



**HAL**  
open science

# Effet de la variabilité du fractionnement de la pollution carbonée sur le comportement des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées

Maria Do Carmo Lourenço da Silva

## ► To cite this version:

Maria Do Carmo Lourenço da Silva. Effet de la variabilité du fractionnement de la pollution carbonée sur le comportement des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL027N . tel-01752992

**HAL Id: tel-01752992**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752992>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Effet de la variabilité du fractionnement de la pollution carbonée sur le comportement des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées

## THESE

Présentée et soutenue publiquement le 03 juillet 2008

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
(spécialité Génie des Procédés et des Produits)

par

**Maria do Carmo Lourenço da Silva**

### Composition du Jury

|             |   |
|-------------|---|
| Rapporteurs | C. Dagot – Professeur (ENSIL – Limoges)<br>J.P. Steyer – Directeur de Recherches (LBE – INRA – Narbonne)  |
| Examineurs  | C. Beck – Maître de Conférences (ENGEES)<br>S. Gillot – Ingénieur de Recherches (Cemagref)<br>M.N. Pons – Directeur de Recherches CNRS (LSGC – INPL)<br>M.O. Simonnot – Professeur (EEIGM – INPL) |

---

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique – CNRS – UPR 6811



*A Dieu, la raison et inspiration de ma vie.*

*A ma grand-mère Beré, qui m'a enseigné à aimer la vie.*

*A mes parents Severino (in memoriam) et Linária, pour leur amour.*

*A toute ma famille, pour son soutien et amour.*

*A Rodrigo qui a accompagné l'épanouissement de ce travail.*

*A mes amis précieux.*

*A Deus, a razão e força inspiradora da minha vida.*

*A minha avô Beré, que me ensinou o amor pela vida sempre.*

*Aos meus pais Severino (in memoriam) e Linária, que me forjaram o que sou.*

*A toda minha família pelo seu apoio e amor em todos os momentos.*

*A Rodrigo que me acompanhou nesse ciclo e me mostrou o amor.*

*Aos meus amigos.*

---

---

# REMERCIEMENTS

---

---

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Michel Sardin, Professeur à l'INPL, pour m'avoir donné l'opportunité de préparer une thèse au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (ENSIC – INPL) qu'il dirige.

Je suis profondément redevable à Mademoiselle Marie-Noëlle Pons qui a acceptée de diriger ma thèse. Ce travail, tant dans sa forme que dans son inspiration, n'aurait pu être possible sans elle ; son intérêt, ses encouragements et ses conseils m'ont toujours été largement prodigués. Je suis sûre que l'avenir apportera plus de travaux scientifiques...

Je remercie particulièrement Monsieur Jean-Philippe Steyer et Monsieur Christophe Dagot pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail. Je leur suis également très reconnaissant pour les remarques et suggestions qu'ils ont apportées.

Je remercie également Mesdames Marie-Odile Simonnot et Sylvie Gillot et Monsieur Christian Beck pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Cette recherche a été possible grâce au soutien financier des organismes suivants : le Groupement pour l'Evaluation des Mesures en Continu dans les Eaux et en Assainissement (GEMCEA) et le Programme Alþan (Alþan Office – EuropeAid – Santander Group).

Je remercie à Steve Pontvianne pour son aide précieuse à la paillasse dans l'exécution des analyses et aussi dans la mise en place des manipulations effectuées au long de ces années de projet. Je tiens particulièrement à remercier à Aurélie Klein pour son aide dans les premières campagnes pour la mise en œuvre des systèmes réactionnels et des protocoles d'analyse. Je remercie également à Aurélien Maribas et à Yvon Bert Bambou pour leur aide dans les campagnes de suivi hebdomadaire et principalement pour leur bonne humeur et pour le « Laboratoire de Cours de Français Pendant les Manips »...

Je remercie particulièrement à Denis Pandolfi et Sylvie pour leur amitié et pour leur aide dans la correction des rapports. Sans oublier les dîners avec des savoureuses pâtes italiennes !!

A Ouadiaa Barrou, merci pour ton soutien indéfectible dans les bons comme dans les mauvais moments. Merci pour la bonne humeur et amitié. Je remercie également à Farida Harrelkas et Andrea Studart pour leur gentillesse et encouragements.

A Paula Souza, je voudrais exprimer ici ma gratitude pour son amitié et soutien dans des moments plus délicats et difficiles dans mon séjour. Merci pour sa gentillesse, écoute et conseils pour tenir l'optimisme.

Je remercie à la famille Gomes Vaz pour leur amitié, bonheur, aide et amour pour me reconforter dans les périodes difficiles. Toute ma gratitude et reconnaissance à vous, chers amis : Tatiana, Julio, Matheus, Gabriel et Bruno pour les moments pleins de joie. Muito obrigada por tudo.

Enfin, je remercie également aux collègues de laboratoire, en particulier, Ali, Jean-François, Mehdi, Renato, Ibrahim et Michal pour leur soutien et amitié.

Je remercie à tous mes camarades thésards, stagiaires et chercheurs du groupe « Pause Café », pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su faire régner durant ces années.

Agradeço à minha família por seu apoio fundamental durante essa etapa da minha vida. Eu agradeço particularmente ao meu pai Severino Lourenço e à minha tia Edileuza, por seu amor, apoio e encorajamento para que esse projeto pudesse dar partida. A vocês dedico o triunfo dessa vitória. Que as palavras escritas aqui sejam imortalizadas no amor da gratidão que sinto em ter sido recebida em família tão querida e especial. MUITO OBRIGADA!!!

Agradeço a Rodrigo, por seu apoio constante na conquista dessa meta e por sua injeção de ânimo constante na reta final. Essa conquista é a nossa primeira e virão ainda muitas mais nessa nossa aventura.

Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé, chacun à sa mesure, à réaliser et achever ce travail qui est aussi le leur.

---

---

# RESUME

---

---

Une méthode miniaturisée de fractionnement de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) dans les eaux usées a été développée pour vérifier une possible variabilité à court terme de ce fractionnement et son influence sur le comportement des installations d'épuration par boues activées. Des tests de biodégradabilité, en réacteur fermé, ont été effectués avec des échantillons moyens horaires de temps sec (24h) provenant de deux stations d'épuration urbaines. Les analyses réalisées ont concerné la DCO totale et soluble, la Demande Biologique en Oxygène, les matières sèches et en suspension, l'ammonium et ont été complétées par des analyses spectrales (UV-visible et fluorescence). Globalement, en accord avec les données de la littérature, les fractions biodégradables sont les plus importantes en terme de concentration. Une variabilité journalière du fractionnement a été observée, sans qu'il soit possible de dégager des tendances particulières indiquant la prééminence de telle ou telle fraction. L'effet de la variabilité du fractionnement a été testé en boucle ouverte en utilisant un schéma classique d'épuration du carbone et de l'azote dans un simulateur de référence, le Benchmark Simulation Model 1. Les simulations ont permis de vérifier l'importance de la variabilité du fractionnement de la DCO sur une station d'épuration. Les concentrations en DCO dans l'effluent sont affectées par le rapport entre la fraction biodégradable et inerte, mais restent dans une limite acceptable par rapport aux normes de rejet. La situation est différente et plus délicate pour les rejets en matières azotées car ils sont proches des limites fixées par la réglementation.

EFFET DE LA VARIABILITE DU FRACTIONNEMENT DE LA POLLUTION CARBONEE SUR LE COMPORTEMENT DES SYSTEMES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES PAR BOUES ACTIVEES

**Mots clés :** Caractérisation des eaux usées, fractionnement de la matière organique, boues activées, modèle ASM1, eaux usées domestiques, simulation, BSM1.

---

---

# ABSTRACT

---

---

A miniaturized method has been developed for the fractionation of Chemical Oxygen Demand (COD) in wastewater in order to assess its variability and its effects on the behaviour of wastewater treatment plants by activated sludge. Biodegradability tests have been performed in batch reactor on daily composite samples grabbed by dry weather with a 1h sampling interval. The method has been applied on samples from two urban wastewater treatment plants. The samples were analysed for total and soluble COD, Biological Oxygen Demand, turbidity, total suspended solids and N-NH<sub>3</sub>. UV-visible and fluorescence spectra have also been collected. It has been observed, as in literature, that the biodegradable fractions are the most significant ones in terms of concentration. A variability of the fractionation during the day has been observed, although it was not possible to determine definite tendencies for particular fractions. In order to evaluate the effect of the variability of the fractionation, the Benchmark Simulation Model n°1 has been used. The sensibility analysis has been performed in open loop. The simulations allowed verifying the impact of the variability of the fractionation on a treatment plant based on a classical setup for the treatment of carbon and nitrogen. The COD concentrations of the plant effluent are affected by the ratio between the biodegradable fraction and the non-biodegradable one, although staying in an acceptable limit according to the discharge limits. The same is not true for the nitrogen, which are close to these limits.

EFFECT OF THE VARIABILITY OF FRACTIONATION OF CARBONACEOUS POLLUTION ON THE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS OF TREATMENT OF WASTE WATER BY ACTIVATED SLUDGE

**Keywords :** Wastewater characterization, activated sludge, organic matter fractionation, ASM1 model, wastewater, simulation, BSM1.

---

---

# TABLE DES MATIERES

---

---

|  |    |
|--|----|
| 1. Introduction Générale.....  | 1  |
| 2. Etude Bibliographique.....  | 4  |
| 2.1 LES EAUX USEES URBAINES : UN SYSTEME COMPLEXE ET RICHE.....  | 5  |
| 2.1.1 Une Vue d'Ensemble des Eaux Usées.....   | 6  |
| 2.1.2 La Réglementation.....   | 7  |
| 2.1.3 Bases du Traitement Biologique des Eaux Usées.....   | 8  |
| 2.1.3.1 <i>Le traitement des eaux usées par boues activées</i> .....   | 11 |
| 2.1.3.2 <i>La dégradation du phosphore et de l'azote</i> .....   | 13 |
| <i>L'épuration biologique du phosphore</i> .....   | 14 |
| <i>Principe de l'épuration biologique de l'azote</i> .....   | 16 |
| 2.1.4 Composition des Eaux Usées.....  | 17 |
| 2.1.4.1 <i>Les polluants biodégradables</i> .....  | 18 |
| 2.1.4.2. <i>Polluants non biodégradables</i> .....   | 19 |
| 2.1.4.2 <i>Classification de la pollution particulaire en terme de granulométrie</i> .....                           | 20 |
| 2.1.5 Variabilité des Flux des Eaux Usées : Variations de Volume et Charge.....                                      | 25 |
| 2.1.6 Caractérisation des Eaux Usées : Méthodes Conventionnelles et Application des Techniques Spectroscopiques..... | 27 |
| 2.1.6.1 <i>Les analyses conventionnelles des eaux usées</i> .....  | 27 |
| <i>Paramètres globaux de la matière organique carbonée</i> .....   | 28 |
| <i>Demande Chimique en Oxygène (DCO)</i> .....   | 28 |
| <i>Demande Biochimique en Oxygène (DBO)</i> .....  | 28 |
| <i>Carbone Organique Total (COT)</i> .....   | 29 |
| <i>Demande Totale en Oxygène (DTO)</i> .....   | 30 |
| <i>Les analyses de la pollution azotée</i> .....   | 30 |
| <i>Paramètres globaux pour estimation des particules polluantes</i> .....  | 31 |
| 2.1.6.2 <i>Les analyses optiques : application et évaluation rapide de la composition des eaux usées</i> .....       | 31 |
| <i>Turbidité</i> .....   | 32 |
| <i>Spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet visible (UV/VIS)</i> .....  | 33 |
| <i>Fluorescence</i> .....  | 36 |
| 2.2 OPTIMISATION ET SIMULATION DANS LES SYSTEMES DE TRAITEMENT A BOUES ACTIVEES : LES MODELES MATHEMATIQUES.....     | 38 |
| 2.2.1 Développement des Modèles pour les Systèmes à Boues Activées.....  | 38 |
| 2.2.2 Modèles pour les Systèmes de Traitement par Boues Activées – Activated Sludge Model (ASM).....                 | 39 |
| 2.2.3 Modèle <i>Activated Sludge Model No. 1 (ASMI)</i> .....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.3.1. Présentation du modèle.....  | 40 |
| 2.2.3.2. Les variables.....   | 42 |
| <i>Les variables carbonées</i> .....  | 42 |
| <i>Les variables azotées</i> .....  | 43 |
| <i>Les autres variables</i> .....   | 44 |
| 2.2.3.3. Les Processus Dynamiques.....  | 44 |
| 2.2.3.4. Les Paramètres du Modèle.....  | 46 |
| 2.2.4. Le Benchmark Sludge Model ( <i>BSMI</i> ).....                                 | 47 |
| 2.3 CARACTERISATION DES EAUX USEES EN VARIABLES DU MODELE<br>ASM1.....                | 48 |
| 2.3.1 Généralités concernant le Fractionnement de la Matière Organique.....           | 48 |
| 2.3.2 Les méthodes de fractionnement physico-chimique.....                            | 49 |
| 2.3.2.1 Principe de la méthode.....   | 49 |
| 2.3.2.2 Caractérisation granulométrique.....  | 49 |
| 2.3.2.3 Techniques de séparation de phase.....  | 51 |
| <i>Filtration</i> .....   | 51 |
| <i>Coagulation-floculation suivie d'une séparation de phase</i> .....                 | 51 |
| 2.3.3 Suivi d'un pilote permanent pour la détermination des fractions inertes.....    | 52 |
| <i>Association de <math>S_I</math> avec la <math>DCO_{F0,45}</math></i> .....         | 52 |
| <i>Mesure de la DCO filtrée résiduelle</i> .....                                      | 53 |
| 2.3.4. Respirométrie.....   | 53 |
| 2.3.4.1. Respirométrie en aérobiose.....  | 54 |
| <i>Principe de la technique</i> .....   | 54 |
| 1. <i>Méthode de référence en pilote</i> .....  | 54 |
| 2. <i>Méthodes en réacteur fermé</i> .....  | 54 |
| Respirométrie en anoxie.....  | 56 |
| 2.3.4.3. Conclusion.....  | 57 |
| 2.3.5. Test de Biodégradabilité en Réacteur Fermé.....                                | 57 |
| 2.3.5.1. Détermination de la fraction biodégradable.....                              | 57 |
| 2.3.5.2. Détermination de la fraction réfractaire.....                                | 58 |
| 2.3.5.3. Détermination des fractions biodégradable et réfractaire.....                | 59 |
| 2.3.5.4. Conclusions.....   | 59 |
| 2.3.5. Résumé des Différentes Méthodes de Fractionnement de la Matière Organique..... | 59 |
| 2.4. CONCLUSIONS GENERALES.....   | 61 |
| 3. Matériel et Méthodes.....  | 62 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1. PRESENTATION DES SITES EXPERIMENTAUX .....  | 63 |
| 3.1.1. Station d'Épuration Nancy-Maxéville.....  | 63 |
| 3.1.2. Station d'Épuration de Pont-à-Mousson.....  | 65 |
| 3.2. PRESENTATION DES SYSTEMES REACTIONNELS.....   | 67 |
| 3.2.1. Réacteur Parfaitement Agité de Type I.....  | 67 |
| 3.2.2. Réacteur Parfaitement Agité de Type I.....  | 67 |
| 3.2.3. Système des Mini-Réacteurs.....   | 67 |
| 3.3. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE EN CLASSES DE<br>BIODEGRADABILITE POUR LES EAUX USEES.....   | 68 |
| 3.3.1. Prélèvements et Echantillonnage.....  | 69 |
| 3.3.2. Traitement des Echantillons.....  | 70 |
| 3.3.3. Analyses de Caractérisation des Echantillons.....   | 71 |
| 3.3.3.1. <i>Analyses classiques (paramètres physico-chimiques et chimiques)</i> .....  | 71 |
| <u><i>Demande chimique en oxygène (DCO)</i></u> .....  | 71 |
| <u><i>Demande biologique en oxygène en cinq jours (DBO<sub>5</sub>)</i></u> .....  | 72 |
| <u><i>Azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</i></u> .....  | 72 |
| <u><i>Turbidité</i></u> .....  | 73 |
| <u><i>Matières en suspension (MES)</i></u> .....   | 73 |
| <u><i>Matières sèches (MS)</i></u> .....   | 74 |
| 3.3.3.2. <i>Les méthodes spectroscopiques</i> .....  | 74 |
| <u><i>Spectrophotométrie UV visible</i></u> .....  | 74 |
| <u><i>Spectrophotométrie de fluorescence synchrone</i></u> .....   | 75 |
| 3.3.4. Test de Biodégradabilité pour le Fractionnement de la Matière Organique.....  | 76 |
| 3.4. SIMULATION.....   | 80 |
| 3.4.1. Simulation du Comportement des Mini-Réacteurs.....  | 80 |
| <u><i>Protocole de la simulation dans le programme SBRI</i></u> .....  | 81 |
| 3.4.2. L'Effet de la Variabilité du Fractionnement de la Matière Organique dans le Benchmark<br>Sludge Model 1 (BSM1).....                         | 83 |
| <u><i>Protocole de la simulation dans le programme BSM2V1 en régime stationnaire</i></u> .....   | 83 |
| <u><i>Protocole de la simulation dans le programme BSM2V1 en régime dynamique</i></u> .....  | 84 |
| 4. Caractérisation et Etude de la Variabilité du Fractionnement des Eaux Usées Urbaines dans<br>les Systèmes de Traitement par Boues Activées..... | 85 |
| 4.1 MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE<br>ORGANIQUE DANS LES EAUX USEES.....   | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.1. Premiers Essais Préliminaires : Réacteurs Parfaitement Agités de Type I et II.....                     | 86  |
| 4.1.2. Problèmes et Difficultés Initiales.....  | 86  |
| 4.1.3. L'incertitude sur l'analyse de la DCO.....   | 89  |
| 4.1.3.1. Limite de détection et quantification.....   | 89  |
| 4.1.3.2. Détermination de la répétitivité.....  | 91  |
| 4.2. FRACTIONNEMENT DE LA DCO ET CARACTERISATION DES EAUX USEES URBAINES.....                                 | 92  |
| 4.3. CARACTERISATION GLOBALE DES EAUX USEES DOMESTIQUES.....  | 93  |
| 4.3.1. Caractérisation Globale.....   | 93  |
| <i>Comparaison de nos résultats avec les valeurs de la bibliographie.....</i>                                 | 96  |
| <i>Comparaison des échantillons entre eux individuellement.....</i>   | 96  |
| 4.3.2. Suivi Hebdomadaire Globale des Eaux Usées Domestiques.....   | 100 |
| 4.3.3. Rapport de la Biodégradabilité de la DCO.....  | 102 |
| 4.3.4. Conclusions.....   | 103 |
| 4.4. VARIABILITE DU FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE CARBONEE.....                                      | 103 |
| 4.4.1. Suivi des Systèmes des Mini-Réacteurs Pendant le Test de Biodégradabilité.....                         | 103 |
| 4.4.1.1. Les études réalisées avec échantillons regroupés 4h/24h.....   | 104 |
| 4.4.1.2. Les études réalisées avec échantillons regroupés 2h/24h.....   | 105 |
| 4.4.1.3. Les études réalisées avec les eaux usées primaires.....  | 108 |
| 4.4.2. Le Fractionnement de la MO Carbonée des Eaux Usées Domestiques.....                                    | 109 |
| 4.4.2.1. Détermination du rendement apparent.....   | 109 |
| 4.4.2.2. Résultats globaux des tests de biodégradabilité.....   | 111 |
| 4.4.2.3. Comparaison entre les échantillons individuellement.....   | 114 |
| <i>Les échantillons regroupés 4h/24h.....</i>   | 114 |
| <i>Les échantillons d'eau usée brute regroupés 4h/24h.....</i>  | 115 |
| <i>Les échantillons d'eau usée primaire regroupés 2h/24h.....</i>   | 116 |
| 4.4.2.4. Comparaison avec les valeurs de la littérature.....  | 117 |
| 4.4.2.5. Conclusions.....   | 118 |
| 4.5. APPLICATION DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES DANS LA CARACTERISATION RAPIDE DES EAUX USEES DOMESTIQUES..... | 119 |
| 4.5.1. Spectroscopie UV-Visible.....  | 119 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.5.1.1. Evolution de la spectroscopie UV/VIS pendant l'étude 2.....  | 119 |
| 4.5.1.2. Evolution de la spectroscopie UV/VIS pendant l'étude 3.....  | 121 |
| 4.5.1.3. Evolution de la spectroscopie UV/VIS pendant l'étude 7.....  | 123 |
| 4.5.2. Fluorescence Sychrone.....   | 125 |
| 4.5.2.1. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 2.....   | 126 |
| 4.5.2.2. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 3.....   | 127 |
| 4.5.2.3. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 7.....   | 129 |
| 4.6. CONCLUSIONS.....   | 131 |
| 5. Effet de la Variabilité du Fractionnement de la DCO en Variables du Modèle <i>ASMI</i> dans la Simulation des Systèmes de Traitement par Boues Activées..... | 132 |
| 5.1. ETUDE CINETIQUE DE DEGRADATION DU SUBSTRAT ORGANIQUE DANS DES MINI-REACTEURS DISCONTINUS.....  | 133 |
| 5.1.1. Présentation des Conditions des Simulations.....   | 133 |
| 5.1.2. Simulations avec les Paramètres Cinétiques du Modèle <i>ASM1</i> .....   | 133 |
| 5.2. ETUDE DE LA VARIABILITE DU FRACTIONNEMENT DE LA DCO SUR LE BENCHMARK SLUDGE MODEL N° 1 ( <i>BSMI</i> ).....  | 137 |
| 5.2.1. Sensibilité au Fractionnement en Régime Stationnaire.....  | 137 |
| 5.2.2. Composition de l'Eau Usée de Base dans <i>BSMI</i> .....   | 138 |
| 5.2.3. Comparaison avec les Fractionnements Expérimentaux.....  | 139 |
| 5.2.4. Effet de la variabilité du fractionnement sur les performances de <i>BSMI</i> .....  | 142 |
| 5.3. CONCLUSIONS.....   | 146 |
| 6. Conclusion Générale et Perspectives.....   | 147 |
| <u>Le protocole de fractionnement proposé</u> .....   | 147 |
| <u>La variabilité du fractionnement des eaux usées domestiques</u> .....  | 148 |
| <u>L'effet de la variabilité du fractionnement dans le fonctionnement des systèmes par boues activées</u> .....   | 148 |
| <u>Quelques perspectives</u> .....  | 148 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 150 |
| ANNEXES.....  | 161 |

