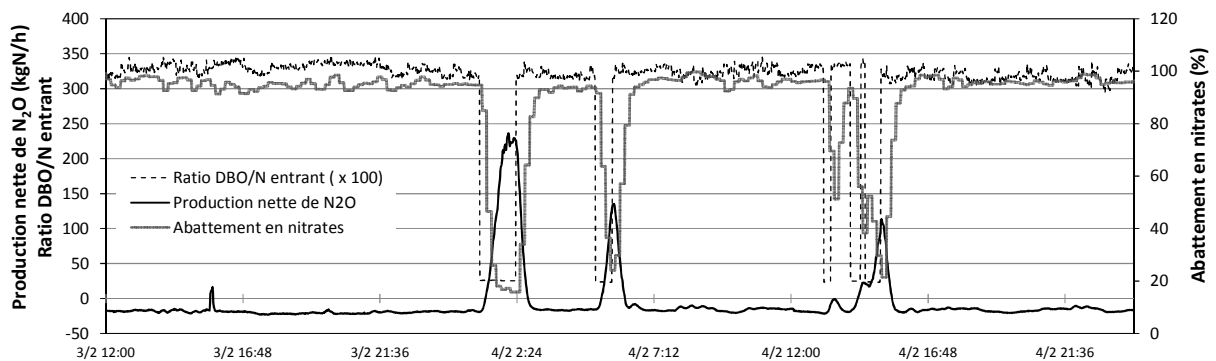


Figure 4 : Production nette de N_2O et abattement en nitrates lors des défauts d'alimentation en méthanol (campagne Hiver)

Le rendement de dénitrification (abattement en nitrates) décroît rapidement après chaque défaut d'alimentation en méthanol induisant la diminution du ratio DBO/N. Dans le même temps, la production nette de N_2O augmente rapidement.

En dehors des périodes de dysfonctionnement de l'ajout de méthanol, la production nette négative observée reflète, comme indiqué précédemment un abattement du N_2O d'en moyenne 95%.

Bien que les émissions nettes de N_2O lors des phases de lavage du filtre représentant moins de 1% du flux de N_2O émis lors d'un cycle de filtration complet, elles sont largement plus prononcées lors d'épisodes de baisse du ratio C/N. Ces résultats montrent clairement qu'il convient de contrôler l'apport en méthanol pour : (1) limiter la production de N_2O et (2) maximiser sa consommation par la dénitrification hétérotrophe.

4. Bilan azote sur la filière et estimation du bilan carbone

4.1. Bilan azote de la filière biofiltration

Sur la base des résultats de la campagne hivernale (approche filière), un bilan complet de N_2O sur la filière nitrification-dénitrification est possible. Néanmoins, certaines hypothèses de calcul sont nécessaires pour réaliser ce bilan, à savoir :

- Les flux et rendements moyens de tous les filtres nitrifiants sont similaires à ceux mesurés sur le biofiltre étudié ;
- Les débits en entrée des étages de nitrification et de dénitrifications sont égaux ;
- Les performances épuratoires de l'ensemble des biofiltres dénitrifiants de la station (biostyr et biofor) sont similaires sur les paramètres nitrate et N_2O_{dissous} .

Sous ces hypothèses, les flux d'azote ($NGL = NTK + NO_3 + NO_2$) ainsi que le détail des flux de N_2O sont, lors d'une journée moyenne de mesure en conditions hivernale, détaillés sur la Figure 5.

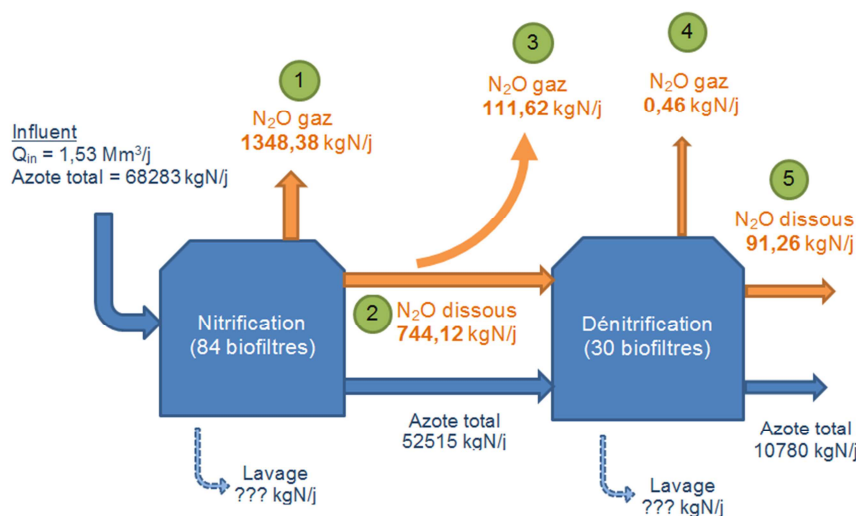


Figure 5 : détail des flux d'azote (NGL) et de N_2O dans la filière nitrification-dénitrification durant une journée moyenne de la campagne hivernale.

