

2013-2015 – « l'eau et les aménagements urbains » - Action 39 – sous action 1.2



# PROTOCOLES DE MESURE DES EMISSIONS DE N<sub>2</sub>O DANS LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES ERUs

## Etat des connaissances

Rapport final

<b>Julien BOLLON</b>	<b>(IRSTEA)</b>
<b>Ahlem FILALI</b>	<b>(IRSTEA)</b>
<b>Yannick FAYOLLE</b>	<b>(IRSTEA)</b>
<b>Sylvie Gillot</b>	<b>(IRSTEA)</b>

Décembre 2013

Convention Onema-Irstea

- **AUTEURS**

**Julien BOLLON**, Ingénieur de recherche (Irstea), [julien.bollon@irstea.fr](mailto:julien.bollon@irstea.fr)

**Ahlem FILALI**, Chargée de recherche (Irstea), [ahlem.filali@irstea.fr](mailto:ahlem.filali@irstea.fr)

**Yannick FAYOLLE**, Ingénieur de recherche (Irstea), [yannick.fayolle@irstea.fr](mailto:yannick.fayolle@irstea.fr)

**Sylvie GILLOT**, Directrice de recherche (Irstea), [Sylvie.gillot@irstea.fr](mailto:Sylvie.gillot@irstea.fr)

- **CORRESPONDANTS**

**Onema : Céline Lacour**, Chargée de mission sur l'eau et les aménagements urbains (Onema), [celine.lacour@onema.fr](mailto:celine.lacour@onema.fr)

**Droits d'usage** : accès libre

**Niveau géographique** : mondial

**Couverture géographique** : international

**Niveau de lecture** : professionnels

- **RESUME**

La détermination des facteurs d'émission de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) des procédés d'épuration est nécessaire pour la réalisation des analyses du cycle de vie et des bilans d'émissions de gaz à effet de serre des procédés. Cependant cette détermination implique la mise en place de méthodes de mesure fiables et adaptées aux procédés étudiés.

La détermination des flux gazeux nécessite trois opérations distinctes : une technique de collecte des gaz, une technique de mesure des débits gazeux et une technique de quantification de la concentration de N<sub>2</sub>O dans le gaz. Les protocoles fréquemment utilisés dans la littérature pour l'ensemble de ces opérations sont synthétisés dans ce document. Les différences entre les protocoles employés pour les procédés intensifs et les procédés extensifs sont détaillées. Aussi, les protocoles retenus par IRSTEA pour ses campagnes de mesures *in situ* ainsi que les améliorations qu'il leur apporte seront exposées. L'ensemble de ces méthodes permettent *in fine* de caractériser les facteurs d'émission des procédés d'épuration.

Pour aller plus loin, la mesure de la concentration de N<sub>2</sub>O en phase liquide est nécessaire si l'on désire quantifier les flux de N<sub>2</sub>O en sortie de station d'épuration et caractériser plus finement les mécanismes de production. Différentes techniques de mesure en phase liquide existent ; la récente méthode des microsondes de type Clarke permettant un suivi continu de la concentration en N<sub>2</sub>O dissous semble prometteuse et particulièrement adaptée à cet effet.

- **MOTS CLES : PROTOXYDE D'AZOTE, N<sub>2</sub>O, TRAITEMENT DE L'EAU, PROTOCOLE OPERATOIRE, EMISSIONS GAZEUSES, GAZ A EFFET DE SERRE, PROCEDE INTENSIF, PROCEDE EXTENSIF, TECHNIQUES *IN SITU*.**

- **PROTOCOLS OF N<sub>2</sub>O EMISSIONS MEASUREMENT IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS**

- **ABSTRACT**

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emission factors must be determined for wastewater treatment plants. This can help establishing life cycle analysis and greenhouse gas balance as close as possible to reality. However this implies the settlement of reliable and adapted measuring methods.

Gas flux determination implies three distinct operations: a gas collection technique, a gas flux measurement technique and a technique for the measurement of N<sub>2</sub>O concentration. However, these techniques may be different from one study to another. The main measurement protocols used in the literature for both intensive and extensive processes are presented. Protocols retained by IRSTEA for its *in situ* measurement campaigns are also presented.

Measuring dissolved N<sub>2</sub>O concentration can be necessary to quantify N<sub>2</sub>O fluxes leaving the process and to deeply analyze the mechanisms of N<sub>2</sub>O production. Many measurement techniques exist for liquid phase analysis but recent Clark-type microsensors technique allows continuous measurement and seems to be promising for future researches.

- **KEY WORDS: NITROUS OXIDE, N<sub>2</sub>O, WASTEWATER TREATMENT, FULL SCALE MEASUREMENT PROTOCOL, GASEOUS EMISSION, GREENHOUSE GAS, INTENSIVE PROCESS, EXTENSIVE PROCESS, *IN SITU* TECHNIQUES.**

- **SOMMAIRE**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Méthodes de mesure du protoxyde d'azote en phase liquide.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Méthode électrochimique .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Méthode des équilibres liquide-gaz.....</b>	<b>7</b>
<b>3. Méthodes de mesure du protoxyde d'azote en phase gazeuse .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Mesure dans les procédés intensifs .....</b>	<b>8</b>
3.1.1. Méthode de collecte des échantillons gazeux .....	8
3.1.2. Méthode de mesure des débits gazeux .....	8
3.1.3. Méthodes de quantification de N <sub>2</sub> O dans le gaz .....	10
3.1.4. Diversité des protocoles employés .....	11
<b>3.2. Mesures dans les procédés extensifs .....</b>	<b>12</b>
<b>4. Protocoles opératoires utilisés à IRSTEA.....</b>	<b>13</b>
<b>5. Conclusions.....</b>	<b>14</b>
<b>7. Sigles &amp; Abréviations .....</b>	<b>16</b>
<b>8. Bibliographie .....</b>	<b>17</b>
<b>9. Table des illustrations .....</b>	<b>19</b>

- **PROTOCOLES DE MESURE DES EMISSIONS DE N<sub>2</sub>O DANS LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES ERUS**

## 1. Introduction

L'étude du protoxyde d'azote dans le traitement de l'eau fait intervenir des domaines de recherche très différents tels que le génie des procédés, la microbiologie ou l'hydrodynamique. Elle doit aussi nécessairement faire intervenir les aspects méthodologiques de quantification des émissions du protoxyde d'azote, que ce soit en phase liquide ou en phase gazeuse. Ces méthodologies doivent permettre la détermination des flux matières dont la connaissance est indispensable si l'on désire analyser les mécanismes complexes intervenant dans le traitement de l'azote.

Le présent document a pour objectifs :

i) de décrire les méthodes les plus couramment utilisées dans la littérature scientifique pour quantifier les flux de N<sub>2</sub>O, que ce soit en phase liquide ou en phase gazeuse. Les différents protocoles employés dans les procédés d'épuration intensifs (par exemple les procédés par boues activées) et extensifs (par exemple les filtres plantés de roseaux) seront présentés.

ii) de présenter les méthodes qu'IRSTEA retient pour ses campagnes de mesure sur site ainsi que les améliorations développées pour certaines de ces méthodes.