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 2.1.</b> <i>Distribution des services d'eau potable et d'assainissement des logements dans certains pays (Source : World Health Organization - WHO, 2003)....</i>                  | 5  |
| <b>Tableau 2.2.</b> <i>Limites de concentration de rejets pour toutes les zones.....</i>  | 7  |
| <b>Tableau 2.3.</b> <i>Limites de concentration de phosphore et d'azote pour les rejets dans des zones sensibles.....</i>   | 7  |
| <b>Tableau 2.4.</b> <i>Règles générales de conformité selon l'arrêté du 22 décembre 1994.</i>   | 8  |
| <b>Tableau 2.5.</b> <i>Valeurs de constantes d'hydrolyse de la matière organique pour différents accepteurs d'électrons (d'après Henze et al., 2002).....</i>                                 | 11 |
| <b>Tableau 2.6.</b> <i>Analyse des eaux usées domestiques réalisée par l'APHA/ EUA (d'après Bönhke et Pöppinghaus, 1990).....</i>   | 18 |
| <b>Tableau 2.7.</b> <i>Contenus moyens typiques de MO dans les eaux usées domestiques (d'après Henze et al., 2002).....</i>   | 19 |
| <b>Tableau 2.8.</b> <i>Teneur en MO obtenue suivant la gamme de taille de particules (en <math>\mu\text{m}</math>).</i>   | 24 |
| <b>Tableau 2.9.</b> <i>Charges polluantes individuelles journalières (d'après Henze et al., 2002).....</i>  | 26 |
| <b>Tableau 2.10.</b> <i>La matrice des processus du modèle ASMI.....</i>  | 41 |
| <b>Tableau 2.11.</b> <i>Valeurs par défaut des paramètres stœchiométriques (indépendants de la température) et des paramètres cinétiques du modèle ASMI (d'après Henze et al., 1987).....</i> | 46 |
| <b>Tableau 2.12.</b> <i>Délimitation des fractions physico-chimiques d'une eau usée (d'après Levine et al., 1985).....</i>  | 50 |
| <b>Tableau 2.13.</b> <i>Nature chimique des variables d'entrée (hors biomasse) du modèle ASMI extrait de Stricker (d'après Henze et al., 1993 ; Levine et al., 1985 ; Wanner, 1994).....</i>  | 50 |
| <b>Tableau 2.14.</b> <i>Propriétés des fractions biodégradables d'un échantillon d'eau usée brute (Henze et al., 1993).....</i>   | 51 |
| <b>Tableau 2.15.</b> <i>Comparaison des résultats en utilisant la coagulation-filtration ou une méthode respirométrique.....</i>  | 52 |
| <b>Tableau 2.16.</b> <i>Techniques d'identification des variables du modèle ASMI, avantages et inconvénients.....</i>   | 60 |
| <b>Tableau 3.1.</b> <i>Principales caractéristiques des eaux usées de Pont-à-Mousson (source STEP Nancy-Maxéville).....</i>   | 65 |
| <b>Tableau 3.2.</b> <i>Principales caractéristiques des eaux usées de Pont-à-Mousson (source STEP de Pont-à-Mousson).....</i>   | 66 |
| <b>Tableau 3.3.</b> <i>Valeurs par défaut des paramètres stœchiométriques (indépendants de la température) et des paramètres cinétiques du modèle ASMI (d'après Henze et al., 1987).....</i>  | 82 |
| <b>Tableau 3.4.</b> <i>Indices des valeurs moyennes des variables d'état utilisées pendant la simulation.....</i>   | 83 |
| <b>Tableau 4.1.</b> <i>Premières campagnes réalisées pour la mise au point du protocole.....</i>  | 86 |
| <b>Tableau 4.2.</b> <i>Comparaison de l'incertitude de la DCO utilisant deux modes opératoires de lecture.....</i>  | 87 |
| <b>Tableau 4.3.</b> <i>Les LD et LQ calculées pour la méthode de la DCO.....</i>  | 90 |
| <b>Tableau 4.4.</b> <i>Mesures de la DCO totale dans deux échantillons d'eau usée de la STEP</i>  | 91 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>Nancy-Maxéville pour déterminer la répétitivité de la méthode.....</i>   |     |
| <b>Tableau 4.5.</b> <i>Mesures de la DCO totale dans deux échantillons d'eau usée de la STEP Nancy-Maxéville pour déterminer la répétitivité de la méthode.....</i>   | 92  |
| <b>Tableau 4.6.</b> <i>Campagnes de fractionnement de la matière organique par temps sec.....</i>   | 93  |
| <b>Tableau 4.7.</b> <i>Résultats généraux de la caractérisation d'eau usée analysée dans les campagnes de caractérisation réalisées.....</i>  | 95  |
| <b>Tableau 4.8.</b> <i>Etudes de caractérisation des eaux usées domestiques.....</i>  | 96  |
| <b>Tableau 4.9.</b> <i>Rapport de biodégradabilité pour les eaux usées brutes analysés dans les campagnes réalisées [moyenne ; (écart type)].....</i>   | 102 |
| <b>Tableau 4.10.</b> <i>Résultats du rendement apparent expérimental pour les études 3 à 7.....</i>   | 110 |
| <b>Tableau 4.11.</b> <i>Valeurs moyennes de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 (variables exprimées en mgDCO.L<sup>-1</sup> de la DCO totale à t<sub>0</sub>) calculées pour les échantillons analysés dans les tests de biodégradabilité réalisés par temps sec.....</i> | 112 |
| <b>Tableau 4.12.</b> <i>Valeurs moyennes de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 (variables exprimées en pourcentage de la DCO totale à t<sub>0</sub>) calculées pour les échantillons analysés dans les tests de biodégradabilité réalisés par temps sec.....</i>          | 113 |
| <b>Tableau 4.13.</b> <i>Comparaison des valeurs moyennes des variables carbonées (exprimées en pourcentage de la DCO totale) obtenues pour l'eau usée domestique d'entrée de la STEP de Nancy-Maxéville aux valeurs de la bibliographie (tous les échantillons prélevés par temps sec).....</i>     | 118 |
| <b>Tableau 5.1.</b> <i>Valeurs des paramètres cinétiques du modèle ASM1 avec ajustements utilisés dans les routines de simulation de décompositions de la DCO dans les réacteurs discontinus.....</i>   | 133 |
| <b>Tableau 5.2 :</b> <i>Valeurs de base du fractionnement stationnaire des variables d'état de BSM1.....</i>  | 138 |
| <b>Tableau 5.3 :</b> <i>Effet de la variabilité du fractionnement en régime stationnaire sur la qualité de l'effluent de l'installation.....</i>  | 138 |
| <b>Tableau 5.4 :</b> <i>Pourcentage d'erreur (%) sur la DCO totale journalière pour les fichiers de temps sec recalculés à partir des fractionnements expérimentaux par rapport au fichier de référence de BSM1.....</i>  | 144 |
| <b>Tableau 5.5 :</b> <i>Ecart par rapport à BSM1 obtenus avec les différents fractionnements pour les paramètres globaux moyens définissant la qualité de l'effluent.....</i>   | 145 |
| <b>Tableau A.1.</b> <i>Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute analysée dans les études 1 et 2.....</i>   | 168 |
| <b>Tableau A.2.</b> <i>Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute dans les études 3, 4 et 5.....</i>   | 169 |
| <b>Tableau A.3.</b> <i>Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute analysée dans les études 6 et 7.....</i>   | 170 |
| <b>Tableau A.4.</b> <i>Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 de la DCOT à t<sub>0</sub> calculées pour les échantillons analysés dans les études 1 et 2 par temps sec.....</i>  | 173 |
| <b>Tableau A.5.</b> <i>Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 de la DCOT à t<sub>0</sub> calculées pour les échantillons analysés dans les études 3, 4 et 5 par temps sec.....</i>   | 174 |
| <b>Tableau A.6.</b> <i>Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 de la DCOT à t<sub>0</sub> calculées pour les échantillons analysés dans les études 6 et 7 par temps sec.....</i>  | 175 |

---



---

## LISTE DES FIGURES

---



---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 2.1</b> Distribution de la consommation journalière d'eau pour l'Europe selon l'OCDE (d'après données de l'IFEN, 2006).....   | 6  |
| <b>Figure 2.2.</b> Etapes du processus de dégradation biologique.....   | 9  |
| <b>Figure 2.3.</b> Schémas des modèles bi-substrat et tri-substrat avec les étapes de conversion biologique dans les systèmes biologiques (d'après Henze et al., 2002).....                               | 10 |
| <b>Figure 2.4.</b> Schéma représentatif d'un système de traitement d'effluent urbain par boues activées.....  | 12 |
| <b>Figure 2.5.</b> Image de floccs bactériens (d'après Alighardashi, 2007).....   | 13 |
| <b>Figure 2.6.</b> Ordre de grandeur des fractions de l'azote en entrée de station exprimées en azote Kjeldahl (d'après Déronzier et al., 2001) .....   | 14 |
| <b>Figure 2.7.</b> Processus simplifié de déphosphatation au sein d'une bactérie en conditions anaérobie et aérobie (d'après Déronzier et Choubert, 2004).....  | 15 |
| <b>Figure 2.8.</b> Courbe de relargage et de réabsorption du phosphore (d'après Deronzier et Choubert, 2004) .....  | 15 |
| <b>Figure 2.9.</b> Les étapes du processus de l'élimination biologique de l'azote.  | 16 |
| <b>Figure 2.10.</b> Classes typiques de granulométrie des matières dans l'eau usée (d'après Water Quality Management Library, 1992) .....   | 21 |
| <b>Figure 2.11.</b> Les principaux constituants de la MO contenue dans l'eau usée (d'après Dégremont, 1989) .....   | 21 |
| <b>Figure 2.12.</b> Fluctuation du débit journalier des eaux usées dans une STEP au Danemark (d'après Henze et al., 2002) .....   | 25 |
| <b>Figure 2.13.</b> Exemple de la variabilité journalière des eaux usées par temps sec observée dans la STEP Nancy-Maxéville (Da Silva, 2006) .....   | 27 |
| <b>Figure 2.14.</b> Schéma de caractéristiques des liaisons et des transitions d'énergie.....   | 33 |
| <b>Figure 2.15.</b> Décomposition de la DCO en variables du modèle ASMI .....   | 42 |
| <b>Figure 2.16.</b> Décomposition de l'azote total en variables du modèle ASMI.....   | 43 |
| <b>Figure 2.17.</b> Schéma conceptuel du modèle ASMI (d'après Chachuat et al., 2001b)....   | 44 |
| <b>Figure 2.18.</b> Représentation schématique de la configuration du BSM1 (selon Copp, 2001) .....   | 47 |
| <b>Figure 2.19.</b> Respirogramme obtenu lors d'un test dans un réacteur aérobie pour la mesure de matière organique rapidement biodégradable (d'après Ekama et al., 1986)..                              | 55 |
| <b>Figure 2.20.</b> Résultat de la simulation pour estimer $X_1$ selon la méthode de deux réacteurs fermés en parallèleensemencés avec l'eau usée brute et filtrée (selon Orhon et al., 1994) .....       | 59 |
| <b>Figure 3.1.</b> Plan de la STEP de Nancy-Maxéville (source STEP de Nancy-Maxéville)...   | 63 |
| <b>Figure 3.2.</b> Détail d'une cellule du Biolift® (d'après Pandolfi, 2006).....   | 64 |
| <b>Figure 3.3.</b> Schéma simplifié du traitement primaire montrant les points de prélèvement et d'injection des rejets à la STEP de Nancy-Maxéville (traitement biologique et traitement des boues)..... | 65 |
| <b>Figure 3.4.</b> Schéma de processus de la STEP de Pont-à-Mousson (source STEP de Pont-à-Mousson).....  | 66 |
| <b>Figure 3.5.</b> Schéma simplifié du réacteur parfaitement agité du type I.....   | 67 |
| <b>Figure 3.6.</b> Schéma représentatif des réacteurs parfaitement agité du type II.....  | 67 |
| <b>Figure 3.7.</b> Système de mini-réacteurs utilisés dans le test de biodégradabilité.....   | 68 |
| <b>Figure 3.8.</b> Schéma du principe de la méthode développée par Stricker (2000).....   | 69 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 3.9.</b> <i>Préleveurs automatiques utilisés pendant les campagnes.....</i>   | 70  |
| <b>Figure 3.10.</b> <i>Etapas de filtration des échantillons des eaux usées par filtre papier 7 µm (a) et (b) sous vide par filtre en fibre de verre 1,2 µm ou par membrane en acétate de cellulose 0,45 µm.....</i>        | 70  |
| <b>Figure 3.11.</b> <i>Droites d'étalonnage établies pour les différentes concentrations de DCO : solution 0-1500 mg.L<sup>-1</sup> (a) et solution 0-750 mg.L<sup>-1</sup> (b).....</i>                                    | 71  |
| <b>Figure 3.12.</b> <i>Système OxiTop® IS 6 utilisé dans le dosage de DBO<sub>5</sub>.....</i>  | 72  |
| <b>Figure 3.13.</b> <i>Le diluteur automatique Hamilton utilisé.....</i>  | 72  |
| <b>Figure 3.14.</b> <i>Droite d'étalonnage établie pour la mesure de l'ammonium.....</i>  | 73  |
| <b>Figure 3.15.</b> <i>Spectrophotomètre de l'ultra violet visible utilisé.....</i>   | 74  |
| <b>Figure 3.16.</b> <i>Spectres d'absorption de l'UV visible des eaux usées brutes et primaires....</i>   | 75  |
| <b>Figure 3.17.</b> <i>Spectrofluorimètre utilisé pour la fluorescence synchrone.....</i>   | 76  |
| <b>Figure 3.18.</b> <i>Spectres de fluorescence des eaux usées brutes et primaires.....</i>   | 76  |
| <b>Figure 3.19.</b> <i>Evolution de la DCO dans les réacteurs RB contenant de l'effluent entre les instants initial et final.....</i>   | 78  |
| <b>Figure 3.20.</b> <i>Evolution de la DCO dans les réacteurs RF contenant de l'effluent entre les instants initial et final.....</i>   | 78  |
| <b>Figure 4.1.</b> <i>Spectres UV/VIS mesurés avec cuve en quartz et plastique pour échantillon d'eau usée prélevé le 11 janvier 2005 à 8h30.....</i>   | 88  |
| <b>Figure 4.2.</b> <i>Spectres UV de l'eau usée, d'un détergent et de différents composants anthropiques (d'après Le Bonté, 2003) .....</i>   | 88  |
| <b>Figure 4.3.</b> <i>Systèmes réactionnels utilisés dans les tests de biodégradabilité.....</i>  | 89  |
| <b>Figure 4.4.</b> <i>Courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination des LD et LQ et les paramètres statistiques calculés.....</i>  | 90  |
| <b>Figure 4.5.</b> <i>Comparaison de la DCO totale et soluble mesurées pour les eaux usées brutes provenant de la STEP de Nancy-Maxéville (a, b et c) et de Pont-à-Mousson (d)...</i>                                       | 97  |
| <b>Figure 4.6.</b> <i>Comparaison entre les concentrations de la DCO totale et la DCO soluble pour les eaux usées primaires provenant de la STEP Nancy-Maxéville.....</i>   | 98  |
| <b>Figure 4.7.</b> <i>Comparaison entre la DBO<sub>5</sub> et les valeurs de la DCO totale et soluble pour les études 3 (a) et 5 (b) .....</i>  | 98  |
| <b>Figure 4.8.</b> <i>Comparaison de la teneur en azote ammoniacale pour les eaux usées dans les études 1 et 2 (a) et les études 3 à 7 (b) .....</i>  | 99  |
| <b>Figure 4.9.</b> <i>Les concentrations des MS et turbidité des eaux usées brutes provenant de la STEP Nancy-Maxéville pour les études 1 et 2.....</i>   | 99  |
| <b>Figure 4.10.</b> <i>Les concentrations pour la turbidité (a) et les MS (b) mesurées dans les eaux usées brutes et primaires dans les études effectuées.....</i>  | 100 |
| <b>Figure 4.11.</b> <i>Corrélations calculées pour la DCO totale et turbidité pour les études de 3 à 5. ....</i>  | 100 |
| <b>Figure 4.12.</b> <i>Variabilité hebdomadaire lors de la manipulation 4 pour la DCO totale et soluble (a), de l'absorbance à 254 nm (b), turbidité (c) et l'azote ammoniacal (d) de l'eau usée à Nancy-Maxéville.....</i> | 101 |
| <b>Figure 4.13.</b> <i>Evolution de la DCO totale dans les réacteurs RB (a et c) et RF (b et d) au cours du temps pour les études 1 et 2.....</i>   | 104 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 4.14.</b> Evolution de la DCO totale dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 3 effectuée à Nancy-Maxéville.....  | 105 |
| <b>Figure 4.15.</b> Evolution de la DCO totale dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 6 effectuée à Pont-à-Mousson.....   | 106 |
| <b>Figure 4.16.</b> DCO filtrée mesurée dans les réacteurs RB et RF au temps final des essais de l'étude 3 (a), l'étude 4 (b), l'étude 5 (c) et l'étude 6 (d).....                            | 107 |
| <b>Figure 4.17.</b> Evolution de la DCO totale dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 7.....  | 108 |
| <b>Figure 4.18.</b> DCO filtrée mesurée dans les réacteurs RB et RF au temps final de l'étude 7.....  | 109 |
| <b>Figure 4.19.</b> Comparaison entre la valeur standardisée et les valeurs expérimentales du rendement apparent obtenu dans chaque réacteur RF dans les études 1 (a) et 2 (b).....           | 110 |
| <b>Figure 4.20.</b> Fractionnement de la DCO totale en concentration de pourcentage pour les études 1 et 2.....   | 114 |
| <b>Figure 4.21.</b> Fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées domestiques pour les campagnes 3 (a), 4 (b), 5 (c) et (6).....  | 115 |
| <b>Figure 4.22.</b> Fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées primaires dans l'étude 7.....   | 116 |
| <b>Figure 4.23.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 2 au début du test de biodégradabilité.    | 120 |
| <b>Figure 4.24.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 2 à la fin du test de biodégradabilité.... | 120 |
| <b>Figure 4.25.</b> Absorbance à 254 nm (A254) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 2.....                              | 121 |
| <b>Figure 4.26.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 3 au début du test de biodégradabilité     | 122 |
| <b>Figure 4.27.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 3 à la fin du test de biodégradabilité...  | 123 |
| <b>Figure 4.28.</b> Absorbance à 254 nm (A254) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 3.....                              | 123 |
| <b>Figure 4.29.</b> Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 7 au début du test de biodégradabilité.    | 124 |
| <b>Figure 4.30.</b> Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 7 à la fin du test de biodégradabilité...  | 125 |
| <b>Figure 4.31.</b> Absorbance à 254 nm (A254) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 7.....                              | 125 |
| <b>Figure 4.32.</b> Spectre de fluorescence synchrone (SF50) obtenue sur un échantillon d'eau usée domestique.....  | 126 |
| <b>Figure 4.33.</b> Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 2.....   | 126 |
| <b>Figure 4.34.</b> Evolution de la fluorescence de type tryptophane pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pendant l'étude 2.....     | 127 |
| <b>Figure 4.35.</b> Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 3.....   | 128 |
| <b>Figure 4.36.</b> Fluorescence des composés des acides fulviques et humiques (Fluo AF/AH) et fractions inertes des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 3.....                  | 128 |
| <b>Figure 4.37.</b> Evolution de la fluorescence de type tryptophane durant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pendant l'étude 3.....      | 129 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 4.38.</b> Evolution de la fluorescence de type des acides fulviques et humiques durant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pour l'étude 3.....   | 129 |
| <b>Figure 4.39.</b> Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons non filtrés et filtrés d'eau usée primaire pour l'étude 7.....  | 130 |
| <b>Figure 4.40.</b> Evolution de la fluorescence de type tryptophane pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée primaire non filtrée (a) et filtrée (b) pour l'étude 7.....  | 130 |
| <b>Figure 5.1.</b> Comparaison des données simulées et expérimentales de l'évolution de la DCO pour chaque échantillon dans les réacteurs discontinus dans les études 3 (a) et 6 (b) .....   | 134 |
| <b>Figure 5.2.</b> Evolution de l'absorbance à 254 nm pour les manipulations réalisées en octobre (MP1) et novembre 2004 (MP2) .....   | 135 |
| <b>Figure 5.3.</b> Corrélation calculée entre l'absorbance de l'UV/VIS mesurée à 254 nm (A254) et la DCO soluble.....  | 135 |
| <b>Figure 5.4.</b> Suivi de la DCO soluble estimée à partir de la courbe de calibration.....   | 136 |
| <b>Figure 5.5 :</b> Simulation de l'évolution des différentes fractions de la DCO au cours d'un test de biodégradabilité.....  | 136 |
| <b>Figure 5.6 :</b> Variations du débit (a) de la DCO totale (trait épais) et de l'azote ammoniacal ( $S_{NH}$ en trait fin) (b) lors d'une semaine de temps sec pour BSM1 .....   | 139 |
| <b>Figure 5.7 :</b> Variations des différentes fractions de la pollution carbonée lors d'une semaine de temps sec de BSM1 en terme de concentration (a et b) et de pourcentage (c et d) .....  | 139 |
| <b>Figure 5.8 :</b> Comparaison du fractionnement de BSM1 avec les fractionnements expérimentaux. Les expériences 3 à 6, on a tenu de la présence dans BSM1 d'un décanteur primaire ayant un rendement moyen constant de 50% par rapport à la pollution particulaire.....  | 141 |
| <b>Figure 5.9 :</b> Comparaison des profils journaliers de DBO en Grande-Bretagne et à Malte (Butler et al., 1995)(a) et dans le fichier de référence de temps sec de BSM1 (cas du lundi)(b) .....   | 141 |
| <b>Figure 5.10 :</b> Variations au cours d'une semaine de temps sec de l'azote ammoniacal ( $S_{NH}$ ) et de la pollution soluble rapidement biodégradable ( $S_S$ ) dans l'eau usée entrant dans le premier compartiment anoxique de BSM1, ainsi que des concentrations en nitrates issus du recyclage externe et du recyclage interne..... | 142 |
| <b>Figure 5.11 :</b> Variations de la DCO totale (trait épais) et de l'azote ammoniacal (trait fin) à entrée du système et de l'azote ammoniacal et des nitrates (trait épais) dans le rejet pour les différents fractionnements testés.....   | 143 |
| <b>Figure 5.12 :</b> Comparaison des valeurs moyennes des paramètres globaux sur une semaine de temps sec pour les différents fractionnements testés.....  | 145 |
| <b>Figure A.1.</b> Evolution de l'azote dans les réacteurs RB contenant de l'effluent entre les instants initial et final.....   | 163 |
| <b>Figure A.2.</b> Evolution de l'azote dans les réacteurs RF contenant de l'effluent entre les instants initial et final.....   | 163 |
| <b>Figure A. 3.</b> L'évolution de la DCOT dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 4 effectuée à Nancy-Maxéville.....   | 171 |
| <b>Figure A.4.</b> L'évolution de la DCOT dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 5 effectuée à Nancy-Maxéville.....  | 172 |
| <b>Figure A.5.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c) des échantillons d'eau brute (a) et filtrée (b et d) pour l'étude 4 au début du test de biodégradabilité.....  | 175 |
| <b>Figure A.6.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons  | 176 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 4 à la fin du test de biodégradabilité...</i>   |     |
| <b>Figure A.7.</b> Comparaison de l'A254 pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 4.....                                   | 176 |
| <b>Figure A.8.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisé (c) des échantillons d'eau brute (a) et filtrée (b et c) pour l'étude 5 au début du test de biodégradabilité.....           | 177 |
| <b>Figure A.9.</b> Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 5 à la fin du test de biodégradabilité...  | 178 |
| <b>Figure A.10.</b> Absorbance à 254 nm (A254) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 5.....                             | 178 |
| <b>Figure A.11.</b> Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 6 au début du test de biodégradabilité.   | 179 |
| <b>Figure A.12.</b> Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 6 à la fin du test de biodégradabilité... | 179 |
| <b>Figure A.13.</b> Absorbance à 254 nm (A254) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 6.....                             | 180 |