(1) = flux gazeux de N_2O émis en nitrification / (2) = flux de N_2O dissous sortant de la nitrification / (3) = pertes potentielles de gaz entre la sortie de nitrification et l'entrée de l'étape de dénitrification¹ / (4) = flux de N_2O gazeux émis en dénitrification (estimé à partir des résultats de la campagne de mesure estivale) / (5) = flux moyen de N_2O sortant de la dénitrification et rejeté dans le milieu naturel

Si l'on considère l'ensemble nitrification-dénitrification, le facteur d'émission global de la filière, calculé en sommant (1), (4) et (5) est de 2,11% de l'azote total entrant. Ce chiffre, comparé aux 3,06 % de l'azote entrant en ne considérant que la nitrification (gaz (1) + liquide (2)), nous montre la nécessité d'étudier la filière dans son ensemble pour aboutir à des résultats cohérents avec le fonctionnement réel de l'installation.

4.2 Bilan carbone de la filière

Le bilan carbone de la filière peut être réalisé en considérant les émissions directes (gazeuses) et les émissions indirectes (liquides) de la filière. Les émissions directes prennent en compte les flux (1) et (4) illustrés sur la Figure 5 (le flux issu de (3) n'est pas comptabilisé compte tenu des incertitudes importantes qui lui sont associées). Les émissions indirectes représentent le flux (5).

Le bilan carbone lié au fonctionnement des unités de biofiltration tient compte du méthanol injecté comme source de carbone nécessaire à la dénitrification et des dépenses énergétiques liées : i) au pompage/relevage des effluents, ii) à l'aération (pour la nitrification) et iii) aux appareils électriques annexes (éclairage, ventilation, autres pompes, nommés TGTB pour tableau général basse tension).

¹ Les pertes ont été estimées en comparant les sondes placées en sortie du bassin de nitrification étudié et en entrée de l'étape de dénitrification.

Les équivalents carbone utilisés pour les calculs sont issus des données du rapport GIEC de 2013 : 114 kgCO₂/kWh pour l'aération et le pompage/relevage ; 0,759 kgCO₂/kg pour le méthanol et 265 kgCO₂/kgN₂O.

Sous ces conditions et en considérant les mêmes hypothèses que pour le bilan azote, le bilan carbone est celui détaillé dans le Tableau 6. L'impact carbone lié à chaque poste émetteur de CO₂ dans ce bilan est illustré sur la Figure 6.

Tableau 6 : Bilan carbone de la filière incluant les émissions de N₂O (basé sur les résultats de la campagne de mesure hivernale)

	Consommation	Emissions (kgN-N ₂ O/j)	Equivalent CO ₂ (TCO ₂ /j)
Pompage/relevage	71 MWh/j		8,2
Aération	104 MWh/j		11,9
Autre consommation électrique (TGTB)	44 MWh/j		5,0
Injection de méthanol ²	168 m ³ /j		100,5
Emissions directes de N ₂ O (gaz)		1349	561,7
Emissions indirectes de N ₂ O (liquide)		91	38,0

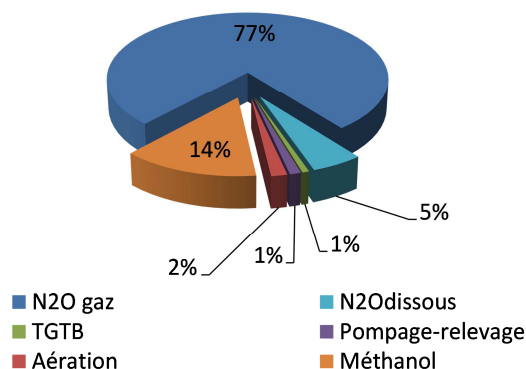


Figure 6 : Contribution de chaque poste émetteur de CO₂ au bilan carbone de la filière

Les émissions de N₂O représentent 82,7% du bilan carbone de la filière soit quasiment 5 fois les émissions indirectes de CO₂ liées à l'aération, le pompage, le relevage et l'injection de méthanol.

Ces chiffres montrent de manière claire l'importance de la prise en compte de valeurs appropriées des facteurs d'émission de N₂O pour la réalisation de bilans carbone. A titre d'exemple, si les facteurs recommandés par le GIEC étaient utilisés pour ce même bilan carbone, la tendance serait opposée avec des émissions de N₂O représentant seulement 20% du bilan total de la station. L'injection de méthanol représenterait alors la plus grande partie de ce bilan (64,2%). Dans ce cas de figure, les émissions de N₂O représenteraient un bilan journalier de 31 Tonnes équivalent CO₂ (contre 600 Tonnes de CO₂ estimées à partir des mesures).

² Pour l'estimation du bilan CO₂, la densité du méthanol est considérée égale à 0,79.