## 2. Méthodes de mesure du protoxyde d'azote en phase liquide

Il est possible de déterminer la concentration de protoxyde d'azote dissous. Cette mesure permet d'une part de comparer les processus de production de N<sub>2</sub>O en phase liquide aux émissions en phase gazeuses, mais aussi de distinguer les processus biochimiques de production autotrophes et hétérotrophes. Il existe deux méthodes principales de mesure en phase liquide : la méthode par microélectrodes et la méthode des équilibres gazeux.

### 2.1. Méthode électrochimique

La méthode par microélectrode est avantageuse du fait de sa facilité de mise en place et sa rapidité de réponse théorique, comprise entre 15 et 45 secondes en fonction du matériel.

Le principe de ces microsondes est similaire aux électrodes de type Clark dont un schéma de principe est présenté sur la figure 1. Une différence de potentiel, de 700 mV est imposée entre une anode (Argent) et une cathode de Platine via un électrolyte. Sous son effet se produisent des réactions d'oxydo-réduction. Le courant induit par ces réactions d'oxydo-réduction, proportionnel à la concentration en oxydant que l'on souhaite mesurer, est amplifié et enregistré sur un ordinateur. Dans le cas de la mesure de N<sub>2</sub>O, la technologie mise en œuvre fait intervenir une solution additionnelle d'ascorbate qui permet la réduction de l'oxygène à la surface d'une cathode de protection. Ainsi, l'électrode est insensible à l'oxygène dissout. Cette technologie permet des mesures en continu dans une gamme de concentration de 0 à 30 mgN<sub>2</sub>O.L<sup>-1</sup> avec une limite de détection de 0,1 μmol N<sub>2</sub>O.L<sup>-1</sup>. En 2013, il n'existe qu'un seul fabricant et distributeur de ce type d'électrode (Unisense A/S, Aarhus, Danemark). Bien que cette technologie soit avantageuse pour le suivi continu, son défaut majeur est lié à la grande fragilité des sondes. Les mesures *in situ* doivent donc être conduites avec d'extrêmes précautions pour ne pas endommager le matériel. De plus, la durée de vie des électrodes est limitée (de 4 à 6 mois pour une utilisation de 24h/24 et 7j/7) et la mesure peut être affectée par la température (possibilité de corriger ce signal) et certaines espèces chimiques, en particulier NO, NH<sub>3</sub> et HNO<sub>2</sub> (Jenni *et al.*, 2012).

Comme dans toute mesure, la précision de mesure est dépendante de la valeur mesurée. Or, pour l'étude de N<sub>2</sub>O, les concentrations mesurées sont très variables en fonction du type de procédé, des dimensions des ouvrages et des conditions de traitement. Certains auteurs observent ainsi des variations d'un facteur 100 sur les concentrations en N<sub>2</sub>O dissous d'un procédé à l'autre (Foley *et al.*, 2010). Les concentrations mesurées peuvent alors être extrêmement faibles et de l'ordre de la limite de détection. Dans ces circonstances, le bruit de fond peut être assez proche de la valeur mesurée, ce qui entraîne une incertitude de mesure élevée.

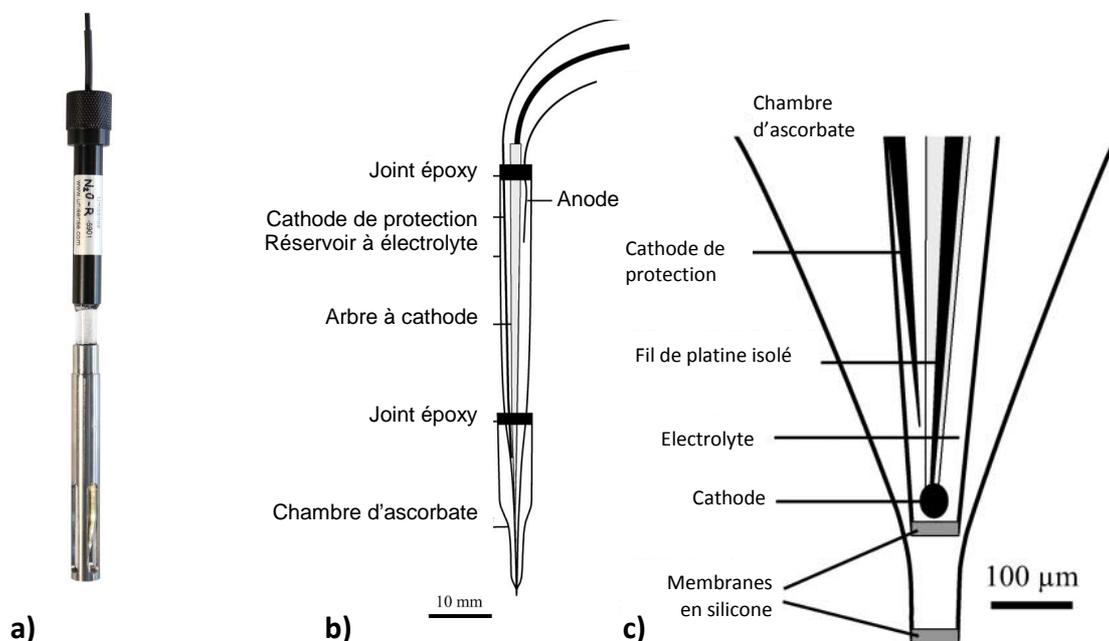


Figure 1 : Détail d'une microélectrode de type Clark pour la mesure de protoxyde d'azote dissous: a) photographie d'une sonde N<sub>2</sub>O-R, (Unisense A/S, Aarhus, Danemark), b) schéma global, c) détail de la pointe (Andersen et al., 2001)

## 2.2. Méthode des équilibres liquide-gaz

La seconde technique est basée sur la méthode des équilibres liquide-gaz, décrite par Sümer *et al.*, (1995). Pour chaque mesure, une aliquote de liquide à analyser, de volume connu, est insérée dans une bouteille sertie de volume connu. Afin de stopper toute activité microbienne et de dégazer le protoxyde d'azote dissous, 1 mL d'acide sulfurique à 1N est ajouté et le flacon est ensuite pasteurisé dans un bain-marie à 80°C pendant 1 heure. Après refroidissement, le gaz contenu dans le volume vacant du flacon est prélevé et analysé par chromatographie en phase gazeuse (voir « 3.1.3 méthode de quantification de N<sub>2</sub>O dans le gaz »). Connaissant le volume de gaz dans la bouteille et la concentration en protoxyde d'azote de celui-ci, il est possible de déterminer la quantité d'azote sous forme protoxyde présente sous forme dissoute dans l'échantillon initial.

Cette technique peut s'avérer contraignante si l'on désire rapprocher les points de mesure car elle nécessite une multiplication des échantillons. De plus, il est nécessaire de réaliser les mesures rapidement après prélèvement car l'activité biologique du milieu peut modifier les caractéristiques de l'échantillon. Néanmoins, elle peut s'avérer utile pour des mesures ponctuelles.