# NOTATIONS

## NOTATIONS RELATIVES AU PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

|             |  |   |
|-------------|--|---|
| $b_A$       | Taux de mortalité des bacteries autotrophes  | $j^{-1}$  |
| $b_H$       | Taux de mortalité des bacteries hétérotrophes  | $j^{-1}$  |
| $f_P$       | Fraction de la biomasse produisant de la matière particulaire inerte                 | -   |
| $i_{XB}$    | Proportion d'azote dans la biomasse  | -   |
| $i_{XP}$    | Proportion d'azote dans les composés organiques inertes                              | -   |
| $k_a$       | Constante de vitesse d'hydrolyse de $S_{ND}$ (=ammonification) par les hétérotrophes | $m^3.(gDCO.j)^{-1}$   |
| $k_h$       | Constante de vitesse d'hydrolyse en anoxie   | $gDCO \text{ lentement biodégradable} .(gDCO \text{ cellulaire} .j)^{-1}$ |
| $K_{NH}$    | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'ammoniaque                       | $gN-NH_4.m^{-3}$  |
| $K_{NO}$    | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour les nitrates                     | $gN-NO_3.m^{-3}$  |
| $K_{OA}$    | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'oxygène                          | $gO_2.m^{-3}$   |
| $K_{OH}$    | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'oxygène                        | $gO_2.m^{-3}$   |
| $K_S$       | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour le substrat $S_S$                | $gDCO.m^{-3}$   |
| $K_X$       | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'hydrolyse de $X_S$             | $gDCO \text{ lentement biodégradable} .gDCO \text{ cellulaire}$           |
| $S_{ALK}$   | Alcalinité   | $g.m^{-3}$  |
| $S_I$       | Concentration des composés organiques solubles inertes                               | $g.m^{-3}$  |
| $S_{ND}$    | Concentration d'azote organique soluble biodégradable                                | $g.m^{-3}$  |
| $S_{NH}$    | Concentration d'azote sous forme ammoniacale   | $g.m^{-3}$  |
| $S_{NO}$    | Concentration d'azote sous forme de nitrate et de nitrites                           | $g.m^{-3}$  |
| $S_O$       | Concentration d'oxygène dissous  | $g.m^{-3}$  |
| $S_O^{sat}$ | Concentration d'oxygène dissous à saturation   | $g.m^{-3}$  |
| $S_S$       | Concentration des composés organiques solubles biodégradables                        | $g.m^{-3}$  |
| $X_{B,A}$   | Concentration en biomasse autotrophe active  | $g.m^{-3}$  |
| $X_{B,H}$   | Concentration en biomasse hétérotrophe active  | $g.m^{-3}$  |
| $X_I$       | Concentration des composés organiques particuliers inertes                           | $g.m^{-3}$  |
| $X_{ND}$    | Concentration d'azote organique particulière biodégradable                           | $g.m^{-3}$  |
| $X_{NI}$    | Concentration d'azote organique particulière inerte                                  | $g.m^{-3}$  |
| $X_{NP}$    | Concentration d'azote organique particulière inerte                                  | $g.m^{-3}$  |

|       |   |                                     |
|-------|---|-------------------------------------|
| $X_S$ | produit pour la biomasse<br>Concentration des composés organiques<br>particulaires biodégradables | $g.m^{-3}$                          |
| $Y_A$ | Rendement de conversion des bactéries autotrophes   | gDCO cellulaire formé.g N<br>oxydé  |
| $Y_H$ | Rendement de conversion des bactéries<br>hétérotrophes  | gDCO cellulaire formé.g<br>DCOoxydé |

### Lettres grecques

|              |   |                                     |
|--------------|---|-------------------------------------|
| $\eta_g$     | Facteur de correction pour la croissance des<br>hétérotrophes en anoxie | -                                   |
| $\eta_h$     | Facteur de correction pour la vitesse de hydrolyse<br>en anoxie         | -                                   |
| $\mu_{Amax}$ | Taux de croissance maximal des autotrophes                              | $j^{-1}$                            |
| $\mu_{Hmax}$ | Taux de croissance maximal des hétérotrophes                            | $j^{-1}$                            |
| $\rho_a$     | Rendement apparent de la croissance de la<br>biomasse                   | gDCO cellulaire formé.g<br>DCOoxydé |

### ABREVIATIONS ET SIGLES

|                  |   |
|------------------|---|
| A                | Age de boues  |
| ADP              | Adénosine DiPhosphate   |
| ADM              | Modèle de digestion anaérobie ( <i>Anaerobic Digestion Model</i> )  |
| AGV              | Acides Gras Volatils  |
| APHA             | Association américaine de la santé publique ( <i>American Public Health Association</i> )   |
| ARN              | Acide RiboNucléique   |
| ASM              | Modèle des boues activées ( <i>Activated Sludge Model</i> )   |
| ATP              | Adénosine TriPhosphate  |
| ATU              | Allyl Thio-Urée   |
| BSM1             | Benchmark Simulation Model 1  |
| BSM2             | Benchmark Simulation Model 2  |
| COD              | Carbone Organique Dissous   |
| COST             | Programme de coopération européenne dans le domaine de recherche<br>scientifique et technique ( <i>European COoperation in the field of Scientific and<br/>Technical research</i> ) |
| COT              | Carbone Organique Total   |
| CV               | Coefficient de variation  |
| DBO <sub>5</sub> | Demande Biologique en Oxygène au cinquième jour   |
| DBO <sub>7</sub> | Demande Biologique en Oxygène au septième jour  |
| DCO              | Demande Chimique en Oxygène   |
| DCOT             | Demande Chimique en Oxygène Totale  |
| DCOS             | Demande Chimique en Oxygène Soluble   |
| DTO              | Demande Totale en Oxygène   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| EEM             | Matrices d'excitation-émission de fluorescence ( <i>Excitation-Emission Matrices</i> )                   |
| EH              | Equivalent Habitant  |
| ERU             | Eau Résiduaire Urbaine   |
| FTU             | Unité turbidimétrique de formazine ( <i>Formazin Turbidity Unit</i> )                                    |
| IWA             | Association internationale de l'eau ( <i>International Water Association</i> )                           |
| HPLC            | Chromatographie en phase liquide à haute performance ( <i>High-performance liquid chromatography</i> )   |
| LD              | Limite de Detection  |
| LQ              | Limite de Quantification   |
| MES             | Matières En Suspension   |
| MO              | Matière Organique  |
| MOD             | Matière Organique Dissoute   |
| MON             | Matière Organique Naturelle  |
| MS              | Matières Sèches  |
| MV              | Matières Volatiles   |
| MVS             | Matières Volatiles en Suspension   |
| N               | Azote  |
| <i>NADH</i>     | nicotinamide adénine dinucléotide  |
| NADPH           | Forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate   |
| NO <sub>3</sub> | Nitrate  |
| NUR             | Vitesse de consommation de nitrates et nitrites ( <i>Nitrate Uptake Rate</i> )                           |
| NTU             | Unité néphélométrique de turbidité ( <i>Nephelometric Turbidity Unit</i> )                               |
| OD              | Oxygène Dissous  |
| OMD             | Objectifs du Millénaire pour le Développement  |
| ONU             | Organisation des Nations Unies   |
| P               | Phosphore  |
| P1              | Point d'échantillonnage dans le bac de dessablage à la <i>STEP</i> de Nancy-Maxéville                    |
| P2              | Point d'échantillonnage à la sortie du décanteur primaire lamellaire à la <i>STEP</i> de Nancy-Maxéville |
| PB              | Production de boue   |
| PHA             | Poly-β-alcanoates  |
| RB              | Réacteur contenant de l'eau brute  |
| RBCOD           | Fraction rapidement biodégradable de la DCO ( <i>Rapidement Biodegradable COD</i> )                      |
| RF              | Réacteur contenant de l'eau filtrée  |
| SBCOD           | Fraction lentement biodégradable de la DCO ( <i>Slowly Biodegradable COD</i> )                           |
| <i>SF</i>       | Fluorescence Synchronique  |
| SFS             | Spectroscopie de Fluorescence Synchronique   |
| SIA             | Analyse par injection séquentielle ( <i>Sequential Injection Analysis</i> )                              |
| STEP            | STation d'Épuration  |
| STOWA           | Association néerlandaise   |
| UV              | Ultra-Violet   |
| UV/VIS          | Ultra-Violet Visible   |
| V               | Volume   |
| XHCOD           | Fraction de la biomasse hétérotrophique de la DCO ( <i>Heterotrophic Biomass COD</i> )                   |

*« Loué sois-tu, Seigneur,  
pour notre sœur l'Eau, qui est  
si utile et si modeste, si  
précieuse et si pure ! »*

**Saint François d'Assise**  
*Cantique des créatures*



---

---

# CHAPITRE 1

---

---

## Introduction Générale

«Non inultus premor »

(Nul ne s'y frotte, ou qui s'y frotte s'y pique).

---

*Devise de la Lorraine*

La fourniture en eau potable pour les générations futures est l'un des buts de l'Organisation des Nations Unies (*ONU*) dans le cadre du projet « Objectifs du Millénaire pour le Développement (*OMD*) ». L'objectif 7 de ce projet vise, entre autres cibles, à réduire de moitié le pourcentage de la population de la planète qui n'a pas accès de façon durable à un approvisionnement en eau potable et en assurer aussi l'assainissement. Pour proposer un environnement durable pour tous, les milieux aquatiques doivent rester dépourvus de pollution et pour ce faire le traitement des eaux usées est essentiel. La réglementation sur la qualité des eaux rejetées est de plus en plus drastique en ce qui concerne le dépassement des normes. Cette qualité est exprimée notamment en terme d'azote ou de phosphore et pour cela le parfait fonctionnement des stations d'épuration est impératif.

Les systèmes de traitement par boues activées sont les plus répandus dans le monde pour l'épuration des effluents domestiques et industriels. Ils permettent d'atteindre de très bons niveaux de dépollution en ce qui concerne la pollution carbonée et les nutriments comme l'azote. Pour ce faire une conception adaptée est primordiale, ainsi qu'une stratégie de contrôle permettant de tenir compte des différents aléas rencontrés dans leur fonctionnement, notamment en terme de variabilité du débit d'eau usée et de sa composition. L'empirisme initial de ce type de traitement au début du XX<sup>ème</sup> siècle a été remplacé par l'utilisation de modèles mathématiques capables de simuler les phénomènes biologiques, physico-chimiques et biochimiques ayant lieu dans les installations. Il y a quelques années, afin d'homogénéiser les différents concepts apparus pour représenter les processus biologiques mis en jeu dans les boues activées, plusieurs scientifiques et experts se sont réunis dans un groupe de travail, dans le cadre de l'International Water Association (*IWA*). De ce travail est né l'Activated Sludge Model N°1 (*ASMI*), qui représente les phénomènes d'oxydation du carbone, de nitrification et de dénitrification en formalisant la cinétique et la stoechiométrie de chaque réaction (Henze, 1986). Les discussions et études pour lever certaines limitations et restrictions de l'*ASMI* ont abouti au développement de deux autres modèles : *ASM2* et *ASM3* (Henze *et al.*, 1995 ; Henze *et al.*, 1999 ; Gujer *et al.*, 1999). Les modèles *ASM* constituent un résumé compact et élégant de l'état de l'art de la modélisation des systèmes par boues activées.

Les stations d'épuration sont des systèmes de grande dimension, non-linéaires et sujets à des variations importantes, où ces facteurs combinés ne favorisent ni l'évaluation ni la comparaison des stratégies de commandes décrites dans la littérature. La variabilité des eaux usées à traiter, la complexité des réactions biologiques et biochimiques mises en jeu, le comportement hydrodynamique et le manque de critères standardisés d'évaluation sont des facteurs qui empêchent une résolution de ce problème. Pour résoudre ces difficultés de comparaison et pour évaluer la performance des différentes stratégies de commande proposées pour les installations d'épuration des eaux résiduaires urbaines (*ERU*) il a été initié le développement d'un modèle de référence nommé « Benchmark ». Le Benchmark Simulation Model n°1 (*BSMI*) de l'*IWA/COST* est le résultat d'un travail débuté dans deux Actions (624 et 682) du programme *COST (European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research)* 624 et 682 entre 1998 et 2004. Ce travail se poursuit encore actuellement dans un groupe de travail de l'*IWA* (Task Group « Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants »). Le *BSMI* est un environnement de simulation qui définit une installation d'épuration, un modèle de simulation et l'ensemble des paramètres du modèle, les caractéristiques des eaux usées, les tests de protocoles et les critères d'évaluation (Copp, 2001).

De façon générale, l'application de ces modèles demande plusieurs étapes comme leur calibration à partir des connaissances sur la composition de l'eau usée en terme des fractions carbonée et azotée de la pollution biodégradable et inerte. Afin de caractériser ces différentes fractions, plusieurs méthodes ont été proposées. Selon le concept qu'elles utilisent, nous pouvons les regrouper dans les catégories suivantes: fractionnement physico-chimique, suivi d'un pilote à boues activées en régime permanent, méthodes respirométriques et test de biodégradabilité en réacteur fermé. Bien que ces méthodes soient bien connues, jusqu'à l'heure actuelle aucune n'est reconnue comme normalisée.