5. Conclusions

Les principales conclusions de cette étude sont :

- Les émissions de N_2O en nitrification tertiaire et en post dénitrification sont très variables aussi bien à l'échelle de la journée qu'au cours des campagnes de mesure. Un suivi continu des flux de N_2O sur une période minimale correspondant à un cycle de filtration est nécessaire pour une bonne estimation des émissions.
- En dénitrification, plus de 99% du flux total de N_2O (gaz + liquide) est rejeté dans le milieu récepteur avec l'effluent. En nitrification, la répartition gaz/liquide du flux de N_2O varie en fonction de la température et du débit de gaz appliqué. Que ce soit en nitrification ou en dénitrification, les flux de N_2O dissous représentent une part importante du flux total. Il convient donc de les considérer dans le bilan.
- Les facteurs d'émission de N_2O sont plus importants en nitrification qu'en dénitrification. Ils varient de 2,26% à 4,86% de la charge ammoniacale traitée en nitrification contre 1,28% à 0,22% de la charge en nitrate traité en post-dénitrification. Les facteurs par défaut du GIEC sous-estiment les émissions réelles des biofiltres nitrifiant et dénitrifiant.
- Le contrôle de l'épaisseur du biofilm et de l'aération constituerait une stratégie de réduction des émissions de N_2O en nitrification.
- La dénitrification hétérotrophe permet la réduction d'une partie du N_2O dissous issu de la nitrification. Afin maximiser ce taux de réduction, il convient d'optimiser le dosage de méthanol.

6. Bibliographie

- Ahn, J.H., Kim, S., Park, H., Rahm, B., Pagilla, K. and Chandran, K. (2010)** N₂O Emissions from Activated Sludge Processes, 2008–2009: Results of a National Monitoring Survey in the United States. *Environmental Science & Technology* 44(12), 4505-4511.
- Bollon, J., Filali, A., Fayolle, Y., Guerin, S., Rocher, V. and Gillot, S. 2016a.** Full-scale post denitrifying biofilters: sinks of dissolved N₂O? *Science of The Total Environment*, 563–564, 320-328.
- Bollon, J., Filali, A., Fayolle, Y., Guerin, S., Rocher, V. and Gillot, S. 2016b.** N₂O emissions from full-scale nitrifying biofilters. *Water Research*, 102, 41-51.
- Cornillon, P.P., Guyader, A., Husson, F., Jégou, N., Josse, J., Kloareg, M., Matzner-Løber, E. and Rouvière, L. (2012)** R for Statistics. CRC/Chapman & Hall. London.
- Czepiel, P., Crill, P. and Harriss, R. (1995)** Nitrous-Oxide Emissions from Municipal Waste-Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 29(9), 2352-2356
- GIEC (2013) Climate change 2013** : the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In : Stocker TF, Qin D, Plattner G-K, Tinor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley PM, editors. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press; 2013. [1535 pp.].
- Kampschreur, M.J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M. and van Loosdrecht, M.C.M. (2009)** Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research* 43(17), 4093-4103.
- Law, Y., Ye, L., Pan, Y. and Yuan, Z. (2012)** Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 367(1593), 1265-1277.
- Wunderlin, P., Mohn, J., Joss, A., Emmenegger, L. and Siegrist, H. (2012)** Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 46(4), 1027-1037.

7. Table des illustrations

Figure 1 : Emplacement du collecteur de gaz et des capteurs en ligne	9
Figure 2 : Schéma du système combiné de collecte et de mesure des émissions gazeuses	10
Figure 3 : Concentration en N ₂ O dissous en entrée et sortie de la post-dénitrification (campagne Hiver)	15
Figure 4 : Production nette de N ₂ O et abattement en nitrates lors des défauts d'alimentation en méthanol (campagne Hiver)	15
Figure 5 : détail des flux d'azote (NGL) et de N ₂ O dans la filière nitrification-dénitrification durant une journée moyenne de la campagne hivernale.	16
Figure 6 : Contribution de chaque poste émetteur de CO ₂ au bilan carbone de la filière.....	17

8. Liste des tableaux

Tableau 1 : bilan des analyses réalisées	10
Tableau 2 : Paramètres de fonctionnement et performances d'une cellule de biofiltration nitrifiante... ..	11
Tableau 3 : Paramètres de fonctionnement et performances par biofiltre dénitrifiant actif.....	12
Tableau 4 : Facteurs d'émission du N ₂ O.....	13
Tableau 5 : Coefficients estimés pour les 6 paramètres explicatifs des émissions mesurées	14
Tableau 6 : Bilan carbone de la filière incluant les émissions de N ₂ O (basé sur les résultats de la campagne de mesure hivernale).....	17

9. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le personnel Irstea Antony pour leur contribution au travail présenté dans ce rapport.

Merci également aux exploitants de l'unité de biofiltration étudiée pour leur aide sur site ainsi que pour les données fournies.

Onema
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr

Irstea
1 rue Pierre-Gilles de Gennes
CS 10030
92761 Antony Cedex

0 1 40 96 60 02

www.irstea.fr