Le Tableau 1 synthétise les avantages et inconvénients des deux méthodes présentées.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure de N<sub>2</sub>O en phase liquide.

	Avantages	Inconvénients
<b>Méthode électrochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi continu</li> <li>- Faible limite de détection</li> <li>- Temps de réponse rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bruit de fond élevé aux faibles concentrations</li> <li>- Fragilité, durée de vie limitée</li> <li>- Interférences possibles</li> </ul>
<b>Equilibres liquide-gaz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode robuste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi ponctuel uniquement</li> <li>- Complexité du protocole</li> <li>- Faible stabilité de l'échantillon</li> </ul>

## 3. Méthodes de mesure du protoxyde d'azote en phase gazeuse

La détermination des flux massiques de N<sub>2</sub>O sous forme gazeuse implique : (1) une technique de collecte des gaz issus des ouvrages de traitement des eaux, (2) une technique de mesure des débits gazeux associés et (3) une technique de mesure de la concentration en N<sub>2</sub>O dans le gaz recueilli.

Ces techniques peuvent différer d'un procédé à l'autre, en particulier entre les procédés extensifs et les procédés intensifs<sup>1</sup>.

### 3.1. Mesure dans les procédés intensifs – type boues activées

#### 3.1.1. Méthode de collecte des échantillons gazeux

La méthode couramment utilisée est la méthode du collecteur présentée sur la Figure 2 (Chandran, 2011). Pour résumer, un organe en forme de demi-sphère ou de parallélépipède creux et muni de flotteurs est déposé à la surface du liquide à la position désirée. Le gaz émis par le procédé est piégé par cet organe et est extrait (soit par la seule pression du gaz soit à l'aide de pompes). Le gaz recueilli est soit directement analysé (analyse en continu) soit prélevé (sacs de prélèvements gazeux, flacons, bouteilles) pour son analyse ultérieure. Cette méthode simple permet de réaliser des mesures ciblées sur le procédé étudié, et autorise, par exemple l'étude de la variabilité spatiale des émissions.

Dans le cas de procédés totalement couverts et hermétiques, il est possible d'utiliser directement les lignes d'extraction du gaz pour la collecte des échantillons et la mesure des débits gazeux (Daelman *et al.*, 2013). Cette technique, qui n'est pas applicable dans la totalité des installations, ne permet qu'une mesure globale (non ciblée spatialement) des flux gazeux. De plus, il s'agira dans ce cas de figure de s'assurer que le flux gazeux extrait est bien représentatif du flux moyen émis par le procédé (mélange gazeux homogène avant extraction).

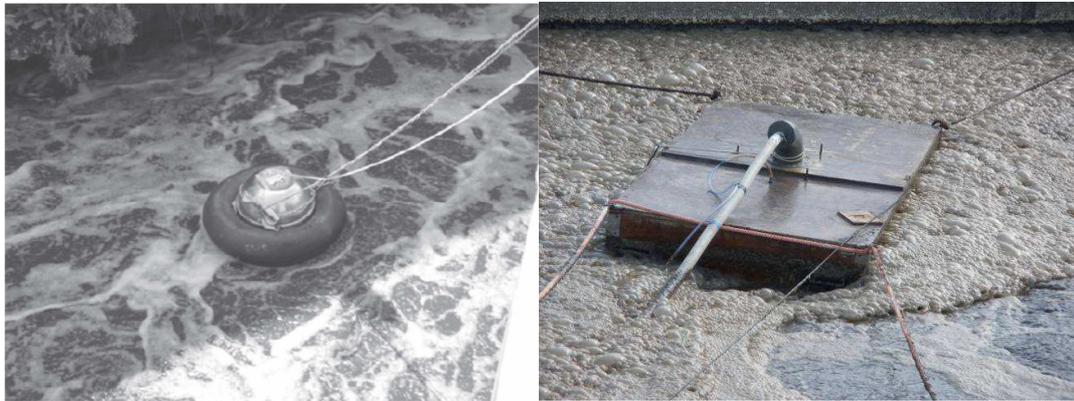


Figure 2 : Exemples de collecteurs flottants utilisés pour la collecte de gaz gazeux (Chandran, 2011), droite (Filali *et al.*, 2013).

#### 3.1.2. Méthode de mesure des débits gazeux

Dans un procédé classique d'épuration tel que le procédé à boues activées, le traitement de l'azote est réalisé par l'alternance de conditions aérobies (présence d'oxygène), nécessaires à la nitrification, et anoxiques (faible concentration en oxygène), nécessaires à la dénitrification. Le protoxyde d'azote pouvant être formé et émis sous forme gazeuse lors de ces deux processus, il est nécessaire de disposer de méthodes de mesure adaptées aux deux conditions de traitement.

Pour la mise en place de conditions aérobies, différentes technologies d'aération existent (par exemple aération de surface par brosse, turbines immergées, disques biologiques...etc). Cependant, les techniques d'aération de fond par diffusion d'air surpressé sont couramment utilisées (Fayolle *et al.*, 2007). Dans ce cas, un grand volume d'air est injecté à la base des bassins et va être recueilli dans les collecteurs flottants au niveau de la surface. Le débit gazeux pourrait être évalué en considérant les données techniques d'aération du procédé étudiée (débit surfacique moyen). Cependant, cette approche simplificatrice reste très approximative, la distribution spatiale des flux gazeux étant très hétérogène et dépendante des conditions hydrodynamiques. Ainsi, il est nécessaire de déterminer précisément les débits sous collecteur.

Deux techniques différentes permettent des mesures sur ces deux modes : la technique du « gaz traceur » et la technique dite de « l'extraction directe ».

<sup>1</sup> La terminologie utilisée (extensif/intensif) provient de la surface nécessaire pour le traitement d'un équivalent habitant (EH). Un procédé intensif comme une boue activée requiert environ  $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{EH}^{-1}$  alors qu'un procédé extensif requiert une surface beaucoup plus importante, de l'ordre de  $3 - 10 \text{ m}^2 \cdot \text{EH}^{-1}$ .

La technique dite « **du gaz traceur** », synthétisée par Chandran, (2011) permet tout d'abord la détermination des flux gazeux en **mode aéré**. Un gaz traceur inerte (Argon ou Helium) de concentration  $C_{t,in}$  connue est injecté dans la cloche à un débit  $Q_{v,in}$  (voir Figure 3). Après dilution avec l'air d'aération dans le collecteur, le mélange est récupéré et analysé par chromatographie en phase gazeuse (les gaz inertes monoatomiques ne pouvant être analysés par spectroscopie laser dans le domaine de l'infrarouge). La connaissance de la concentration en gaz traceur  $C_{t,out}$  permet de déterminer le débit total de gaz d'aération,  $Q_{proc,in}$ , comme suit :

$$Q_{proc,in} = \frac{Q_{t,in} \times (C_{t,in} - C_{t,out})}{C_{t,out}}$$

Cette technique complexe ne permet pas la mesure continue du débit de gaz issu des bassins. De plus, elle peut nécessiter de grandes quantités de gaz traceur, dépendant du débit d'aération pour s'adapter à la précision de l'analyse.