Dans le fractionnement physico-chimique les variables du modèle *ASMI* sont séparées en fonction de leurs propriétés physiques et par rapport à la solubilité. Deux types de techniques ont été développées : la filtration sur membrane (Lesouëf *et al.*, 1992 ; Striker, 2000) et la séparation par moyen d'une coagulation-floculation (Mamais *et al.*, 1993 ; Wentzel *et al.*, 1999). Les méthodes centrées sur le suivi d'un pilote en permanent ont permis la détermination biologique de la Demande Chimique en Oxygène (*DCO*) inerte soluble et particulaire (Ekama *et al.*, 1986 ; Henze *et al.*, 1986). Cette méthode présente l'inconvénient principal d'une mise en place lourde avec des conditions opératoires bien contrôlées. La respirométrie est basée sur la mesure de la consommation dynamique d'accepteurs d'électrons (oxygène et nitrate), dans des conditions contrôlées, par la biomasse hétérotrophe en contact avec l'eau usée à caractériser. Ces méthodes sont les plus développées et considérées comme les mieux adaptées au fractionnement des variables du modèle *ASMI* (Ekama *et al.*, 1986 ; Orhon *et al.*, 1997 ; Spérandio *et al.*, 2001 ; Xu et Hasselblad, 1996). Néanmoins elles demandent un équipement complexe et coûteux et l'exploitation des résultats exige l'interprétation des respirogrammes par un personnel expérimenté. Finalement, les méthodes dans des systèmes réactionnels fermés ont été proposés pour le fractionnement biologique de la fraction biodégradable totale ou des fractions inertes (Lesouëf *et al.*, 1992 ; Orhon *et al.*, 1994 ; Servais *et al.*, 1995 ; Stricker, 2000). Il s'agit des tests simples à mettre en œuvre, et ils ont été développés dans le but de normaliser les identifications des différents composants d'une eau usée. La méthode utilisée par Stricker (2000) est notamment relativement simple et est une modification du protocole développé par Lesouëf *et al* (1992). Elle permet de déterminer les fractions inertes soluble et particulaire de la *DCO* en incubant en parallèle l'effluent brut et filtré dans deux réacteurs et en suivant l'évolution de la *DCO* totale et filtrée dans chacun des réacteurs.

Compte tenu de la difficulté à réaliser ces fractionnements, ils sont généralement obtenus sur des échantillons moyens journaliers. La question de leur variabilité en fonction du temps n'est pas simple à résoudre. Or il est intéressant de se poser la question de savoir si cette variabilité existe, même par temps sec, et si elle a un impact sur le fonctionnement des installations. Notamment la disponibilité d'un substrat carboné rapidement biodégradable en adéquation temporelle avec la demande nécessaire pour une dénitrification efficace permettrait de limiter la fourniture éventuelle d'une source carbonée exogène coûteuse.

Pour tenter de répondre à ces questions, l'objectif général de notre travail a donc consisté à développer un protocole de fractionnement de la matière organique dans les eaux usées pour caractériser leur variabilité temporelle sur des sites réels et à analyser l'influence de cette variabilité à l'aide d'un simulateur, en l'occurrence en utilisant la plate-forme *BSMI*.

Plus spécifiquement, notre travail a visé à :

- Développer un test miniaturisé, à partir du protocole de fractionnement proposé par Stricker (2000), pour la caractérisation des eaux usées domestiques.
- Mettre au point un système multi-poste de réacteurs discontinus permettant la caractérisation de la variabilité sur 24h à partir des échantillons moyens horaires.
- Appliquer le protocole de fractionnement sur des eaux usées provenant de deux sites expérimentaux
- Analyser la variabilité temporelle du fractionnement des eaux usées observée sur ces sites
- Évaluer l'influence de ce fractionnement sur un système à boues activées (*BSMI*)

Le travail réalisé est présenté sous forme d'un mémoire composé des parties suivantes :

L'étude bibliographique (chapitre 2) décrit plusieurs aspects concernant le domaine des eaux usées urbaines. Le chapitre fera une présentation générale des principes fondamentaux du traitement biologique par boues activées des eaux usées. Ensuite les aspects liés à la modélisation des systèmes d'épuration par boues activées seront présentés et finalement nous discuterons les différentes méthodes de fractionnement de la matière organique (*MO*) dans les eaux usées urbaines.

Par la suite (chapitre 3), nous présentons la méthodologie employée pour l'étude de la variabilité du fractionnement de la *MO* dans les eaux usées par temps sec et pour les simulations réalisées.

Les chapitres 4 et 5 montrent les résultats recueillis tout au long de notre travail de recherche. Le premier est consacré à la discussion des résultats découlant de sept campagnes d'échantillonnage réalisées pour la caractérisation et le fractionnement des eaux usées domestiques par temps sec. Le second chapitre cité discute des résultats de simulation obtenus tant pour représenter l'évolution du système réactionnel expérimental que pour l'analyse de l'effet de variabilité sur un système à boues activées, en l'occurrence celui décrit par *BSMI*, soit en régime stationnaire ou dynamique par temps sec.

Finalement, le mémoire se termine par une discussion des conclusions que l'on peut tirer ce travail ainsi que de ses perspectives.

---

---

# CHAPITRE 2

---

---

## Etude Bibliographique

« C'est l'amour qui motive une carrière scientifique. L'amour de la science et l'amour des autres »

---

Mildred Dresselhaus

*Professeur à l'Institut de génie électrique et de physique du MIT. (Lauréate pour l'Amérique du Nord du prix « Pour les Femmes et la Science » de l'UNESCO).*

Ce chapitre est dédié à la description de plusieurs aspects concernant le domaine des eaux usées urbaines. La revue bibliographique se divise en trois parties principales :

- les eaux usées urbaines, où nous ferons une présentation générale des principes fondamentaux concernant le traitement biologique ;
- la modélisation des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées ;
- le fractionnement de la matière organique dans les eaux usées urbaines.

Nous introduirons premièrement le sujet par la définition des eaux usées résiduelles, le rappel de la réglementation, des bases du traitement des eaux usées et des procédés d'épuration par boues activées. Nous présenterons ensuite un résumé sur la composition des eaux usées et sa variabilité ainsi que sur les méthodes d'analyses employées (conventionnelles et alternatives) pour la caractérisation des eaux usées urbaines.

La deuxième partie englobera les modèles mathématiques utilisés pour représenter les processus mis en jeu dans le traitement des eaux usées. Nous discuterons de la famille la plus connue, **les modèles ASM**, ou *Activated Sludge Models*, avec une analyse plus détaillée du modèle *ASMI – Activated Sludge Model N°1*. Nous présenterons enfin la plateforme de simulation, le *Benchmark Simulation Model 1 (BSM1)*, protocole standard employé dans la simulation du fonctionnement des installations d'épuration à boues activées.

La dernière partie sera enfin consacrée à la description des principales méthodologies développées dans les deux dernières décennies pour effectuer le fractionnement de la pollution (en classes de biodégradabilité) carbonée et azotée dans les eaux usées.

## 2.1 LES EAUX USEES URBAINES : UN SYSTEME COMPLEXE ET RICHE

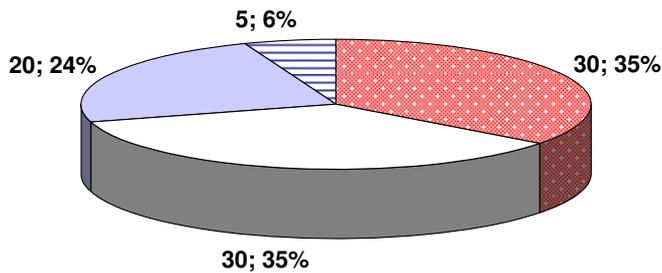
L'eau est la substance essentielle à la vie. Sans eau, il serait difficile de croire à l'existence d'êtres vivants sur la planète, puisqu'elle a un rôle important dans le métabolisme des animaux et dans l'équilibre de l'environnement.

L'homme consomme actuellement une quantité d'eau de plus en plus importante pour sa subsistance. La consommation journalière d'eau dans les pays développés dépasse de beaucoup celle des pays en voie de développement. L'un des buts principaux des pays en développement est d'offrir à leurs habitants les services essentiels de consommation d'eau potable et d'épuration des eaux usées. Le tableau 2.1 présente le pourcentage des logements desservis dans quelques pays développés et/ou en voie de développement par une source d'eau potable et avec accès au réseau d'assainissement.

*Tableau 2.1. Distribution des services d'eau potable et d'assainissement des logements dans certains pays (Source : World Health Organization - WHO, 2003).*

| <b>Pays</b>    | <b>Logements avec accès à une source d'eau potable (%)</b> | <b>Logements avec accès au réseau d'assainissement (%)</b> |
|----------------|--|--|
| Afghanistan    | 13   | 8  |
| Allemagne      | 100  | Non connu  |
| Argentine      | 79   | 85   |
| Brésil         | 89   | 75   |
| Canada         | 100  | 100  |
| Egypte         | 98   | 68   |
| Etats-Unis     | 100  | 100  |
| Ethiopie       | 22   | 6  |
| Japon          | 100  | 100  |
| Suède          | 100  | 100  |
| Timor Oriental | 52   | 33   |

Selon les données de l'Organisation Mondiale de la Santé (*OMS*, de l'anglais World Health Organization -WHO), les peuples les plus pauvres sont aussi en moins bonne santé. Ils comptent parmi les 1.1 billion de personnes sans accès à une source d'eau potable et les 2.6 billions de personnes sans assainissement (WHO, 2001). Les Européens consomment environ 150 L d'eau par jour et par personne (figure 2.1), répartis approximativement selon l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (*OCDE*), de la manière suivante : un tiers pour l'hygiène personnelle ; un tiers pour le lavage du linge et de la vaisselle ; 20 à 30% pour les chasses d'eau ; moins de 5% pour les usages alimentaires, comme boisson et dans la cuisine (Institut Français de l'Environnement - *IFEN*, 2006).



*Figure 2.1 Distribution de la consommation journalière d'eau pour l'Europe selon l'OCDE (d'après données de l'IFEN, 2006).*

|                     |                                    |
|---------------------|------------------------------------|
| Hygiène personnelle | Lavage du linge et de la vaisselle |
| Chasses d'eau       | Boisson et cuisine                 |

Les eaux usées produites peuvent devenir un problème environnemental important si elles sont rejetées en milieu naturel sans passer par un procédé d'épuration. Ainsi, le premier but d'une Station d'Épuration (*STEP*) est la réduction des polluants selon les demandes légales (carbonés, azotés et phosphorés) et le second est d'obtenir un effluent de bonne qualité afin de minimiser les perturbations du rejet dans le milieu.

### 2.1.1 Une Vue d'Ensemble des Eaux Usées

Chaque type d'eau usée possède des caractéristiques liées à son origine. Nous observons des différences portant sur la composition chimique, physico-chimique et biologique. Ainsi, les eaux usées sont divisées de façon générale en trois classes : domestiques, industrielles et pluviales.

Selon la Directive Européenne de 1991 (91/271/CEE), les eaux ménagères usées sont des eaux usées provenant d'établissements et de services résidentiels, essentiellement résultantes du métabolisme humain et des activités ménagères. Elles sont porteuses de pollution organique et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, de diverses matières organiques azotées et de microorganismes fécaux.

Les eaux industrielles usées représentent la somme de toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux ménagères usées et les eaux de ruissellement. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques ainsi que des hydrocarbures.

Toujours selon cette directive, les *EUR* sont des eaux ménagères usées ou le mélange d'eaux ménagères usées avec des eaux industrielles et/ou des eaux de ruissellement.

Enfin, les eaux pluviales peuvent aussi constituer une cause de pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes de pluies intenses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement de ce mélange très pollué dans le milieu naturel.

En général, on exprime la pollution journalière rejetée par un habitant par l'Equivalent Habitant (*EH*). L'équivalent habitant est une notion ancienne utilisée en assainissement pour

évaluer la capacité des stations d'épuration. Elle a été introduite pour convertir les rejets d'eaux usées industrielles en « équivalents habitants ». Un *EH* correspond à 80 g de matières en suspension (*MES*), 60 g de *DBO<sub>5</sub>*, 15 g de matières azotées, 4 g de matières phosphorées et 150 à 250 L d'eau d'après le décret du 10 décembre 1991. La Directive Européenne 91/271 « *Eaux Résiduaires Urbaines* » donne une nouvelle définition de l'équivalent habitant, correspondant à une charge organique biodégradable ayant une demande biochimique en oxygène de cinq jours – dite *DBO<sub>5</sub>* de 60 grammes d'oxygène par jour.

### 2.1.2 La Réglementation

Les rejets de nutriments dans les eaux de surface, notamment des composés d'azote et/ou de phosphore, favorisent le développement accéléré des algues et végétaux supérieurs, ce qui entraîne une perturbation indésirable de l'équilibre de l'écosystème aquatique (consommation de l'oxygène dissous – OD). Cette perturbation est appelée eutrophisation et elle cause une dégradation de la qualité de l'eau en question (Henze et al, 2002). Selon Lee et al. (1996) environ 60 % des barrages en Nouvelles Galles du Sud (Australie), qui ont une capacité de plus de 30.000 ML (mégalitres), présentent des problèmes d'eutrophisation.

Face à ce problème, la parution de la Directive Européenne 91/271 « *Eaux Résiduaires Urbaines* » a renforcé les exigences réglementaires pour ces rejets dans le milieu naturel. Cette directive concerne la collecte, le traitement et le rejet des eaux urbaines résiduaires ainsi que le traitement et le rejet des eaux usées de certains secteurs industriels (tableau 2.2).

**Tableau 2.2.** Limites de concentration de rejets pour toutes les zones.

| Paramètre   | Concentration Maximale (mg.L <sup>-1</sup> ) | Rendement Minimum (%) |
|---|--|-----------------------|
| Demande Biologique en Oxygène sur cinq jours ( <i>DBO<sub>5</sub></i> ) | 25   | 70-90                 |
| Demande Chimique en Oxygène ( <i>DCO</i> )                              | 125  | 75                    |
| Matières en Suspension ( <i>MES</i> ) (facultatif)                      | 35   | 90                    |

Cette directive a défini des zones sensibles sujettes à l'eutrophisation, où il est nécessaire de maîtriser les rejets en concentration de l'azote et du phosphore. Le tableau 2.3 présente les prescriptions relatives aux rejets provenant des *STEP* d'épuration des eaux urbaines résiduaires.

**Tableau 2.3.** Limites de concentration de phosphore et d'azote pour les rejets dans des zones sensibles.

| Paramètre                  | Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )          | Pourcentage minimal de réduction <sup>(1)</sup> (%) |
|----------------------------|--|---|
| Phosphore total            | 2 (pour les villes entre 1.000/100.000 EH)   | 80  |
|                            | 1 (pour les villes de plus de 100.000 EH)    |   |
| Azote total <sup>(2)</sup> | 15 (pour les villes entre 10.000/100.000 EH) | 70-80   |
|                            | 10 (pour les villes de plus de 100.000 EH)   |   |

<sup>(1)</sup> Réduction par rapport aux valeurs à l'entrée.

<sup>(2)</sup> Azote total signifie le total de l'azote obtenu par la méthode de Kjeldahl (azote organique + NH<sub>3</sub>), de l'azote contenu dans les nitrates (NO<sub>3</sub>) et les nitrites (NO<sub>2</sub>).

## 2.1. Les Eaux Usées Urbaines : Un Système Complexe et Riche

La Loi Nationale de l'Eau du 3 janvier 1992 (Loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau) constitue le texte central du dispositif juridique français sur l'eau. Cette loi a pour objet d'assurer la gestion équilibrée des ressources en eau du pays et la loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et l'environnement l'a complétée. L'arrêté du 22 décembre 1994 définit les normes françaises de rejet pour les eaux usées et fixe les exigences épuratoires minimales (tableau 2.4), le nombre de dépassements autorisés selon le nombre d'échantillons prélevés dans l'année et la fréquence des mesures à la station selon sa capacité.

*Tableau 2.4. Règles générales de conformité selon l'arrêté du 22 décembre 1994.*

| Zone     | Paramètre        | Concentration maximale de rejet | Rendement minimum | Charge brute organique reçue |
|----------|------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------|
|          |                  | mg.L <sup>-1</sup>              | %                 | kg.jour <sup>-1</sup>        |
| Normal   | DBO <sub>5</sub> | 25                              | 70                | 120 à 600                    |
|          | DBO <sub>5</sub> | 25                              | 80                | 600                          |
|          | DCO              | 125                             | 75                | Toutes charges               |
|          | MES              | 35                              | 90                | Toutes charges               |
| Sensible | Azote total      | 15                              | 70                | 600 à 6000                   |
|          | Azote total      | 10                              | 70                | > 6000                       |
|          | Phosphore total  | 2                               | 80                | 600 à 6000                   |
|          | Phosphore total  | 1                               | 80                | >6000                        |

### 2.1.3 Bases du Traitement Biologique des Eaux Usées

Les stations d'épuration des eaux usées sont des systèmes complexes qui comprennent un grand nombre de processus biologiques, physico-chimiques et biochimiques (Sotomayor *et al.*, 2001). Dans les systèmes modernes d'épuration sont combinées plusieurs étapes de traitement.

Dans la majorité des cas, l'effluent brut est tout d'abord prétraité physiquement, afin d'éliminer les particules en suspension. Les particules grossières sont ainsi enlevées par dégrillage, les sables sont éliminés par dessablage et les graisses et particules flottantes sont séparées par dégraissage. A la suite de ce traitement, il est parfois nécessaire d'effectuer d'autres traitements chimiques, pour la neutralisation des effluents acides ou alcalins ou, l'élimination des substances toxiques (ce cas est plus fréquent pour les effluents d'origine industrielle). L'étape suivante – la décantation primaire – vise à éliminer une grande partie de la pollution non-dissoute (particules plus fines).

L'effluent issu de ces premières opérations contient encore des matières carbonées, azotées, phosphorées et d'autres éléments minéraux. Ces matières sont biodégradées au cours de l'étape suivante : le traitement secondaire par voie biologique est le plus employé pour traiter l'effluent d'origine domestique (Hammer & Hammer, 2006). La figure 2.2 schématise les étapes mises en jeu dans le processus de biodégradation.

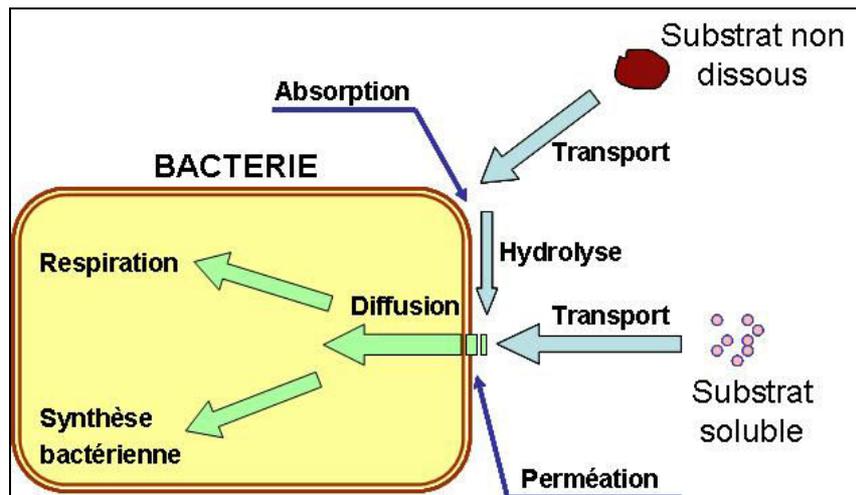


Figure 2.2. Etapes du processus de dégradation biologique.

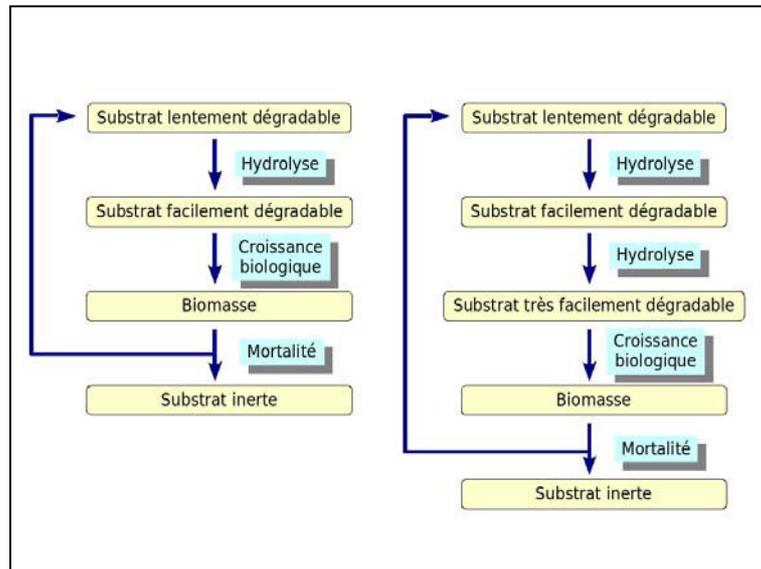
Après le traitement biologique, l'effluent est dirigé vers le clarificateur (ou décanteur secondaire) pour séparer l'eau à traiter de la biomasse en suspension. L'eau épurée contient encore une fraction de pollution soluble résiduelle et une faible quantité de MES.

Plusieurs types de procédés ont été développés pour le traitement biologique des eaux usées, comme les systèmes à boues activées, les lagunes, les lits bactériens, les biofiltres, etc. Pourtant, les mécanismes impliqués dans l'épuration sont identiques. La biomasse active – un mélange de microorganismes (essentiellement des bactéries) – dégradent les matières présentes dans les eaux usées afin d'obtenir l'énergie nécessaire à leur métabolisme et développement (croissance). Ces substrats peuvent être dissous ou sous la forme de particules et colloïdes.

Les molécules plus simples, comme l'acétate, traversent directement la membrane cellulaire et sont rapidement assimilables dans le métabolisme des microorganismes. Les molécules plus complexes – particules et macromolécules – doivent subir au préalable une étape d'hydrolyse afin de pouvoir être assimilées par les bactéries. Les éléments nutritifs sont métabolisés à l'intérieur de la cellule, produisant ainsi de l'énergie (sous forme d'adénosine triphosphate – *ATP*) et de nouvelles cellules bactériennes (Henze *et al.*, 2002 ; Water Quality Management Library, 1992). De plus, ils existent des substances qui restent dans le système sans être dégradées (réfractaires ou inertes).

Selon l'utilisation de l'oxygène, ces procédés sont encore divisés en traitement en aérobiose ou en anaérobiose. Les processus en aérobiose utilisent l'oxygène comme capteur d'électrons nécessaires aux réactions d'oxydoréduction, l'associant au carbone et à l'hydrogène pour la production de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Quant aux processus en anaérobiose, ils éliminent la pollution carbonique sous forme de  $\text{CO}_2$  et de méthane ( $\text{CH}_4$ ), la pollution azotée sous forme d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) et le soufre principalement sous forme d'hydrogène sulfureux ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Les conversions de dépendance biologique jouent dans ces systèmes un rôle fondamental. Elles sont liées entre elles et affectent la croissance de la biomasse, l'étape d'hydrolyse des macromolécules et la mortalité des microorganismes. La représentation des conversions qui se produisent dans les systèmes biologiques a été effectuée pour les modèles bi-substrat ou tri-substrat (figure 2.3). Le modèle bi-substrat est utilisé dans la description du processus des installations de traitement à boues activées conventionnelles, les installations pour traitement de l'azote (nitrification et dénitrification) et les installations anaérobies. Le modèle tri-substrat est appliqué particulièrement dans la représentation de la biodégradation du phosphore.



**Figure 2.3.** Schémas des modèles bi-substrat et tri-substrat avec les étapes de conversion biologique dans les systèmes biologiques (d'après Henze et al., 2002).

Dans le procédé du traitement des eaux usées, les bactéries sont capables de dégrader les molécules les plus petites et simples pour leur **croissance**. L'acide acétique, l'éthanol, le méthanol, l'acide propionique, le glucose, l'ammonium et d'autres substances peuvent être utilisées par la biomasse. Le processus de la **croissance biologique** peut être décrit selon l'expression générale qui suit :

$$r_{C,XB} = \mu_{\max} \cdot f(S) \cdot X_B \quad (2.1)$$

où  $r_{C,XB}$  est le taux de la croissance maximale de la biomasse (en  $M_{XB} \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ) ;  $\mu_{\max}$  – le taux de la croissance spécifique maximale (en  $T^{-1}$ ) ;  $f(S)$  – la fonction qui décrit la cinétique de la croissance (fonction d'ordre zéro, du premier ordre ou une réaction de cinétique de Monod) et  $X_B$  – la concentration de la biomasse (en  $M_X \cdot L^{-3}$ ).

La consommation du substrat utilisé dans le procédé de la croissance est obtenue par relation suivante :

$$r_{C,S} = \frac{r_{C,XB}}{Y_{\max}} \quad (2.2)$$

où  $r_{C,S}$  est le taux de la consommation du substrat (en  $M_S \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ) ;  $r_{C,XB}$  – le taux de la croissance maximale de la biomasse (en  $M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$ ) et  $Y_{\max}$  – la constante maximale du rendement (en  $M_{XB} \cdot M_S^{-1}$ ).

Le taux spécifique de la croissance de la biomasse, proposé par Monod, est fréquemment utilisé. Dans ce cas, la consommation du substrat pour la croissance est décrite comme suit :

$$r_{C,S} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{\max}} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot X_B \quad (2.3)$$

Cette expression peut être appliquée dans le cas où le substrat,  $S$ , est un facteur limitant pour la croissance. Le taux de la croissance spécifique maximale,  $\mu_{\max}$ , peut être observé sous certaines conditions environnementales de température, pH, oxygène, nutriments et substances toxiques.

L'hydrolyse est un processus plus lent par rapport au processus de croissance biologique et est ainsi qualifiée, en terme de taux de réaction, d'étape limitante dans le procédé d'épuration des eaux usées urbaines. Ce processus n'est pas bien élucidé, mais il est décrit comme une simple cinétique de premier ordre par rapport aux substances hydrolysables (Henze *et al.*, 2002). Le taux de l'hydrolyse des matières en suspension est donné comme suit :

$$r_{H,XS} = k_h \cdot X_S \quad (2.4)$$

où  $r_{H,XS}$  est le taux d'hydrolyse des matières en suspension ( $T^{-1}$ ),  $k_h$  – la constante d'hydrolyse des matières en suspension ( $L^3 \cdot M_{XB}^{-1} \cdot T^{-1}$ ) et  $X_S$  – la concentration des matières en suspension ( $M_{XS} \cdot L^{-3}$ ). Le tableau 2.5 présente les variations dans les valeurs des constantes d'hydrolyse pour les bactéries hétérotrophes obtenues sous différentes conditions de réaction (différents accepteurs d'électrons).

La biomasse active connaît un certain taux de mortalité qui est essentiel à la conversion des substances dans le procédé d'épuration. Les cellules mortes augmentent la concentration en substrat lentement dégradable dans le système et elles sont ensuite dégradées afin de produire de nouvelles bactéries (avec consommation d'oxygène ou de nitrate). La mortalité est généralement représentée par l'expression suivante :

$$r_{M,XB} = b \cdot X_B \quad (2.5)$$

où  $b$  est la constante de la mortalité de la biomasse (en  $T^{-1}$ ).

**Tableau 2.5.** Valeurs de constantes d'hydrolyse de la matière organique pour différents accepteurs d'électrons (d'après Henze *et al.*, 2002).

| Accepteur d'électrons   | Constante d'hydrolyse, matières dissoutes, $k_h$<br>$j^{-1}$ | Constante d'hydrolyse, matières en suspension, $k_h$<br>$j^{-1}$ | Constante d'hydrolyse, $k_{hX}$<br>$kg\ DCO(X)/$<br>$(kg\ DCO(B) \cdot j)$ | Constante de saturation d'hydrolyse, $K_x$<br>$kg\ DCO(X)/$<br>$kg\ DCO(B)$ |
|-------------------------|--|--|--|---|
| Oxygène                 | 3-20   | 0.6-1.4  | 0.6-1.4  | 0.02-0.05   |
| Nitrate                 | 1-15   | 0.15-0.4   | 0.15-0.4   | 0.02-0.05   |
| Sans oxygène ni nitrate | 2-20   | 0.3-0.7  | 0.3-0.7  | 0.02-0.05   |

### 2.1.3.1 Le traitement des eaux usées par boues activées

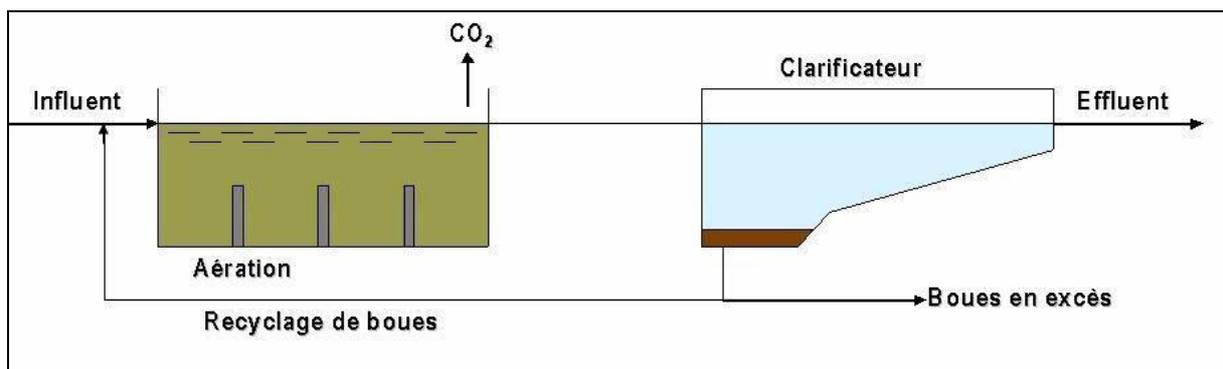
Le système de traitement par boues activées a été mis au point pour la première fois au début du XXème siècle à Manchester (Angleterre). Il a été employé de façon empirique pour

l'épuration des eaux usées en utilisant l'oxygène afin de dégrader la matière polluante. Tous les fondements de la théorie de ce procédé ont été développés au cours des années suivantes et ce, très lentement.

Au fil du temps, le processus de traitement par boues activées a subi des modifications par rapport à son application originale, afin d'augmenter sa performance dans l'optique d'avoir un rejet final de meilleure qualité. Au-delà de l'élimination de la pollution carbonée, ce procédé est actuellement utilisé pour la dégradation simultanée des nutriments, surtout celle de l'azote.

Le principe général de ce procédé consiste à accélérer le processus d'oxydation naturelle de la matière organique qui survient dans les milieux récepteurs aqueux. Aujourd'hui, il constitue de loin le mode de traitement le plus utilisé pour le traitement des effluents.

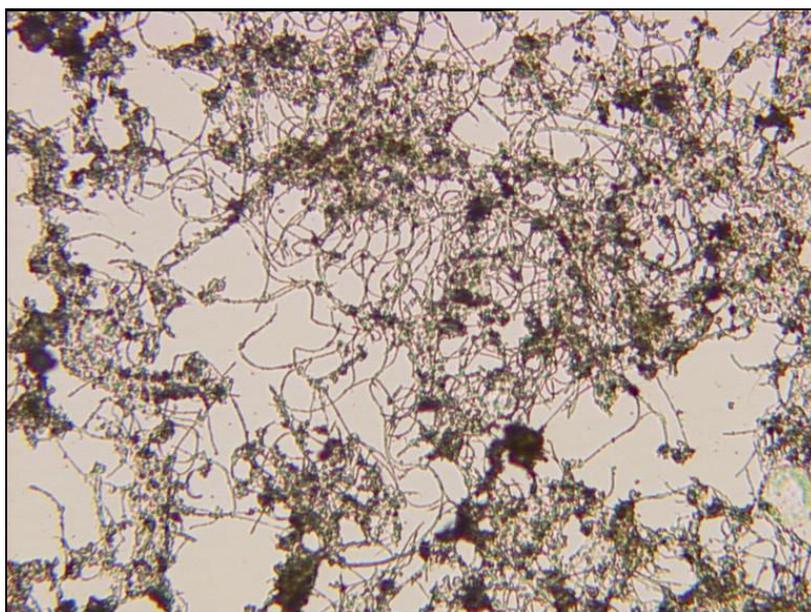
Le bassin d'aération, où l'épuration se produit, est un réacteur biologique alimenté en continu et aéré, dans lequel une biomasse mixte, ou boue, est maintenue au contact de la pollution sous la forme de floccs ou agglomérats bactériens. L'eau épurée est ensuite séparée de la biomasse par décantation gravitaire (clarificateur). La majeure partie des boues épaissies (environ 90% de la concentration) est recyclée vers le bassin d'aération de façon à maintenir une concentration cellulaire stable et suffisante pour la biodégradation. Une faible concentration de la biomasse est extraite et subira un traitement spécifique, avec les boues issues du traitement primaire. La figure 2.4 dévoile un schéma représentatif général d'une unité d'épuration par boues activées.



**Figure 2.4.** Schéma représentatif d'un système de traitement d'effluent urbain par boues activées.

Les bactéries sont les microorganismes les plus importants dans le système de traitement par boues activées. Les champignons, les protozoaires et métazoaires ont un rôle secondaire dans le processus d'épuration. Les floccs bactériens (figure 2.5) se trouvent en suspension et sont très importants dans la dégradation ou séparation des particules insolubles. Les matières colloïdales sont adsorbées dans les floccs et les plus grosses matières en suspension s'empêtrent dans l'espace structurel des floccs des boues activées. Ces substances colloïdales et matières en suspension restent par conséquent proches de la surface des bactéries et sont à la portée des enzymes d'hydrolyse.

Il est difficile d'analyser avec précision la concentration des boues activées dans le bassin d'aération. En général, on effectue des analyses des matières en suspension (*MES*) et des matières volatiles (*MV*). La valeur des matières en suspension est prise comme la concentration en boues activées et les matières volatiles sont associées à la fraction organique composant les floccs bactériens. Finalement, la concentration de la fraction inorganique ou minérale des floccs est obtenue par la différence de la valeur des *MES* et *MV*.



**Figure 2.5.** Image de floccs bactériens (d'après Alighardashi, 2007).

Plusieurs ouvrages (Cheremisinoff, 1995 ; Hammer et Hammer, 2006 ; Henze *et al.*, 2002) nous offrent par ailleurs une complète description de la technologie et les fondements concernant le traitement des eaux usées.

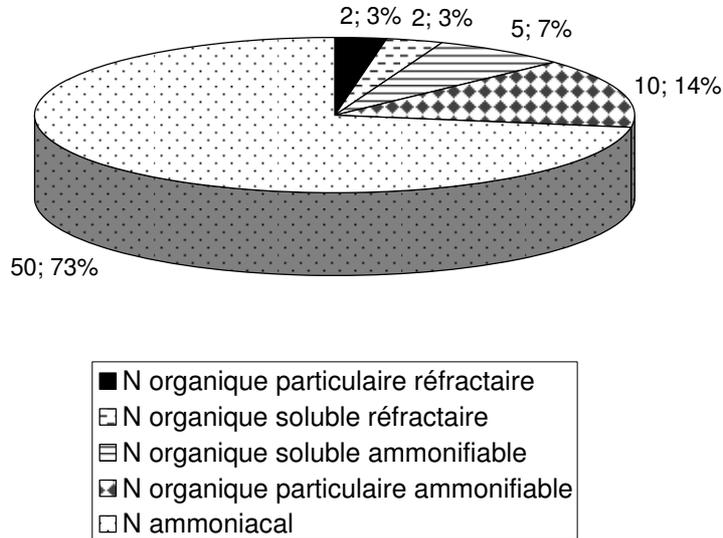
### **2.1.3.2 La dégradation du phosphore et de l'azote**

Les effluents contenant du phosphore et de l'azote participent à l'eutrophisation des plans d'eau. Pour cette raison, le contrôle de la concentration en phosphore et en azote dans les eaux usées en sortie des stations d'épuration prend de plus en plus d'importance dans les zones sensibles. Pourtant, le phosphore est le facteur limitant sur lequel il est possible de jouer efficacement pour réduire l'eutrophisation continentale.

L'origine du phosphore dans les eaux usées est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Il peut provenir du métabolisme humain, des produits de lavage et de nettoyage, des rejets industriels (industries agro-alimentaires, d'abattoirs, laveries industrielles et chimiques spécialisées) et des rejets agricoles. Ce phosphore, particulaire ou soluble, est essentiellement constitué de phosphore inorganique (en grande partie sous forme de polyphosphates), d'orthophosphates (dont une partie provient de l'hydrolyse du phosphate inorganique) et de phosphore organique. Les phospholipides, esters, polynucléotides, *ATP* et *ADP* (respectivement adénosine triphosphate et adénosine diphosphate) constituent quelques exemples de phosphore organique pouvant être trouvés dans les eaux usées (Deronzier et Choubert, 2004).

L'azote présent dans les eaux résiduaires urbaines provient principalement des déjections humaines. Les urines contribuent largement à cet apport surtout sous forme d'urée, d'acide urique et d'ammoniaque. Par ailleurs, les eaux de cuisine véhiculent des protéines comportant des acides aminés, et certains agents de surface (détergents, assouplissants) qui incluent dans leurs molécules des radicaux azotés. L'azote des eaux usées est essentiellement constitué d'azote organique ammonifiable ou réfractaire (sous forme soluble et particulaire) et d'azote ammoniacal. L'azote organique est dit ammonifiable lorsqu'il peut être transformé par hydrolyse enzymatique en azote ammoniacal. L'azote réfractaire est également appelé

azote dur et il n'est pas biodégradable lors de l'épuration. Les différentes fractions d'azote organique d'une eau résiduaire urbaine brute exprimées en pourcentage d'azote global sont présentées dans la figure 2.6.



**Figure 2.6.** Ordre de grandeur des fractions de l'azote en entrée de station exprimées en azote Kjeldahl (d'après Déronzier et al., 2001).

Selon le dimensionnement des bassins et les conditions d'aération, l'étape biologique peut dégrader non seulement une grande partie de la pollution carbonée (*DCO* et *DBO<sub>5</sub>*), mais également de l'azote et du phosphore. L'azote peut être restitué sous forme d'azote gazeux et le phosphore est piégé dans les boues, éventuellement par ajout d'un coagulant.

Nous reviendrons par la suite sur les principaux aspects concernant l'épuration du phosphore et de l'azote.

### L'épuration biologique du phosphore

Les microorganismes assurant la dégradation du carbone et de l'azote intègrent du phosphore à leur matériel cellulaire (structure membranaire, *ATP* et *ARN* – Acide Ribonucléique). La partie de phosphore éliminée simplement par cette voie représente environ 25 % de la quantité journalière à dégrader. Afin d'augmenter les performances d'élimination du phosphore, les installations à boues activées réalisent un transfert sous forme particulaire :

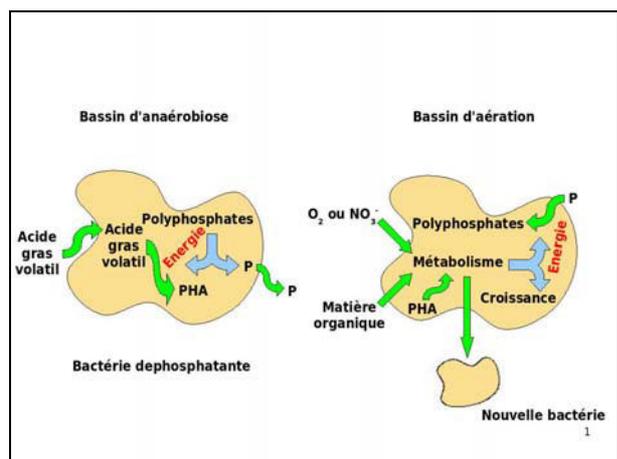
- soit par précipitation (voie physico-chimique) : l'intégration des agglomérats bactériens sous forme liée ou complexée aux ions contenus dans les eaux usées (calcium, magnésium, ...) ou à des ions métalliques (fer ou aluminium) ajoutés ;
- soit par suraccumulation au sein de la biomasse épuratrice (voie biologique) : l'incorporation dans des longues chaînes de polyphosphates au sein de bactéries déphosphatantes est réalisée grâce à l'alternance des phases aérobie et anaérobie ;
- soit par combinaison des deux processus (filère combinée).