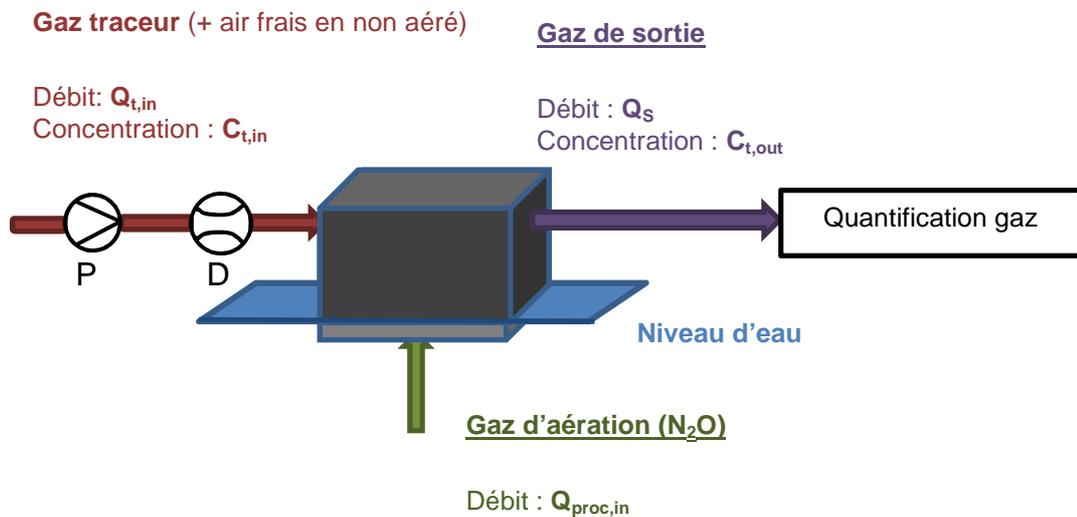


Figure 3 : Schéma de principe du dispositif de mesure de débits par gaz traceur (P = pompe, D = débitmètre).

En **mode non aéré**, aucun débit d'air n'est injecté dans le bassin et les débits gazeux émis par le procédé sont faibles. Dans ce cas, cette même technique peut être utilisée pour la mesure du débit gazeux hormis le fait qu'un flux d'air frais supplémentaire, de débit connu ( $Q_{dil}$ ), est injecté dans le collecteur en plus du gaz traceur, afin d'homogénéiser les gaz (la convection étant faible en mode non aéré).

$$Q_{proc,in} = \frac{Q_{t,in} \times (C_{t,in} - C_{t,out})}{C_{t,out}} - Q_{dil}$$

Néanmoins, une grande précision des débits de dilution et des concentrations gazeuses mesurées est primordiale, les flux de gaz provenant du bassin étant extrêmement faibles. Cette technique est aussi adaptée pour des systèmes d'aération différents pour lesquels les flux gazeux peuvent être faibles.

Avec la **méthode de l'extraction gazeuse** en conditions d'aération, le gaz entrant dans le collecteur est acheminé via une ligne d'extraction vers un dispositif de mesure de débits gazeux (compteur à gaz, rotamètre, débitmètre massique thermique, diaphragme). En fonction de la longueur de la ligne d'extraction, des pertes de charges non négligeables peuvent survenir et biaiser la mesure (soulèvement du collecteur et échappement si la pression sous collecteur est trop importante). Dans ce cas, une pompe à gaz peut être placée à l'extraction pour favoriser cette extraction. Une régulation du débit d'extraction permettant de stabiliser la pression sous cloche est alors nécessaire. Cette méthode possède l'avantage de permettre une mesure en continu du débit gazeux (susceptible de varier dans le temps en fonction de la régulation de l'aération) et de limiter les analyses de laboratoire, obligatoires dans le cas de la

technique par gaz traceur. Cependant, son inconvénient réside dans la gestion obligatoire du débit d'extraction et nécessite donc la présence d'un opérateur.

En mode **non aéré**, cette technique peut être transformée *via* quelques modifications en une technique similaire à celle utilisée dans les procédés extensifs au détail près que la cloche n'est pas disposée directement au sol mais à la surface du bassin à l'aide de flotteurs. Cette technique nommée boîte d'accumulation est détaillée dans la partie « 3.2 Mesures dans les procédés extensifs ».

Un schéma explicatif du dispositif est présenté sur la Figure 4 (mode aéré en flèches pleines, non aéré en pointillés).

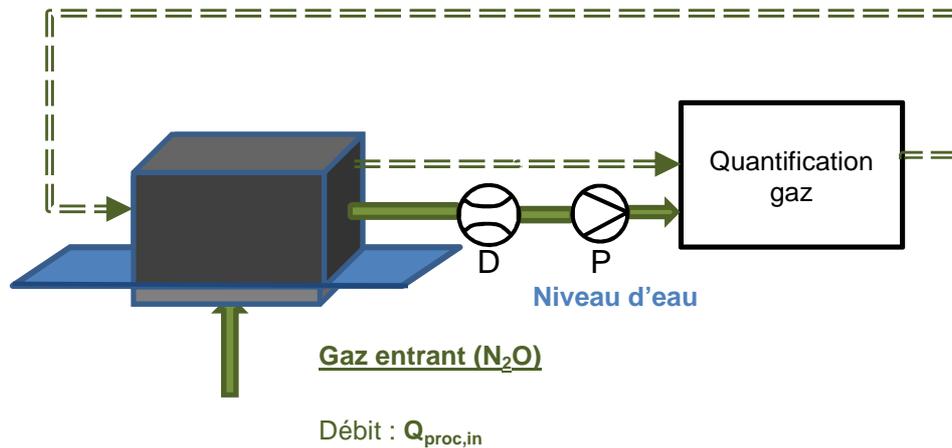


Figure 4 : Schéma de principe du dispositif de mesure de débits par méthode d'extraction gazeuse en mode aéré (flèches pleines) et non aérés (pointillés). (D = débitmètre, P = pompe)

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure des débits gazeux.