Dans les deux cas, le phosphore est ensuite éliminé des installations de traitement via le soutirage des boues.

Le processus d'élimination du phosphore par voie biologique est complexe et reste à ce jour encore non complètement élucidé. Il nécessite principalement la présence de la matière organique carbonée rapidement biodégradable sous la forme d'acides gras volatils

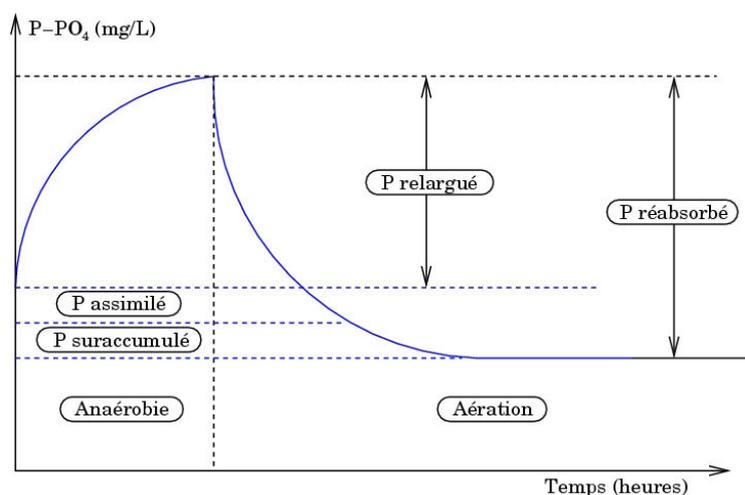
(AGV) et d'un faible âge de boues. Ce processus peut être décrit, de manière simplifiée, comme suit (figure 2.7) :

- Dans le bassin d'anaérobiose, les bactéries déphosphatantes synthétisent des substances de réserve, les poly-β-alcanoates (PHA), à partir du substrat facilement biodégradable des eaux usées et de l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates. Il en résulte un relargage de phosphore dans le milieu externe ;
- Dans le bassin d'aération, les PHA et la MO contenus dans les eaux usées sont oxydés par les micro-organismes. La respiration (de l'oxygène) produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent et augmentent leurs stocks de polyphosphates.



**Figure 2.7.** Processus simplifié de déphosphatation au sein d'une bactérie en conditions anaérobies et aérobies (d'après Déronzier et Choubert, 2004).

L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption de phosphore plus importante que le relargage (figure 2.8). Plusieurs ouvrages détaillent toutes les étapes inhérentes à la dégradation du phosphore en anaérobies et en aérobies et présentent les particularités de chacun de ces traitements (Henze *et al.*, 2002 ; Randall *et al.*, 1992).



**Figure 2.8.** Courbe de relargage et de réabsorption du phosphore (d'après Déronzier et Choubert, 2004).

### Principe de l'épuration biologique de l'azote

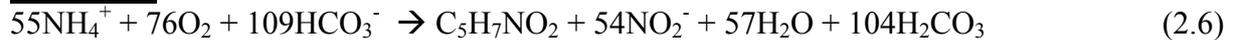
L'azote peut être séparé des eaux usées par différents mécanismes : physique (par décantation lorsqu'il est lié aux matières en suspension), physico-chimique (stripping sous forme de gaz ammoniac lorsque le pH est basique, oxydations et réductions chimiques) et

biologique (incorporation aux bactéries produites, transformation en nitrates puis en azote gazeux lors des processus de nitrification-dénitrification). Néanmoins, comme pour le traitement des composés organiques carbonés, la voie biologique de l'épuration de l'azote se révèle la plus économique (Chachuat, 2001a ; Hammer et Hammer, 2006). Les textes réglementaires récemment élaborés ont pris en compte cette nécessité tandis que des progrès étaient réalisés dans la conception et la gestion technique des stations d'épuration destinées à traiter l'azote.

Dans les eaux résiduaires urbaines, l'azote se trouve sous forme d'azote ammoniacal et d'azote organique. Une partie de l'azote ammoniacal (5 à 10%) est directement assimilée par la biomasse tandis que la majeure partie peut subir, selon les conditions opératoires ou environnementales, des processus biologiques de nitrification : les ions nitrates ainsi formés sont réduits en N<sub>2</sub> gazeux par un processus biologique de dénitrification (figure 2.9).

La nitrification correspond au processus de l'oxydation de ions ammonium en ions nitrite (réaction de nitritation effectuée par les microorganismes du genre *Nitrosomonas*) et ions nitrate (réaction de nitratisation effectuée par les microorganismes du genre *Nitrobacter*) selon les réactions suivantes (Sharma et Ahlert, 1976). Cette étape requiert une forte quantité d'oxygène.

**Nitritation**



**Nitratisation**

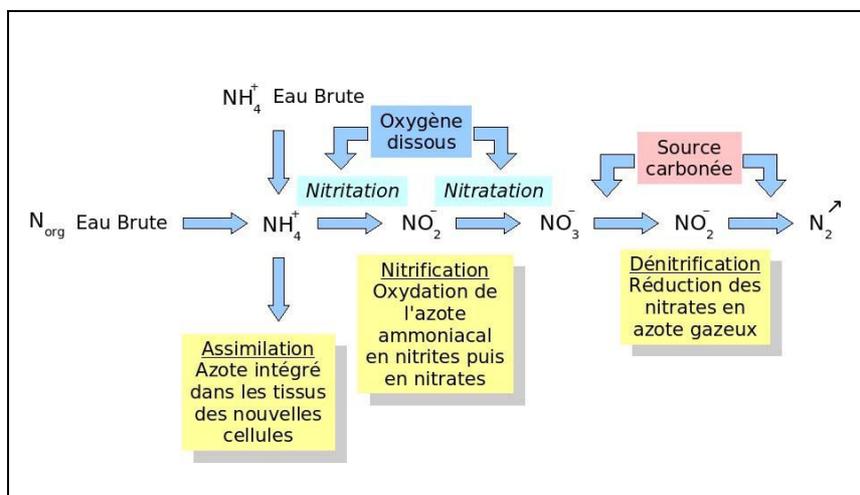
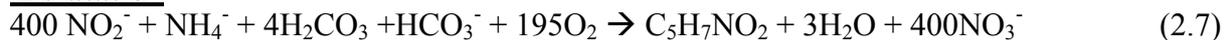


Figure 2.9. Les étapes du processus de l'élimination biologique de l'azote.

La dénitrification consiste en la réduction des ions nitrate en diazote gazeux par les bactéries hétérotrophes, en conditions d'anoxie. Dans cette étape sont requises l'absence d'oxygène dissous et la disponibilité de grandes quantités de carbone soluble biodégradable. Elle nécessite en effet une source de carbone pouvant provenir soit de l'effluent à traiter, soit d'un apport de carbone exogène, soit enfin d'une source de carbone liée aux microorganismes dénitrifiants. La réaction globale de dénitrification s'écrit comme suit :

**Dénitrification (réaction globale)**



Le lecteur trouvera dans Cheremisinoff (1995) le descriptif des différentes technologies utilisées dans la dégradation biologique de l'azote dans les systèmes de traitement par boues activées. Dans la littérature, on trouve également quelques travaux qui

traitent des mécanismes de la cinétique du processus de nitrification-dénitrification dans les systèmes d'épuration par boues activées avec dégradation de l'azote (Ekama et Wentzel, 1999).

### 2.1.4 Composition des Eaux Usées

Les eaux usées apportent une énorme quantité de composants de types les plus variés. Par exemple, les eaux usées domestiques sont issues du nettoyage des intérieurs, du linge, de la vaisselle, des eaux de cuisson, des soins hygiéniques, des toilettes et ainsi que de celui des cours et des véhicules (Gromaire-Mertz, 1998). En ce qui concerne les substances, nous pouvons trouver des composants organiques (protéines, glucides, lipides et acides nucléiques) et aussi les détergents les plus divers. Les eaux de ruissellement et les eaux de pluie sont composées de matières en suspension d'origine minérale. Elles peuvent également transporter des hydrocarbures (circulation automobile), des polluants de l'atmosphère et des détergents (lavage des chaussées).

Le tableau 2.6 donne la composition chimique typique des eaux usées domestiques analysées par l'American Public Health Association (APHA) aux Etats-Unis.

*Tableau 2.6. Analyse des eaux usées domestiques réalisée par l'APHA/ EUA (d'après Böhnke et Pöppinghaus, 1990).*

| Matières<br>(mg.L <sup>-1</sup> )*      | Concentration de la Pollution |         |        |
|---|-------------------------------|---------|--------|
|   | Forte                         | Moyenne | Faible |
| <b>Matières solides totales</b>         | 1000                          | 500     | 200    |
| - biodégradables                        | 700                           | 350     | 120    |
| - inertes                               | 300                           | 150     | 80     |
| <b>Matières en suspension totales</b>   | 500                           | 300     | 100    |
| - biodégradables                        | 400                           | 250     | 70     |
| - inertes                               | 200                           | 100     | 50     |
| <b>Matières dissoutes totales</b>       | 500                           | 200     | 100    |
| - biodégradables                        | 300                           | 100     | 50     |
| - inertes                               | 200                           | 100     | 50     |
| - décantables (mL.L <sup>-1</sup> )     | 12                            | 8       | 4      |
| <b>DBO<sub>5</sub></b>                  | 300                           | 200     | 100    |
| <b>Oxygène consommé</b>                 | 150                           | 75      | 30     |
| <b>OD</b>                               | 0                             | 0       | 0      |
| <b>N total</b>                          | 85                            | 50      | 35     |
| - organique                             | 35                            | 20      | 10     |
| - ammoniacal libre                      | 50                            | 30      | 15     |
| - nitrite-N                             | 0.1                           | 0.05    | 0      |
| - nitrate-N                             | 0.4                           | 0.2     | 0.1    |
| <b>Chlorures</b>                        | 175                           | 100     | 15     |
| <b>Alcalinité (en CaCO<sub>3</sub>)</b> | 200                           | 100     | 50     |
| <b>Graisses</b>                         | 40                            | 20      | 0      |

\* Excepté matières décantables

Les polluants présents dans les eaux urbaines peuvent être divisés en polluants organiques et inorganiques, par rapport à leur dégradation biologique (biodégradables ou réfractaires) ou encore, en se basant sur leur solubilité (dissoutes, particulières ou colloïdales).

## 2.1. Les Eaux Usées Urbaines : Un Système Complexe et Riche

Ce mélange de composants possède une certaine variabilité de ses caractéristiques (en composition et concentration). Les eaux usées industrielles ont leurs caractéristiques influencées par les matières premières utilisées, par le procédé et le mode opératoire de l'industrie concernée. En revanche, dans les eaux résiduaires domestiques dominent les habitudes alimentaires et culturelles de la population (Van Haandel et Lettinga, 1994). D'après Henze et Ledín (2002), les composants des eaux usées domestiques peuvent être divisés en plusieurs groupes : les matières organiques ; les microorganismes ; les nutriments (azote et phosphore) et les substances inorganiques.

### 2.1.4.1 Les polluants biodégradables

Dans le domaine des eaux usées un polluant est dit 'biodégradable' s'il peut être utilisé par les microorganismes dans leur métabolisme (croissance et production d'énergie) en étant dégradé en d'autres substances plus simples.

La matière organique est composée par des substances les plus diverses. Les substances les plus simples et de faible masse moléculaire peuvent traverser la membrane cellulaire et être immédiatement assimilables, comme les glucides simples, les acides gras volatils, les alcools et les aminoacides (Hu *et al.*, 2002). Ces substances sont dénommées 'matières organiques rapidement biodégradables' et peuvent être d'origine carbonée, azotée ou phosphatée. Une autre catégorie de substances nécessite au préalable une étape d'hydrolyse pour les rendre assimilables. Ces substances sont dénommées 'lentement biodégradables' ; ce sont en particulier les glucides, les protéines, les lipides et les acides nucléiques. Dans le tableau 2.7 sont présentés les contenus moyens typiques des matières organiques dans les eaux usées domestiques.

**Tableau 2.7.** Contenus moyens typiques de MO dans les eaux usées domestiques (d'après Henze *et al.*, 2002).

| Paramètre                            | Concentré | Type d'effluent |       |            |
|--------------------------------------|-----------|-----------------|-------|------------|
|                                      |           | Moyen           | Dilué | Très dilué |
| (g O <sub>2</sub> .m <sup>-3</sup> ) |           |                 |       |            |
| <b>DCO*</b>                          |           |                 |       |            |
| <b>Total</b>                         | 740       | 530             | 320   | 210        |
| - soluble                            | 300       | 210             | 130   | 80         |
| - particulaire                       | 440       | 320             | 190   | 130        |
| <b>Décantable 2h</b>                 | 530       | 370             | 230   | 150        |
| <b>Inerte, total</b>                 | 180       | 130             | 80    | 50         |
| - soluble                            | 30        | 20              | 15    | 10         |
| - particulaire                       | 150       | 110             | 65    | 40         |
| <b>Dégradable, total</b>             | 560       | 400             | 240   | 160        |
| - très rapidement dégradable         | 90        | 60              | 40    | 25         |
| - rapidement dégradable              | 180       | 130             | 75    | 50         |
| - lentement biodégradable            | 290       | 210             | 125   | 85         |
| <b>Biomasse hétérotrophe</b>         | 120       | 90              | 55    | 35         |
| <b>Biomasse dénitrifiante</b>        | 80        | 60              | 40    | 25         |
| <b>Biomasse autotrophe</b>           | 1         | 1               | 0.5   | 0.5        |

\*DCO analysée avec dichromate de potassium.

### 2.1.4.2. Polluants non biodégradables

Les composants inertes ou réfractaires sont ceux qui, vis-à-vis de toutes les opérations dans le processus du traitement des eaux usées, ne sont pas modifiés entre l'entrée et la sortie de la *STEP*. Ils ont un comportement similaire aux traceurs et sont trouvés sous forme dissoute ou particulaire.

Parmi les substances classées comme inertes on peut citer les métaux lourds, les hydrocarbures, les acides humiques et fulviques et les sous-produits dérivés des microorganismes (Buffle *et al.*, 1998 ; Sollfrank *et al.*, 1992). Nous pouvons aller plus loin et les scinder comme substances d'origine naturelle, qui composent normalement les eaux de surface (rivière, lac, barrage, etc.) et anthropiques, c'est-à-dire ajoutées par influence humaine sur l'environnement.

La matière organique soluble inerte est constituée par des substances comme les acides fulviques et humiques et les sous-produits microbiens dérivés. Les substances humiques ou matière organique naturelle (*MON*) proviennent de la dégradation microbienne des biomolécules (lipides, protéines, hydrates de carbone, lignine) dispersées dans l'environnement après la mort des cellules vivantes végétales et animales. Une description structurale moderne considère le matériel humique comme une structure supramoléculaire de molécules organiques relativement petites. L'acide humique est le composant le plus présent dans les substances humiques et constitue le principal composant de la matière organique du sol (Howard, 1998).

Parmi les substances inertes d'origine anthropique présentes dans les eaux usées on peut citer les métaux lourds, les hydrocarbures, les solvants, les détergents ou surfactants non biodégradables (de caractère anionique comme les alkylbenzènes sulfonates), les substances pharmaceutiques. Ces substances peuvent être présentes de manière volontaire ou par accident.

Les métaux lourds, en plus d'être inertes, sont toxiques pour les microorganismes en raison de leurs propriétés biologiques, chimiques ou physico-chimiques, et peuvent altérer le bon fonctionnement d'une station d'épuration. Les métaux lourds les plus couramment rejetés dans le milieu naturel sont le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, le chrome et le nickel.

Les hydrocarbures sont des composants d'une grande stabilité chimique et qui se dissolvent peu dans l'eau, forment une émulsion ou restent en surface. Dans les corps hydriques cet aspect modifie l'échange gazeux avec l'atmosphère et peut provoquer la mort du biotope.

Comme exemples de solvants courants figurent le chloroforme, le trichloroéthène, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le naphthalène, qui sont utilisés fréquemment dans les formules des encres, des vernis, des produits de nettoyage, etc.

Une autre classe de polluants regroupe des substances pharmaceutiques et plus généralement des produits de soin personnel (shampooings, savons, lotions) qui, à côté des substances déjà citées, ne peuvent être négligées en raison de la toxicité potentielle vis à vis des bactéries mises en œuvre dans le traitement des eaux usées.

Il existe actuellement environ 4000 médicaments disponibles. En raison de la grande consommation de ces principes actifs et du raffinement des techniques analytiques, on observe de plus en plus une augmentation des rejets de ces substances dans les eaux usées. Les médicaments peuvent être divisés selon leur classe thérapeutique, telles que les analgésiques, les antibiotiques, les antidépresseurs, les anti-inflammatoires, etc. (Würsch, 2005). Selon son mode d'emploi, un médicament peut être excrété dans l'urine ou selles comme un mélange de principe actif non dégradé (transformé) par l'organisme, de métabolites ou de produits conjugués. Ce mélange de composants peut entrer dans la station d'épuration, traverser complètement le procédé et être libéré dans l'environnement à partir des

boues ou comme rejet dans les eaux de surface. Une seconde voie d'introduction des médicaments dans les stations d'épuration vient du fait qu'une grande quantité de médicaments non consommés est jetée dans les toilettes ou dans les ordures domestiques (Daughton et Ternes, 1999). La procédure correcte est le retour du médicament à la pharmacie qui est responsable pour sa destruction finale. Les médicaments ont été quantifiés en terme de traces ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) ou comme en faibles concentrations ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Les substances pharmaceutiques ont été détectées dans les effluents des hôpitaux, dans les eaux usées urbaines, les eaux de surface et aussi dans des aquifères (Würsch, 2005). Néanmoins les rejets des STEP sont de loin la principale source de contamination des milieux récepteurs par les polluants pharmaceutiques (Kümmerer, 2001).

### 2.1.4.3 Classification de la pollution particulaire en terme de granulométrie

Le principal objectif d'une station d'épuration est l'élimination et/ou la dégradation des contaminants organiques et inorganiques. Dans les eaux usées, les contaminants sont des mélanges complexes de plusieurs constituants, sous les formes soluble et particulaire, avec des tailles variant de  $0.001$  à  $100 \mu\text{m}$  (Levine *et al.*, 1991). Les substrats organiques apparaissent sous différentes formes : en solution, en suspension, comme colloïdes, supracolloïdes, décantables ou non.

D'après Santos *et al.* (2004), les phénomènes comme le transfert de masse, adsorption, diffusion et les réactions biochimiques sont influencés par la distribution de la taille des particules. Ainsi, des informations sur la taille des particules peuvent être un élément positif dans l'amélioration des technologies de traitement biologique des eaux usées et surtout dans les séparations liquide/solide. Avec l'introduction des nouveaux processus, comme les systèmes membranaires dans l'épuration des eaux résiduaires, l'importance de la taille des particules et la composition chimique nécessitent d'être revues (Sophonsiri et Morgenroth, 2004).

Historiquement, quatre gammes ont été utilisées pour décrire les contaminants des eaux usées, d'après des séparations réalisées par différentes techniques de fractionnement (Levine *et al.*, 1991, Water Quality Management Library, 1992). Les définitions opérationnelles des catégories de la gamme des contaminants sont (figure 2.10):

- Soluble ( $< 0.001 \mu\text{m}$ ) ;
- Colloïdal ( $0.001 - 1 \mu\text{m}$ ) ;
- Supracolloïdal ( $1 - 100 \mu\text{m}$ ) et
- Particulaire ( $> 100 \mu\text{m}$ ).

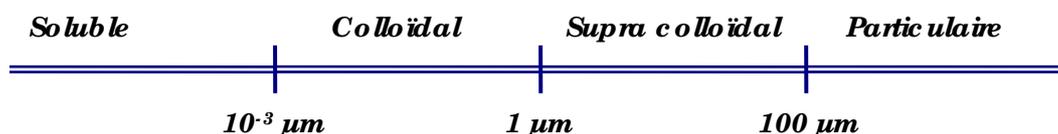


Figure 2.10. Classes typiques de granulométrie des matières dans l'eau usée (d'après Water Quality Management Library, 1992).

La figure 2.11 donne les dimensions des particules et masses molaires pour les principaux constituants organiques d'une eau usée domestique générale (selon Dégremont, 1991). La plupart des bactéries et protozoaires trouvés dans l'eau et dans les eaux usées ne

dépassent pas 0,5 et 10  $\mu\text{m}$  (Santos *et al.*, 2004). Selon Kobler et Boller (1997) la turbidité et la concentration en *MES* sont des mesures qui s'appliquent, principalement, aux particules de taille plus grande que 10  $\mu\text{m}$ , puisque celles-ci donnent la contribution la plus importante pour la masse et le volume total des matières présentes dans les eaux usées. Les particules présentes dans les eaux usées ont un rôle important dans les conversions biologiques puisqu'elles nécessitent une étape pour hydrolyser la matière en suspension en des molécules plus petites.

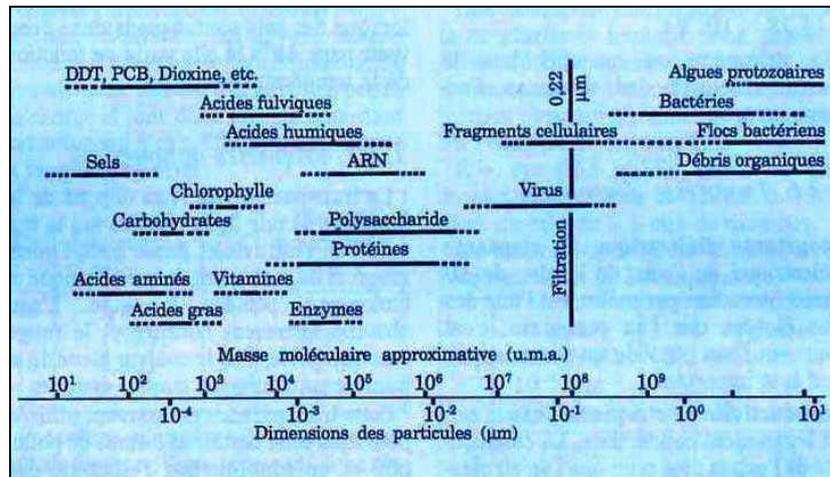


Figure 2.11. Les principaux constituants de la MO contenue dans l'eau usée (d'après Dégremont, 1989).

Les méthodes analytiques souvent employées dans le fractionnement de la matière particulaire pour les échantillons d'eaux usées et de boues selon plusieurs seuils de coupure, sont : sédimentation, centrifugation, tamisage, filtration, ultrafiltration, chromatographie de filtration en gel, etc. En plus de ces techniques, sont employées afin de déterminer la distribution de taille des particules l'analyse microscopique, le changement de résistance électrique (principe du compteur Coulter), la diffusion de la lumière (*light scattering*), sa diffraction ou sa transmission, le fractionnement à champ de flux (*field flow fractionation*), etc. (Neis et Tiehm, 1997).

Les informations obtenues à partir de l'analyse de distribution de taille des particules peuvent aider outre l'estimation des caractéristiques des eaux usées, pour le dimensionnement et l'évaluation d'un procédé de traitement (Levine *et al.*, 1991). Le tableau 2.8 résume l'état d'art de la compréhension d'étude de distribution de la taille des particules.

L'un des premiers travaux dédiés à l'étude de la biodégradabilité dans différentes fractions des eaux usées a été réalisé par Balmat (1957). Cet auteur a mesuré le taux de consommation d'oxygène dans les eaux usées en quatre fractions différentes : décantable, supracolloïdale, colloïdale et soluble. Les matières décantables ( $> 100 \mu\text{m}$ ) ont été séparées dans un cône d'Imhoff (temps de décantation : 1 heure). La fraction supracolloïdale ( $1 \mu\text{m}$  à  $100 \mu\text{m}$ ) a été séparée par centrifugation du surnageant de l'étape ultérieure. L'effluent de la centrifugeuse a été filtré sur membrane d'ultrafiltration pour éliminer une nouvelle fraction, considérée équivalente aux matières colloïdales ( $0,08 \mu\text{m}$  à  $1,00 \mu\text{m}$ ). Le filtrat a été considéré comme constitué des matières solubles. L'auteur a conclu que la vitesse de dégradation avait augmenté avec la diminution des tailles des particules. Ainsi, les fractions dont les particules étaient inférieures à  $1 \text{ mm}$  ont été facilement dégradées, tandis que les fractions supracolloïdales et décantables présentaient une faible (moindre) biodégradabilité que la fraction soluble. Selon l'auteur, la biodégradabilité de la fraction soluble étaient 3.2

fois plus grande que celle de la fraction supracolloïdale et 1.5 fois plus grande que celle de la fraction colloïdale.

Levine *et al.* (1985) ont également concentré leurs recherches sur la relation entre la cinétique de dégradation des eaux usées et la distribution de la taille de particules dans des systèmes de traitement biologique, à l'aide du fractionnement des échantillons par filtrations successives sur membrane. Les résultats ont indiqué que les particules inférieures à 1 µm pouvaient être dégradées plus rapidement que celles supérieures à 1 µm, corroborant ainsi les résultats obtenus par Balmat (1957).

Dans un autre travail, Levine *et al.* (1991) ont étudié la distribution de la taille des particules (filtration sur membranes) des échantillons des eaux usées prélevés à plusieurs étapes du processus d'épuration et ont ainsi comparé ces résultats entre différents types de procédés biologiques. Selon ces auteurs, la filtration des effluents primaires précédant le réacteur biologique induisant un plus grand rendement de dégradation, grâce à la diminution de la taille des particules. Une fois de plus, les résultats obtenus confirmaient les conclusions de Balmat (1957) et Levine *et al.* (1985).

Vaillant *et al.* (1999) ont étudié des eaux résiduaires urbaines par temps sec et pluvieux en utilisant différentes techniques de séparation liquide-solide (décantation, centrifugation et filtration) pour fractionner les matières décantables (cône d'Imhoff), supracolloïdales (filtration à 1.20 µm), colloïdales par microfiltration (0.1 µm) et par ultrafiltration (10, 40 et 100 kD). Ces auteurs ont réalisé une caractérisation spectrophotométrique conjointement avec la mesure de *MES* et *DCO*. Le résultat du fractionnement des échantillons prélevés par temps sec a montré qu'environ 79 % des matières étaient supérieures à 0.1 µm (décantables 29 %, supracolloïdales 31 % et colloïdales les plus grosses 19 %), la fraction soluble était égale à 9 % et les plus petites fractions colloïdales comprises entre 0.1 à 10 kD atteignaient 12 %.

Sallanko *et al.* (2006) ont étudié les caractéristiques des échantillons des eaux usées à partir de la filtration sur membrane du substrat organique et des nutriments (P et N). Ils ont déterminé pour chaque fraction la demande biologique en oxygène sur sept jours (*DBO*<sub>7</sub>), le carbone organique total (*COT*), le phosphore (P) et l'azote (N). Concernant la *DBO*<sub>7</sub>, le résultat trouvé pour la fraction filtrée entre 1,20 et 0,1 µm était égal à 37 % de la valeur totale mesurée.

Sophonsiri et Morgenroth (2004) ont évalué la distribution de taille des particules et la composition chimique associée pour des effluents urbains, industriels et d'origine agricole. Dans les eaux usées résiduaires, la *MO* a été distribuée selon huit fractions de taille depuis les plus petits colloïdes jusqu'aux plus larges particules, en variant de 10<sup>3</sup> uma (unité de masse arbitraire) à 63 µm. Néanmoins, la plus grande partie de la matière organique se retrouvait dans les particules les plus grosses et correspondait à 60 % de la valeur de la *DCO*. Cependant, les eaux usées industrielles et issues de l'agriculture contenaient principalement de la *MO* soluble (< 10<sup>3</sup> uma) et de grosses particules (> 1.2 µm pour l'eau usée industrielle et 10 µm pour celle issue de l'agriculture), laissant une lacune dans la gamme de taille des larges macromolécules et colloïdes.

Malgré les résultats déjà obtenus dans l'évaluation de la distribution des tailles des particules dans les eaux usées, il manque encore des informations. Cela provient du manque de corrélation entre les résultats déjà obtenus et aussi des différentes formes de présentation des résultats. La comparaison entre les différents résultats doit donc être accompagnée d'une explication claire de la manière par laquelle ils ont été obtenus.

**Tableau 2.8.** Teneur en MO obtenue suivant la gamme de taille de particules (en  $\mu\text{m}$ ).

| Echantillon                      | < 0.0001 0.001-1 1-100 > 100   |                 |                 |                 | Référence                       |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|
|                                  | (%)                            |                 |                 |                 |                                 |
| Eaux usées brutes                | 41                             | 16              | 28              | 15              | Balmat (1957)                   |
|                                  | 31                             | 14              | 24              | 31              | Heukelekian et Balmat (1959)    |
|                                  | 38                             | 13              | 19              | 30              | Painter et Viney (1959)         |
|                                  | 29                             | 14              | 26              | 31              | Walter (1961a,b)*               |
|                                  | 21                             | 154             | 26              | 38              | Hunter et Heukelekian (1961)*   |
|                                  | 26                             | 16              | 20              | 38              | Hunter et Heukelekian (1965)*   |
|                                  | 48                             | 9               | 19              | 24              | Rickert et Hunter (1967)*       |
|                                  | 40                             | 10              | 21              | 29              | Rickert et Hunter (1971)        |
|                                  | 12                             | 15              | 30              | 43              | Munch <i>et al.</i> (1980)      |
|                                  | 47 <sup>e</sup>                | 15 <sup>e</sup> | 38 <sup>e</sup> |                 | Hu <i>et al.</i> (2002)         |
|                                  | 24 <sup>f</sup>                |                 | 31 <sup>f</sup> | 45 <sup>f</sup> | Guellil <i>et al.</i> (2001b)   |
|                                  | Eaux usées décantées primaires | 9               | 48              | 15              | 28                              |
| 51 <sup>a</sup>                  |                                | 8 <sup>b</sup>  | 34 <sup>c</sup> | 7 <sup>d</sup>  | Levine (1985)                   |
| 50 <sup>a</sup>                  |                                | 19 <sup>b</sup> | 26 <sup>c</sup> | 5 <sup>d</sup>  | Levine (1985)                   |
| 25 <sup>a</sup>                  |                                | 2 <sup>b</sup>  | 13 <sup>c</sup> | 60 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
| 35 <sup>a</sup>                  |                                | 11 <sup>b</sup> | 13 <sup>c</sup> | 41 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
| 38 <sup>g</sup>                  |                                | 12 <sup>g</sup> | 50 <sup>g</sup> |                 | Klopp et Koppe (1990)           |
| 46                               |                                | 9               | 19              | 26              | Sophonsiri et Morgenroth (2004) |
| Eaux usées secondaires (épurées) | 79                             | 2               | 17              | 2               | Rickert et Hunter (1967)*       |
|                                  | 74                             | 5               | 31              | —               | Rickert et Hunter (1971)        |
|                                  | 28 <sup>a</sup>                | 3 <sup>b</sup>  | 20 <sup>c</sup> | 49 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
|                                  | 30 <sup>a</sup>                | 2 <sup>b</sup>  | 38 <sup>c</sup> | 30 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
|                                  | 26 <sup>a</sup>                | 9 <sup>b</sup>  | 49 <sup>c</sup> | 16 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
|                                  | 46 <sup>a</sup>                | 7 <sup>b</sup>  | 34 <sup>c</sup> | 13 <sup>d</sup> | Levine (1985)                   |
|                                  | 47 <sup>h</sup>                | 12 <sup>h</sup> | 18 <sup>h</sup> | 23 <sup>h</sup> | Sophonsiri et Morgenroth (2004) |

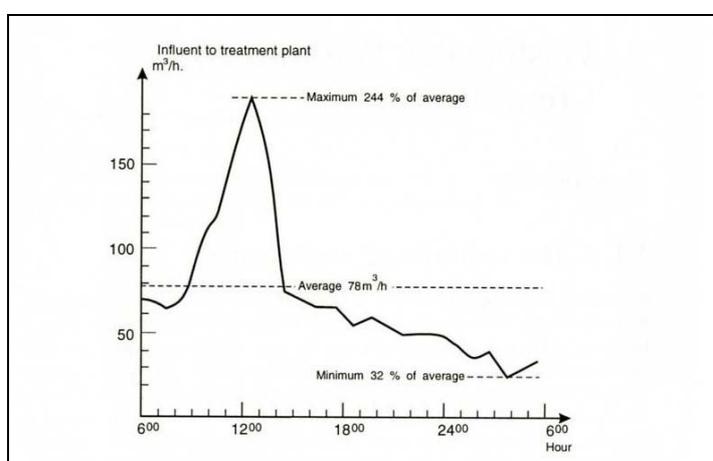
<sup>a</sup> < 0.1  $\mu\text{m}$ <sup>b</sup> 0.1 – 1  $\mu\text{m}$ <sup>c</sup> 1 – 12  $\mu\text{m}$ <sup>d</sup> > 12  $\mu\text{m}$ <sup>e</sup> Hu *et al.*, 2002: soluble = < 10000 amu ; colloïdale = 10000 amu à 1  $\mu\text{m}$  ; supra colloïdale = > 1  $\mu\text{m}$ .<sup>f</sup> Guellil *et al.*, 2002: soluble = 0.22  $\mu\text{m}$  ; colloïdale et supracolloïdale = > 0.22  $\mu\text{m}$  et non décantable ; décantable = 2h pour décanter.<sup>g</sup> Klopp et Koppe, 1990: soluble = < 0.007  $\mu\text{m}$  ; colloïdale = 0.007 - 2  $\mu\text{m}$  ; supracolloïdale et décantable = > 2  $\mu\text{m}$ .<sup>h</sup> Sophonsiri et Morgenroth, 2004: soluble = < 100000 amu, colloïdale = 100000 amu - 1.2  $\mu\text{m}$ , supracolloïdale = 1.2 - 63  $\mu\text{m}$  et décantable = > 63  $\mu\text{m}$ .

amu = arbitrary mass unity

### 2.1.5 Variabilité des Flux des Eaux Usées : Variations de Volume et Charge

Les influents n'ont pas un flux constant et uniforme au cours de la journée : les eaux usées présentent un comportement très variable, qui peut changer d'une heure à l'autre sous l'effet de plusieurs facteurs externes. La variabilité des eaux usées peut être due aux fluctuations en débit et en concentration selon des périodicités journalières, hebdomadaires et saisonnières.

Généralement, les débits ont un cycle journalier assez régulier. Les valeurs minimales sont observées vers 4h du matin et les maximales interviennent à partir de 8h jusqu'à 13h (Dégremont, 1989, Henze *et al.*, 2002). La figure 2.12 illustre un exemple de variabilité journalière en débit des influents qui arrivent à l'entrée d'une station d'épuration au Danemark. Dans les grandes agglomérations on ne constate qu'un seul point de maximal dans le débit, mais pour les petites agglomérations un second pic apparaît au cours de soirée (Dégremont, 1989 ; Gromaire-Mertz, 1998).



**Figure 2.12.** Fluctuation du débit journalier des eaux usées dans une STEP au Danemark (d'après Henze *et al.*, 2002).

Selon Verbanck (1989), le cycle de débit peut subir des variations en fonction du jour de la semaine, et on observe des différences importantes entre le week-end et les jours ouvrés. La variabilité de débit en fonction de la saison entraîne des différences bien marquées dans les grandes agglomérations pour les périodes de congés (Gromaire-Mertz, 1998). Pons *et al.* (2004b) ont fait un sondage sur les caractéristiques de composition et débit dans huit villes françaises et ils ont observé les variations relatives du taux de débit des eaux usées par rapport à leur taux de débit moyen pendant une année. Cette étude a confirmé que pendant l'été, le débit des effluents est généralement plus bas dû aux réductions des événements pluvieux. Les grandes agglomérations situées plus au nord subissent aussi l'influence du déplacement d'une partie de la population vers le sud. En ce qui concerne les villes du sud-ouest, la migration de la population touristique est par contre attestée par l'augmentation du débit.

La charge polluante des eaux usées est une caractéristique unique et varie largement d'un pays à l'autre (des variations importantes peuvent être observées même dans une région spécifique). Le tableau 2.9 donne quelques exemples de charges polluantes pour la matière organique (carbonée, azotée et phosphorée) et quelques substances toxiques (surfactant, phénols et métaux lourds). Le pays présentant les plus grandes charges pour tous les paramètres carbonés sont les Etats-Unis, du fait du développement et de l'industrialisation de ce pays.

Dans les systèmes d'épuration, principalement à boues activées, la performance des installations doit être maintenue constante. La variabilité (en composition et débit) des eaux usées est l'une des causes principales des problèmes observés dans le contrôle de

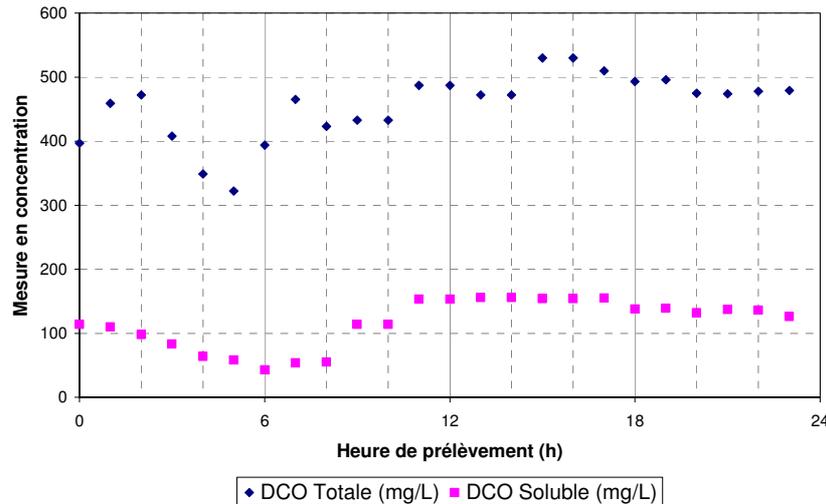
fonctionnement des stations d'épuration (Gromaire-Mertz, 1998 ; Wu *et al.*, 2005). Le volume des eaux usées à traiter dépend de la taille et des caractéristiques des localités raccordées au réseau d'égouts (Neveux-Guilluy, 1993).