	Avantages	Inconvénients
<b>Gaz traceur</b>	- Méthode éprouvée	- Suivi ponctuel - Incertitudes - Gaz traceur indispensable
<b>Extraction gazeuse</b>	- Suivi continu	- Gestion de l'extraction

**Note sur la mesure des flux gazeux** : La plupart des études menées sur les émissions de N<sub>2</sub>O des unités de traitement des eaux résiduaires urbaines (Amérique du Nord [Ahn *et al.*, 2010a, Bellucci *et al.*, 2010, Townsend-Small *et al.*, 2011]) traitent de procédés globalement représentables par des cascades de réacteurs continuellement aérés et de réacteurs non aérés (avec recirculation possible entre ces zones). Dans la majorité des procédés étudiés, les débits d'aération en zone aérées sont constants à une position donnée et des mesures ponctuelles de débit, comme par technique du gaz traceur, semblent suffisantes. En France, une des technologies dominantes en boues activées consiste en un bassin unique dans lequel se déroulent des alternances de phases non-aérées et aérées. En début de phase aérée, la durée d'établissement du débit surfacique stationnaire peut alors être de l'ordre de la minute. Parallèlement à cela, certains auteurs ont observé des dynamiques démissions de N<sub>2</sub>O très importantes durant la phase d'initiation de l'aération (Senante *et al.*, 2010, Filali *et al.*, 2013). Une quantification précise du débit d'aération avant établissement du régime stationnaire d'aération est donc primordiale pour une quantification dynamique précise des émissions gazeuses. Une technique de mesure en continu du débit gazeux total paraît alors nécessaire pour déterminer précisément les flux gazeux durant l'ensemble des phases aérées.

Ainsi, le choix d'une méthode de mesure peut être motivé par le type de procédé étudié.

### 3.1.3. Méthodes de quantification de N<sub>2</sub>O dans le gaz

Les principales méthodes d'analyse de N<sub>2</sub>O gazeux sont : la spectroscopie laser dans le domaine de l'infrarouge (SIR) et la méthode par chromatographie en phase gazeuse.

La **SIR** est couramment utilisée pour l'analyse en continu des concentrations gazeuses en N<sub>2</sub>O. En effet, la portabilité et l'ergonomie des analyseurs infrarouge récents permettent leur transport et leur utilisation sur site. La technique de mesure est basée sur la spectrométrie d'adsorption. Un laser, émettant dans une largeur spectrale donnée en fonction du type de composé à analyser, traverse l'échantillon gazeux en se réfléchissant sur un grand nombre de miroirs concaves, ce qui permet un très grand trajet optique. Le laser perdant de l'intensité par absorption dans le gaz, il est possible de quantifier ces gaz par intégration des pics d'absorption. Cette technique peut atteindre des niveaux de détection de l'ordre de la dizaine de ppb (partie par milliards) et son temps de réponse est de l'ordre de la seconde. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet le suivi en continu du gaz. Son inconvénient majeur est lié au temps de renouvellement du gaz dans la chambre (entre quelques secondes et quelques minutes). La mesure obtenue résulte donc d'une moyenne de concentrations sur le temps de renouvellement et non d'une mesure réellement instantanée. Néanmoins cette méthode reste efficace pour la détermination des facteurs d'émissions si tant est que l'on choisisse un pas de temps de mesure judicieux, équivalent au temps de renouvellement de la cellule.

La méthode par **chromatographie en phase gazeuse** (GC) est quant à elle globalement plus difficilement exportable sur site (même s'il existe des technologies portatives) et ne permet pas de mesure en continu à cause de la méthode qu'elle met en œuvre (rétention des molécules dans une colonne d'adsorption et analyse par un détecteur en sortie de colonne). Les méthodes de chromatographie utilisées permettent rarement de descendre en dessous de 5 minutes par échantillon. L'échantillon gazeux est introduit dans l'injecteur dans lequel il est chauffé puis est entraîné dans une colonne spécifique (adaptée au type de composé à analyser) par un gaz vecteur. Suivant l'affinité avec la phase stationnaire de la colonne, les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne. Il existe plusieurs types de détecteurs utilisés pour l'analyse de N<sub>2</sub>O, chacun présentant certains avantages et inconvénients : détecteur à capture d'électrons (ECD, le plus utilisé), détecteur à conductivité thermique (TCD), détecteur à ionisation de flamme (FID) ou détecteur à spectrométrie de masse (GC-MS). Les détecteurs ECD et TCD sont les plus sensibles au N<sub>2</sub>O et permettent d'atteindre des limites de détection basses. Les détecteurs MS permettent quant à eux de réaliser la séparation isotopique, utile dans certains essais expérimentaux pour la compréhension des mécanismes de production. Le Tableau 3 récapitule les avantages et inconvénients de chacune des deux méthodes présentées.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes de quantification de N<sub>2</sub>O en phase gazeuse.

	Avantages	Inconvénients
<b>Chromatographie en phase gazeuse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode éprouvée</li> <li>- Limite de détection</li> <li>- Traçage isotopique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi ponctuel</li> <li>- Temps de mesure</li> <li>- Encombrement</li> </ul>
<b>Spectroscopie dans le domaine de l'infra rouge</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suivi en continu</li> <li>- Limite de détection</li> <li>- Portabilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de renouvellement</li> </ul>

#### 3.1.4. Diversité des protocoles employés

Les méthodes de prélèvement et d'analyse des gaz diffèrent d'une étude à l'autre et peuvent amener à sous-estimer ou surestimer les facteurs d'émission. Les mesures de N<sub>2</sub>O dans la phase gazeuse ont été réalisées aussi bien de manière continue (Kimochi *et al.*, 1998, Kampschreur *et al.*, 2008, Ahn *et al.*, 2010b, Senante *et al.*, 2010) que ponctuelle (Czepiel *et al.*, 1995, Sümer *et al.*, 1995, Wicht and Beier, 1995, Sommer *et al.*, 1998, Kampschreur *et al.*, 2008, Foley *et al.*, 2010). Le nombre d'échantillons ponctuels prélevés varie également d'une étude à l'autre. Alors que Foley *et al.*, (2010) ont effectué une large campagne d'échantillonnage avec plusieurs mesures par jour, les estimations de la production de N<sub>2</sub>O rapportées par d'autres études sont réalisées à partir de mesures faites en un point du bassin aéré et à un seul moment de la journée (Wicht and Beier, 1995, Kampschreur *et al.*, 2008). Or, il existe de grandes variabilités des émissions de N<sub>2</sub>O, que ce soit entre les différents procédés, ou pour un procédé donné en fonction des périodes de l'année et du lieu de prélèvement (cf. état des connaissances des émissions de N<sub>2</sub>O dans les procédés de traitement des ERUs).

Une bonne stratégie d'échantillonnage est donc primordiale si l'on désire caractériser les émissions gazeuses d'un procédé donné à une période donnée. S'il est souvent impossible de récupérer l'ensemble des flux gazeux dans le cas d'une installation réelle, la multiplication des points de mesure permet de prendre en compte la variabilité spatiale et semble constituer une technique d'échantillonnage plus précise que la mesure sur zone unique (Ahn *et al.*, 2010a). Aussi, des mesures continues sur au minimum 24h sont recommandées afin de prendre en compte la variabilité journalière des émissions (Daelman *et al.*, 2013). Un suivi annuel étant très contraignant techniquement, la répétition des mesures à plusieurs périodes de l'année peut aussi permettre de prendre en compte la variabilité saisonnière.

### 3.2. Mesures dans les procédés extensifs

La principale différence par rapport aux procédés intensifs réside dans le fait que, sauf dans le cas particulier du lagunage aéré, ces procédés ne sont pas aérés artificiellement. Ainsi, les méthodes de collectes du gaz se rapprochent généralement des méthodes utilisées dans les procédés intensifs en mode non aéré.

La technique la plus couramment utilisée pour la quantification de N<sub>2</sub>O dans les procédés extensifs est la technique dite de la « **boîte d'accumulation** ». Une chambre fermée, de dimension variable et dont la surface extérieure est peinte en blanc ou recouverte d'aluminium pour éviter l'augmentation de température radiative à l'intérieur de la chambre, est disposée sur une surface connue du procédé étudié (avec possibilité d'intégrer ou non la végétation dans cette chambre).

Un schéma du dispositif est illustré sur la Figure 5 (dispositif « boîte d'accumulation »). Le gaz contenu dans la chambre peut être brassé à l'aide de ventilateurs à batterie. Des échantillons sont prélevés régulièrement pour l'analyse du gaz. Le flux de N<sub>2</sub>O est alors calculé en connaissant l'augmentation de sa concentration en phase gazeuse en fonction du temps par le biais de l'expression suivante :

$$F = \frac{V}{A} \cdot \frac{dC}{dt}$$

où F représente le flux de N<sub>2</sub>O (mgN<sub>2</sub>O.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>), V le volume gazeux de la chambre (m<sup>3</sup>), A la surface recouverte par la chambre (m<sup>2</sup>) et dC/dt la variation de concentration gazeuse au cours du temps (mgN<sub>2</sub>O.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>). Il est possible de modifier cette expression en y intégrant les effets de la température et de la pression.

Les techniques d'analyses du gaz sont similaires à celles présentées précédemment (partie « 3.1 Méthode de quantification de N<sub>2</sub>O dans le gaz »).

Il est néanmoins possible d'intégrer un dispositif de mesure en continu des concentrations gazeuses en mettant en place une boucle fermée entre la cloche et l'analyseur (Ström *et al.*, 2007), comme schématisé sur la Figure 5.

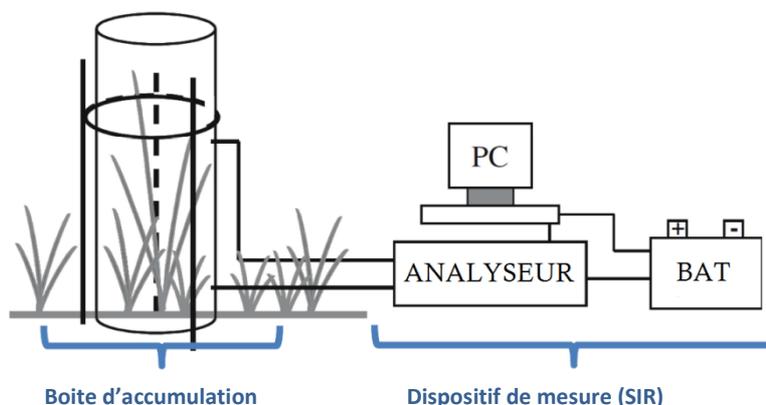


Figure 5 : Schéma d'une cloche d'accumulation avec dispositif portable d'analyse par Infra Rouge (Ström *et al.*, 2007).

L'avantage de ce type de dispositif est qu'il permet une quantification précise de faibles flux gazeux avec un matériel simple. Il peut être facilement implanté sur les procédés à hauteur d'eau constante comme les lagunes, ou sans écoulement de surface comme les filtres plantés à écoulement horizontal. Cependant, pour les filtres à écoulement vertical, alimentés par bâchées,

sa mise en œuvre nécessite des opérations plus contraignantes, la boîte devant être installée après la bâchée pour permettre la répartition de l'eau sous le dispositif.

### **Note sur l'échantillonnage :**

Bien qu'il soit aisé de récupérer l'ensemble des gaz émis par les systèmes dans le cas d'essais pilotes (Tallec *et al.*, 2006) et ce sur de longues durées, l'étude sur des procédés de grande taille nécessite des précautions opératoires pour caractériser les variabilités spatiales et temporelles pouvant intervenir. Cf. état des connaissances des émissions de N<sub>2</sub>O dans les procédés de traitement des ERUs

La **variabilité spatiale** est importante dans les procédés lagunaires et dans les procédés de filtres plantés à écoulement horizontal. Dans les procédés lagunaires, l'eau est distribuée sur une grande surface à de faibles vitesses. Dans de telles circonstances, la quantité de matériaux décantés est plus importante en tête qu'en fin de lagune. La quantité de matière organique accumulée et la hauteur de sédiments est alors distribuée de manière hétérogène, d'où des émissions largement dispersées. Dans les filtres à écoulement horizontal, les matières en suspensions s'accumulent de manière analogue en tête de filtre induisant des distributions largement hétérogènes. Mander *et al.*, (2003), ont ainsi rapporté des émissions souvent dix fois supérieures en tête de filtre par rapport à sa sortie. Dans ces procédés, il est alors commun de placer les boîtes d'accumulation uniformément réparties entre l'entrée et la sortie du système (Liu *et al.*, 2009). Dans le cas des filtres à écoulement vertical, la technique d'alimentation par bâchée réduit ce phénomène et permet une distribution plus homogène de l'alimentation à la surface du filtre. De cette manière, l'accumulation de sédiments est homogène sur l'ensemble du filtre et les flux de N<sub>2</sub>O émis sont moins dispersés. Le nombre de boîtes d'accumulation peut alors être réduit.

Pour illustrer cela, Teiter and Mander, (2005), ont ainsi obtenu des valeurs de 405–510 µg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pour les filtres plantés à écoulement vertical étudiés alors que les valeurs obtenues dans le cas de filtres plantés à écoulement horizontal ou de lagunes étaient largement plus dispersées (27-370 µg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et 72-500 µg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> respectivement).

La **variabilité temporelle** est aussi importante, en particulier la variation saisonnière, notamment à cause de la variation de l'activité biologique selon les saisons et le cycle naturel des plantes. Une étude réalisée en continu sur 2 ans dans différents systèmes extensifs rapporte que les flux de N<sub>2</sub>O sont équivalents d'une année sur l'autre à la même période mais que les émissions sont 2 à 6 fois plus importantes en période de croissance des plantes (Mai-octobre) que pendant l'hiver (Wang *et al.*, 2008). Le flux d'émission de N<sub>2</sub>O rapporté à la charge azote totale entrante passe ainsi de 0,2% à 1% (respectivement en hiver et printemps-été). Des résultats similaires sur l'effet des saisons ont été rapportés sans pouvoir corrélérer les facteurs d'émissions avec la température.

De plus, l'accumulation de sédiments dans les procédés extensifs influe négativement sur les émissions de gaz à effet de serre. Plus le curage est ancien (*i.e.* hauteur de sédiment importante), plus les émissions de protoxydes d'azote sont importantes (Mander *et al.*, 2003). La mise en place de campagnes de mesure doit donc considérer ce paramètre.

Les facteurs d'émissions déterminés à une période donnée sont donc difficilement extrapolables à une année entière. A défaut d'un suivi annuel continu très contraignant techniquement, la multiplication des campagnes de mesures est une alternative plus judicieuse dans ce type de procédés largement affectés par les conditions climatiques.

## **4. Protocoles opératoires utilisés à IRSTEA**

Les protocoles opératoires les plus couramment utilisés pour la quantification des émissions de N<sub>2</sub>O issu des procédés d'épuration ont été présentés. IRSTEA exploite certains de ces protocoles opératoires lors de ses campagnes de mesures sur site. Le Tableau 4 récapitule ces différentes méthodes.

**Note sur les mesures par microélectrode :** Pour illustrer la problématique du bruit de fond présentée dans la partie « 2.1 Méthode électrochimique », un exemple de suivi *in situ* de N<sub>2</sub>O dissous est présenté en Figure 6.

Les dynamiques de N<sub>2</sub>O dissous sont clairement visibles. Néanmoins, nous constatons un bruit de fond important. Lors d'une phase « stabilisée » (*i.e.* entre les pics, entourée en rouge sur la figure), le bruit de fond mesuré expérimentalement est de l'ordre de 0,1 mA, soit 0,9 µgN.L<sup>-1</sup> et ce, pour une réponse de l'électrode moyenne de 4,33 mA, soit 1,75 µgN.L<sup>-1</sup>. Nous constatons alors un rapport signal/bruit très faible, de l'ordre de 2, (*i.e.* le bruit de fond correspond à 50% de la valeur mesurée).

A la crête du pic précédent (entourée en vert) la concentration mesurée est de  $5,15 \mu\text{gN.L}^{-1}$  et le rapport signal/bruit monte à plus de 5, ce qui est satisfaisant pour l'exploitation de la concentration (*i.e.* le bruit correspond à 15% de la valeur mesurée). Pour obtenir un bruit de fond inférieur à 5% de la valeur mesurée, la concentration dissoute doit être supérieure à  $17 \mu\text{gN.L}^{-1}$ .

Tableau 4 : Méthodes opératoires utilisées par IRSTEA pour la quantification *in situ* des émissions de  $\text{N}_2\text{O}$

Procédés	Mode	Phase	Type	Suivi	Méthode
Intensifs- type boues activées	Aéré/non aéré	Liquide	Quantification	Continu	Microsonde
	Aéré	Gaz	Collecte	Continu	Collecteur flottant
			Mesure débits		Débitmètre
			Quantification		Infra Rouge
	Non aéré	Gaz	Collecte		Collecteur flottant
			Flux		Accumulation
			Quantification		Infra Rouge
Extensifs	Tous	Liquide	Quantification		Continu
	Suivi continu (1 boîte)	Gaz	Collecte	Continu	Boite d'accumulation
			Flux		Accumulation
			Quantification		Infra Rouge
	Suivi (autres boîtes)		Collecte	Continu	Boite d'accumulation
			Mesure débits	Prélèvement	Accumulation
			Quantification	Prélèvements	GC-MS

\*Possible pour les procédés par lagunage. Pour les filtres plantés, l'introduction peut se faire en sortie de filtres, l'insertion dans le massif poreux étant difficile (modification des écoulements, fragilité du matériel).

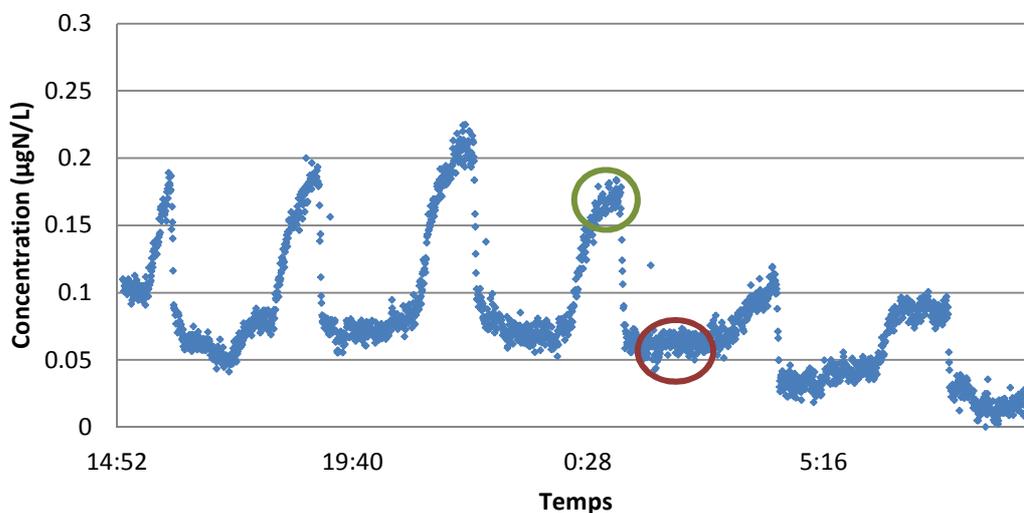


Figure 6. Suivi *in situ* de  $\text{N}_2\text{O}$  dissous dans un bassin aéré

## 5. Conclusions

- L'analyse de  $\text{N}_2\text{O}$  dans les systèmes de traitement des eaux résiduaires nécessite la mesure de sa concentration dans la phase liquide et dans la phase gazeuse.
- Pour le suivi de la concentration de protoxyde d'azote en phase liquide, deux méthodes existent. La méthode par microsonde de type Clark, qui permet un suivi continu est prometteuse mais sa mise en œuvre sur le terrain est difficile.

- ▶ Pour la phase gazeuse, la détermination des flux nécessite 3 opérations différentes : une technique de collecte des gaz, une technique de mesure de débits gazeux et une technique de mesure de la concentration de  $N_2O$  dans le gaz recueilli.
- ▶ Les protocoles de quantification des émissions de  $N_2O$  *in situ* sont similaires pour les procédés extensifs et intensifs mais nécessitent quelques modifications. Pour la collecte de gaz, les techniques du collecteur flottant ou de la boîte d'accumulation sont largement utilisées.
- ▶ Les protocoles opératoires, qu'ils soient existants ou en développement permettent un suivi continu du protoxyde d'azote, en phase liquide et gazeuse. Ces protocoles permettront d'équiper des procédés réels et une caractérisation fine de leurs émissions.

## 7. Sigles & Abréviations

**ECD** : Détecteur à capture d'électrons

**FID** : Détecteur à ionisation de flamme

**GC** : Chromatographie en phase gazeuse

**MS** : Spectrométrie de masse

**SIR** : Spectroscopie dans le domaine de l'Infra Rouge

**TCD** : Détecteur à conductivité thermique

## 8. Bibliographie

- Ahn, J. H., S. Kim, H. Park, D. Katehis, K. Pagilla and K. Chandran (2010a).** "Spatial and Temporal Variability in Atmospheric Nitrous Oxide Generation and Emission from Full-Scale Biological Nitrogen Removal and Non-BNR Processes." *Water Environment Research* 82(12): 2362-2372.
- Ahn, J. H., S. Kim, H. Park, B. Rahm, K. Pagilla and K. Chandran (2010b).** "N<sub>2</sub>O Emissions from Activated Sludge Processes, 2008-2009: Results of a National Monitoring Survey in the United States." *Environmental Science & Technology* 44(12): 4505-4511.
- Andersen, K., T. Kjær and N. P. Revsbech (2001).** "An oxygen insensitive microsensor for nitrous oxide." *Sensors and Actuators B: Chemical* 81(1): 42-48.
- Bellucci, F., J. A. Kozak, L. Heraty, J. Carbone, N. C. Sturchio, C. O'Connor, L. Kollias and R. Lanyon (2010).** *Greenhouse Gas Emissions from Three Chicago Wastewater Treatment Plants.* Weftec, New Orleans, USA.
- Chandran, K. (2011).** Protocol for the Measurement of Nitrous Oxide Fluxes from Biological Wastewater Treatment Plants. *Methods in Enzymology.* G. K. Martin, Academic Press. Volume 486: 369-385.
- Czepiel, P., P. Crill and R. Harriss (1995).** "Nitrous-Oxide Emissions from Municipal Waste-Water Treatment." *Environmental Science & Technology* 29(9): 2352-2356.
- Daelman, M. R. J., B. De Baets, M. C. M. van Loosdrecht and E. I. P. Volcke (2013).** "Influence of sampling strategies on the estimated nitrous oxide emission from wastewater treatment plants." *Water Research* 47(9): 3120-3130.
- Fayolle, Y., A. Cockx, S. Gillot, M. Roustan and A. Héduit (2007).** "Oxygen transfer prediction in aeration tanks using CFD." *Chemical Engineering Science* 62(24): 7163-7171.
- Filali, A., Y. Fayolle, P. Peu, L. Philippe, F. Nauleau and S. Gillot (2013).** Aeration control in a full-scale activated sludge wastewater treatment plant: impact on performances, energy consumption and N<sub>2</sub>O emission. 11th IWA conference on instrumentation control and automation ICA, Narbonne, France.
- Foley, J., D. de Haas, Z. Yuan and P. Lant (2010).** "Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants." *Water Research* 44(3): 831-844.
- Jenni, S., J. Mohn, L. Emmenegger and K. M. Udert (2012).** "Temperature Dependence and Interferences of NO and N<sub>2</sub>O Microelectrodes Used in Wastewater Treatment." *Environmental Science & Technology* 46(4): 2257-2266.
- Kampschreur, M. J., W. R. L. van der Star, H. A. Wielders, J. W. Mulder, M. S. M. Jetten and M. C. M. van Loosdrecht (2008).** "Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment." *Water Research* 42(3): 812-826.
- Kimochi, Y., Y. Inamori, M. Mizuochi, K. Q. Xu and M. Matsumura (1998).** "Nitrogen removal and N<sub>2</sub>O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration." *Journal of Fermentation and Bioengineering* 86(2): 202-206.
- Liu, C., K. Xu, R. Inamori, Y. Ebie, J. Liao and Y. Inamori (2009).** "Pilot-scale studies of domestic wastewater treatment by typical constructed wetlands and their greenhouse gas emissions." *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3(4): 477-482.
- Mander, U., V. Kuusemets, K. Lohmus, T. Mairing, S. Teiter and J. Augustin (2003).** "Nitrous oxide, dinitrogen and methane emission in a subsurface flow constructed wetland." *Water Sci Technol* 48(5): 135-142.
- Senante, E., C. Garel, J. M. Audic, S. Mehier and A. Åkerman (2010).** "Carbon footprint: Nitrous Oxide Emissions from Wastewater Treatment Plants." IWA Publishing.
- Sommer, J., G. Ciplak, A. Linn, E. Sumer, G. Benckiser and J. C. G. Ottow (1998).** "Quantification of emitted and retained N<sub>2</sub>O in a municipal waste water treatment plant with activated sludge and nitrifying-denitrifying units." *Agribiological Research-Zeitschrift Fur Agrarbiologie Agrikulturchemie Okologie* 51(1): 59-73.
- Ström, L., A. Lamppa and T. R. Christensen (2007).** "Greenhouse gas emissions from a constructed wetland in southern Sweden." *Wetlands Ecology and Management* 15(1): 43-50.

- Sümer, E., A. Weiske, G. Benckiser and J. C. G. Ottow (1995).** "Influence of Environmental-Conditions on the Amount of N<sub>2</sub>o Released from Activated-Sludge in a Domestic Waste-Water Treatment-Plant." *Experientia* 51(4): 419-422.
- Tallec, G., J. Garnier, G. Billen and M. Gousailles (2006).** "Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level." *Water Research* 40(15): 2972-2980.
- Teiter, S. and Ü. Mander (2005).** "Emission of N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones." *Ecological Engineering* 25(5): 528-541.
- Townsend-Small, A., D. E. Pataki, L. Y. Tseng, C. Y. Tsai and D. Rosso (2011).** "Nitrous oxide emissions from wastewater treatment and water reclamation plants in southern California." *J Environ Qual* 40(5): 1542-1550.
- Wang, Y., R. Inamori, H. Kong, K. Xu, Y. Inamori, T. Kondo and J. Zhang (2008).** "Nitrous oxide emission from polyculture constructed wetlands: Effect of plant species." *Environmental Pollution* 152(2): 351-360.
- Wicht, H. and M. Beier (1995).** "N<sub>2</sub>O emission aus nitrifizierenden und denitrifizierenden Kläranlagen." *Korrespondenz Abwasser* 42(3): 404-406. 411- 413.

## 9. Table des illustrations

Figure 1 : Détail d'une microélectrode de type Clark pour la mesure de protoxyde d'azote dissous: a) photographie d'une sonde N <sub>2</sub> O-R, (Unisense A/S, Aarhus, Danemark), b) schéma global, c) détail de la pointe (Andersen et al., 2001) .....	7
Figure 2 : Exemples de collecteurs flottants utilisés pour la collecte de gaz gauche (Chandran, 2011), droite (Filali et al., 2013).....	8
Figure 3 : Schéma de principe du dispositif de mesure de débits par gaz traceur (P = pompe, D = débitmètre). .....	9
Figure 4 : Schéma de principe du dispositif de mesure de débits par méthode d'extraction gazeuse en mode aéré (flèches pleines) et non aérés (pointillés). (D = débitmètre, P = pompe) .....	10
Figure 5 : Schéma d'une cloche d'accumulation avec dispositif portatif d'analyse par Infra Rouge (Ström et al., 2007).....	12
Figure 6. Suivi in situ de N <sub>2</sub> O dissous dans un bassin aéré .....	14
Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure de N <sub>2</sub> O en phase liquide. ....	7
Tableau 2 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure des débits gazeux. ....	10
Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes de quantification de N <sub>2</sub> O en phase gazeuse. ....	11
Tableau 4 : Méthodes opératoires utilisées par IRSTEA pour la quantification in situ des émissions de N <sub>2</sub> O .....	14

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

01 45 14 36 00

[www.onema.fr](http://www.onema.fr)

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

0 1 40 96 60 02

[www.irstea.fr](http://www.irstea.fr)