**Tableau 2.9.** Charges polluantes individuelles journalières (d'après Henze *et al.*, 2002).

| Paramètre                               | Pays      |        |          |         |       |           |         |           |         |
|---|-----------|--------|----------|---------|-------|-----------|---------|-----------|---------|
|   | Allemagne | Brésil | Danemark | USA     | Inde  | Italie    | Suède   | Turquie   | Ouganda |
| <b>Kg.(personne.année)<sup>-1</sup></b> |           |        |          |         |       |           |         |           |         |
| <i>DBO</i>                              | 20-25     | 20-25  | 20-25    | 30-35   | 10-15 | 18-22     | 25-30   | 10-15     | 20-25   |
| <i>MS</i>                               | 30-35     | 20-25  | 30-35    | 30-35   | -     | 20-30     | 30-35   | 15-25     | 15-20   |
| N-total                                 | 4-6       | 3-5    | 5-7      | 5-7     | -     | 3-5       | 4-6     | 3-5       | 3-5     |
| P-total                                 | 1.2-16    | 0.6-1  | 1.5-2    | 1.5-2   | -     | 0.6-1     | 0.8-1.2 | 0.04-0.06 | 0.4-0.6 |
| Surfactant                              | 0.7-1.0   | 0.5-1  | .8-1.2   | 0.8-1.2 | -     | 0.5-1     | 0.7-10  | 0.3-0.5   | -       |
| <b>g.(personne.année)<sup>-1</sup></b>  |           |        |          |         |       |           |         |           |         |
| Phénols                                 | -         | -      | 10-20    | -       | -     | 3-10      |         | 3-10      | -       |
| Cd                                      | -         | -      | 0.2-.04  | -       | -     | -         | 0.5-0.7 | -         | -       |
| Cr                                      | -         | -      | 2-4      | -       | -     | 2-4       | 0.5-1.5 | 2-4       | -       |
| Hg                                      | -         | -      | 0.1-0.2  | -       | -     | 0.02-0.04 | 0.1-0.2 | 0.01-0.02 | -       |
| Ni                                      | -         | -      | 2-4      | -       | -     | -         | 0.5-1.0 | -         | -       |
| Pb                                      | -         | -      | 5-10     | -       | -     | 5-10      | 5-10    | 5-10      | -       |
| Zn                                      | -         | -      | 15-30    | -       | -     | 15-30     | 10-20   | 15-30     | -       |

La variabilité journalière est fonction du rythme de vie des habitants et est liée aux activités humaines : lessives, douches, tâches ménagères, activités commerciales, industrielles, etc. De façon générale, la production d'eaux usées domestiques fluctue au cours de la journée, avec une valeur quasi nulle durant la nuit, un pic pendant la matinée, une production maximale en milieu de journée et un troisième pic en soirée. La figure 2.13 illustre un exemple de variabilité journalière de la composition des eaux usées, en terme de *DCO*. Un autre aspect important dans le comportement du flux des eaux usées urbaines correspond au contexte socio-économico-culturel, tel que les heures de prise de repas, les périodes de travail, l'alimentation en eau potable discontinuée, etc.

La variabilité du débit et de la composition des eaux usées liée à des traits météorologiques, comme les événements pluvieux ou orageux, est très importante alors qu'elle peut provoquer de graves dysfonctionnements dans une station d'épuration. Un temps pluvieux, par rapport à un temps sec, peut entraîner une augmentation de débit ainsi qu'une augmentation dans l'apport de certains polluants. Face à l'augmentation de débit, un autre problème apparaît : une capacité hydraulique souvent limitée pour recevoir les eaux urbaines. Les solutions existantes sont soit le rejet du surplus dans le milieu naturel, soit le traitement au fil de l'eau par un procédé physico-chimique ou encore le stockage dans un bassin d'orage en tête de station et le traitement ultérieur des eaux de pluie.



**Figure 2.13.** Exemple de la variabilité journalière des eaux usées par temps sec observée dans la STEP Nancy-Maxéville (Da Silva, 2006).

### 2.1.6 Caractérisation des Eaux Usées : Méthodes Conventionnelles et Application des Techniques Spectroscopiques

Comment mesurer et représenter ce type de pollution très variable? Auparavant, les recherches se sont orientées vers la définition d'un paramètre global capable de mesurer et de quantifier le niveau de pollution d'un échantillon d'eau d'une façon générale. Aujourd'hui, la pollution organique et inorganique peut être mesurée et exprimée à partir des paramètres globaux comme la demande biologique en oxygène (*DBO*), la demande chimique en oxygène (*DCO*), le carbone organique total et dissous (*COT* et *COD*) et les acides gras volatiles (*AGV*). Le développement de ces analyses permet la caractérisation des eaux usées et a pour conséquence une meilleure connaissance de l'affluent à traiter.

#### 2.1.6.1 Les analyses conventionnelles des eaux usées

Le principal but dans l'analyse de la composition d'un effluent est de quantifier la pollution potentielle de façon globale. Ainsi, la plupart des méthodes employées provoque l'oxydation de la *MO* et la consommation d'oxygène peut être mesurée (analyses de *DBO*<sub>5</sub>, *DCO*, Demande Total en Oxygène – *DTO* et *COT*). La réaction d'oxydation de la *MO* est représentée par l'équation ci-dessous, où la pollution est symbolisée par une composition moyenne dénotée par  $C_{18}H_{19}O_9N$  :



Les analyses effectuées pour la mesure de la matière organique (soit azotée, carbonée ou phosphorée) sont de type physico-chimique ou biochimique. Les analyses physico-chimiques ont l'avantage d'être plus rapides et donnent une réponse dans un délai plus court par rapport aux analyses biochimiques. Dans une station d'épuration, le temps de réponse d'une mesure joue un rôle très important dans le contrôle de qualité des rejets.

## ***Paramètres globaux de la matière organique carbonée***

### **Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

Les mesures de la *DCO* et de la demande biochimique en oxygène à 5 jours (*DBO<sub>5</sub>*) sont les paramètres globaux les plus répandus pour caractériser les matières polluantes dans les eaux usées urbaines. La demande chimique en oxygène est retenue mondialement comme critère d'évaluation et apparaît dans toutes les lois concernant les rejets.

En comparaison avec la *DBO<sub>5</sub>*, la *DCO* est une analyse qui quantifie la pollution totale dans un échantillon d'eau usée, sans faire de distinction entre ses composantes biodégradables et inertes. Le pouvoir de réaction est dû au réactif oxydant utilisé (le dichromate de potassium ou permanganate de potassium – ce dernier étant utilisé seulement au Royaume Uni et en Allemagne), lequel peut réagir avec toutes les substances sauf les hydrocarbures aromatiques et la pyridine. Ce dosage n'est donc pas complètement significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire est toujours strictement le même. On opère en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent –  $\text{AgSO}_4$ ) et en présence d'un complexant d'ions chlorure (sulfate de mercure II –  $\text{HgSO}_4$ ). Des concentrations élevées en ions chlorure interfèrent positivement dans le résultat de la *DCO*.

On peut distinguer trois principaux avantages de la quantification de la *DCO* : le test est exécuté sur une période de 2 à 3 heures. Le résultat donne une indication de l'oxygène requis pour la dégradation de la *MO* et la réaction de nitrification n'affecte pas l'analyse (la *DCO* ne donne qu'une indication de la possible oxydation de la matière organique carbonée). Un autre avantage de la mesure de la *DCO* est qu'elle ne comporte pas plusieurs variables, comme dans le système biologique, et utilise un appareillage simple. En revanche, toutes les substances présentes (biodégradables et inertes) sont oxydées, ce qui peut provoquer une surestimation dans la valeur de la quantité d'oxygène consommé, certains composants inorganiques pouvant être oxydés et provoquer des interférences dans le résultat. De plus, cette analyse n'informe pas du taux de consommation de la matière organique au cours du temps. Selon La Para *et al.* (2000), l'incertitude associée à l'analyse de *DCO* peut être d'environ 30%. Un autre inconvénient est dû aux réactifs utilisés, qui sont toxiques et dangereux.

### **Demande Biochimique en Oxygène (DBO)**

Cette méthode repose sur la mesure de l'oxygène consommé dans un échantillon d'eau plus ou moins dilué pour dégrader la pollution initiale par voie biochimique, par détermination de la concentration en oxygène dissous avant et après incubation (Bremond et Perrodon, 1979). Cette analyse a été développée au début du vingtième siècle au Royaume-Uni. L'incubation de l'échantillon ou de ses dilutions est réalisée dans des conditions définies : à 20 °C dans une enceinte thermostatée pour que l'activité biologique soit la même pour tous les essais ; à l'obscurité pour éviter la photosynthèse due aux algues pouvant être présentes dans l'eau, ce qui libérerait de l'oxygène ; pour une durée fixe de 5 (*DBO<sub>5</sub>*), 7 (*DBO<sub>7</sub>*) ou 21 (*DBO<sub>21</sub>*) jours ou plus comme pour la *DBO* ultime (*DBO<sub>∞</sub>*).

L'analyse de *DBO* peut être conduite selon deux méthodes :

- la méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allyl thio-urée (norme NF EN 1899 – 1) ;
- la méthode manométrique (respirométrie) par la mesure de la variation de pression en oxygène dissous.

Les composés susceptibles d'être oxydés dans les conditions opératoires sont : la matière organique carbonée utilisée par les microorganismes hétérotrophes présents dans le flacon ; la matière azotée organique ou ammoniacale susceptible d'être oxydée par des bactéries nitrifiantes (si elles sont présentes dans le milieu) ; les composés minéraux présents sous forme réduite qui peuvent agir spontanément avec l'oxygène dissous du milieu, tels les sulfures, les sulfites, le fer ferreux.

Pour atteindre une oxydation complète, la *DBO* requiert de 21 à 28 jours. Suite à l'étude de la cinétique de la consommation de l'oxygène au cours du temps, on s'aperçoit de l'existence de deux plateaux correspondant à des phénomènes biochimiques différents :

- durant les cinq premiers jours se produit la dégradation des molécules carbonées ;
- après le cinquième jour se produit la nitrification, l'étape de l'oxydation des molécules azotées réduites par les bactéries nitrifiantes. La nitrification ne peut intervenir qu'après une dégradation avancée des substrats carbonés.

La valeur de la *DBO*<sub>5</sub> mesurée dans un échantillon d'eau usée correspond à environ 60 à 70 % de la valeur de *DBO* ultime. La *DBO*<sub>5</sub> ne représente donc qu'une fraction de la *DBO* ultime (*DBO*<sub>∞</sub>), car la minéralisation complète des matières organiques peut demander jusqu'à 20 jours ou plus.

Néanmoins, l'apparition possible de la nitrification avant 5 jours, surtout pour les eaux usées provenant des installations à faible charge, est évitée avec l'apport d'allyl thio-urée qui est un inhibiteur des bactéries nitrifiantes. Il est habituel de réaliser la *DBO* en 5 jours (*DBO*<sub>5</sub>) pour ne prendre en compte que la dégradation de la pollution carbonée. Cependant, les pays nordiques permettent l'incubation sur 7 jours.

Les inconvénients de la détermination de *DBO* sont sa grande incertitude et les résultats variables obtenus, ceci dû à l'utilisation de la même méthodologie mais par différents techniciens ou laboratoires.

La méthode manométrique repose sur le principe selon lequel la *DBO*<sub>5</sub> peut être mesurée par changement de pression. Lorsque les microorganismes transforment l'oxygène en carbone dioxyde, on n'observe pas de changement de pression, puisque 1 mole d'oxygène et 1 mole de dioxyde de carbone occupent le même volume (environ 22.4 L). Les pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH) enlèvent le dioxyde de carbone en le transformant en carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ce qui provoque une réduction de la pression :



Afin d'assurer l'échange entre la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse et celle dans le liquide de l'échantillon, il est important d'agiter l'échantillon en continu (agitation magnétique).

### **Carbone Organique Total (COT)**

Cette détermination concerne les composés organiques volatils ou non, naturels ou synthétiques, dissous ou en suspension présents dans les eaux naturelles ou dans les eaux usées. Selon que l'eau aura été préalablement filtrée ou non, on obtiendra le carbone dissous ou le carbone total. Cette mesure permet de faciliter l'estimation de la demande en oxygène liée aux rejets et d'établir une corrélation avec la *DBO* et la *DCO* (Rodier, 1978).

Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation catalytique à 950 °C des éléments carbonés donnant du dioxyde de carbone qui est dosé dans un analyseur à infrarouge. Le carbone d'origine minérale est préalablement éliminé ou dosé séparément.

### **Demande Totale en Oxygène (DTO)**

La Demande Totale en Oxygène – *DTO* – mesure la consommation d'oxygène (exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) nécessaire à la combustion totale (catalytique) en atmosphère oxydante d'un litre d'échantillon soumis à analyse en produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et du monoxyde d'azote (Rodier, 1978).

Les matières présentes sont oxydées complètement à 900 °C et en présence d'une quantité connue d'oxygène. Les variations de la pression partielle en oxygène sont suivies par une cellule électrolytique spécifique.

Dans la majorité des cas, la *DTO* et la *DCO* sont très voisines (sauf si l'échantillon contient des ions tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

### ***Les analyses de la pollution azotée***

L'azote est présent dans les eaux usées sous forme organique et inorganique (voir la classification discutée dans la section 2.1.3.2). Dans un échantillon d'eaux usées urbaines, la substance inorganique la plus présente est l'azote ammoniacal (environ 50% de la concentration d'azote total). L'azote organique est quantifié par différence entre la détermination de l'azote Kjeldahl et l'azote ammoniacal. L'azote sous forme de nitrite et nitrate est aussi déterminé séparément et ses concentrations ferment le bilan de masse de l'azote dans les eaux usées.

L'azote ammoniacal peut être déterminé par deux méthodes : par dosage par acidimétrie après distillation (norme NFT 90-015) et par méthode de Nessler. Le principe du dosage par acidimétrie est la libération du gaz ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à partir des ions ammonium en milieu basique, suivie par la distillation de l'ammoniac qui est piégé dans une solution d'acide borique et finalement le dosage des ions ammonium avec de l'acide sulfurique. Cette méthode utilise des unités de distillation et de dosage qui sont complexes et chères. La méthode de dosage de l'azote ammoniacal par la méthode de Nessler est basée sur la décomposition de l'iodo-mercurate de potassium alcalin en présence d'ions ammonium avec formation d'iodure de dimercuriammonium, ce qui produit une couleur jaune. Sa concentration est mesurée par absorbance à 425 nm. Le principal avantage de cette méthode est sa simplicité d'exécution, sans besoin d'appareillage spécifique. En revanche, son inconvénient est l'utilisation de mercure qui est une substance hautement toxique.

Le dosage de l'azote Kjeldahl (norme NF EN 25663) est basé sur la minéralisation de l'azote organique par l'acide sulfurique à ébullition (en présence d'une concentration élevée de sulfate de potassium et de sélénium comme catalyseur) pour former des ions ammoniac, suivie de la distillation et acidimétrie par acide sulfurique. Cette minéralisation n'est pas efficace sur toutes les formes d'azote organique et les formes azide, azine, hydrazone, nitrite, nitrée, par exemple, ne sont pas dosées en totalité. L'azote des hétérocycles n'est pas non plus complètement minéralisé.

Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) constituent le stade final d'oxydation de l'azote organique. Les méthodes référencées pour l'analyse de nitrate sont les suivantes : le dosage automatique par spectrométrie d'absorption moléculaire, la chromatographie automatique et la spectrométrie avec l'acide sulfosalicylique.

### Paramètres globaux pour estimation des particules polluantes

Les particules polluantes présentes dans un échantillon des eaux usées peuvent être séparées en fonction de leur taille. Ainsi les eaux usées peuvent être caractérisées à partir de leur teneur en matières dissoutes ou en suspension. La séparation est donc basée sur la différence de solubilité de ces matières.

Les méthodes utilisées pour séparer les matières insolubles de la phase liquide sont la filtration, l'ultrafiltration, la centrifugation et la coagulation-floculation. Dans les activités courantes des laboratoires, la séparation via filtration (dans le cas des eaux usées) ou via centrifugation (dans le cas de boues) sont les plus largement employées. Les autres méthodes sont appliquées lorsqu'on veut séparer les différentes fractions d'après les classes de granulométrie. Les paramètres globaux souvent utilisés pour mesurer les particules dans les eaux usées sont les matières en suspension (*MES*), les matières volatiles en suspension (*MVS*) et les matières sèches (*MS*). La méthode normalisée de la réglementation française est la norme NF T90-105.

Dans les eaux usées, les matières en suspension regroupent toutes les particules insolubles comme les matières minérales (argiles, limons), les matières organiques (décomposition de matières animales et végétales) et les microorganismes. La mesure des *MES* est basée sur la filtration sous vide ou sous pression d'un volume connu d'un échantillon d'eau usée sur filtre en fibre de verre à 1.20 µm (Whatman GF-C) à la suite d'un séchage en étuve à 105 °C. Dans la mesure des *MES* pour les boues, il est nécessaire d'effectuer la centrifugation d'un volume connu, ensuite la filtration du surnageant sur filtre Whatman GF-C et finalement le séchage dans une étuve réglée à 105 °C.

La détermination des *MVS* soit pour des échantillons d'eau usée soit pour des échantillons des boues est réalisée à partir de la volatilisation à 550 °C du résidu de l'analyse des *MES*.

Les *MS* incluent à la fois toutes les matières en suspension ainsi que dissoutes, constituant ainsi le pourcentage total des substances organiques et minérales dans un échantillon d'eau usée. La mesure des *MS* est basée sur le séchage en étuve à 105 °C d'un volume connu d'échantillon.

Actuellement, la turbidité est proposée pour l'estimation directe des *MES*, mais ce paramètre est en fait très sensible à la distribution des particules et par conséquent les fractions colloïdales limitent leur application dans la vérification de la qualité des eaux usées (Vaillant *et al.*, 1999).

#### **2.1.6.2 Les analyses optiques : application et évaluation rapide de la composition des eaux usées**

Actuellement, on recherche en Chimie Analytique des méthodes « propres » ou « vertes » et alternatives qui puissent minimiser la production de rejets de réactifs dangereux pour l'environnement. Dans cette lignée, les analyses optiques peuvent être utilisées comme un outil complémentaire aux analyses classiques. Durant ces dernières années, on a constaté un grand intérêt dans l'application des méthodes optiques pour analyser rapidement la présence de composants dans les eaux, qu'elles soient usées, de surface ou souterraines.

La matière polluante carbonée, azotée et phosphatée dans les eaux usées est mesurée à partir de l'analyse des paramètres globaux comme les *MES*, la *DCO*, la *DBO<sub>5</sub>*, l'azote total ou

Kjeldahl et le phosphore total. Les méthodes optiques sont utiles comme analyse complémentaire à ces paramètres globaux dans l'échantillon mesuré.

Les méthodes optiques donnent des résultats satisfaisants dans la plupart des situations. Néanmoins, la généralisation n'est pas possible, du fait que les corrélations pouvant être établies avec des paramètres classiques de pollution (*DCO*, *DBO*, etc.) dépendent des sites de prélèvement. Ce problème empêche une substitution complète des méthodes classiques. Par conséquent, il est nécessaire à chaque utilisation d'établir un calage et d'effectuer une validation du modèle de corrélation.

### Turbidité

L'estimation du taux de matières en suspension par voie optique est faite par la mesure directe de la turbidité. Ce paramètre global correspond à la réduction de la transparence d'un liquide à cause de la présence de particules en suspension. Comme exemples de telles particules, nous pouvons citer la vase, l'argile, les algues, la matière organique, les microorganismes, le matériel colloïdal et même les macromolécules qui sont dissoutes dans l'échantillon (les tanins et la lignine)

Les faisceaux lumineux, en traversant un échantillon de l'eau, peuvent subir les phénomènes suivants : une partie de la lumière est absorbée par les particules ; une autre est transmise dans le milieu ; une dernière diffuse la lumière dans toutes les directions. Ainsi, la turbidité peut être déterminée soit par mesure de la transmission, soit par mesure de l'intensité de la lumière diffusée (Burgot et Burgot, 2006).

Pour la mesure de la turbidité à partir de la lumière **transmise**, on place un émetteur et un récepteur l'un en face de l'autre. L'intensité de la lumière transmise est comparée à l'intensité de la lumière incidente. La turbidité est donnée par l'équation suivante dans le cas d'utilisation de lumière monochromatique :

$$T = \frac{1}{l} \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.11)$$

où  $T$  représente la turbidité ( $m^{-1}$ ),  $l$  est la longueur de la cellule de mesure (m),  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente (candela) et  $I$  représente l'intensité de la lumière transmise (candela).

La mesure de la lumière **diffusée** est basée sur l'effet Tyndall, où le trajet d'un faisceau intense de la lumière blanche envoyé dans une solution colloïdale devient visible au cours de la traversée de la cuve (Skoog et *al.*, 1997). On peut distinguer la lumière diffusée en avant (diffraction), la lumière diffusée à un angle de  $90^\circ$  et la lumière diffusée en arrière (rétrodiffusion).

Dans la mesure de la turbidité, les angles utilisés sont généralement  $20^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  et  $180^\circ$  par rapport au rayon incident. Les néphélomètres sont des turbidimètres qui analysent la lumière sous un angle de  $90^\circ$  et constituent les appareils les plus utilisés dans les laboratoires. La diffusion peut s'exprimer par la formule de Rayleigh pour des particules sphériques de substances non absorbantes :

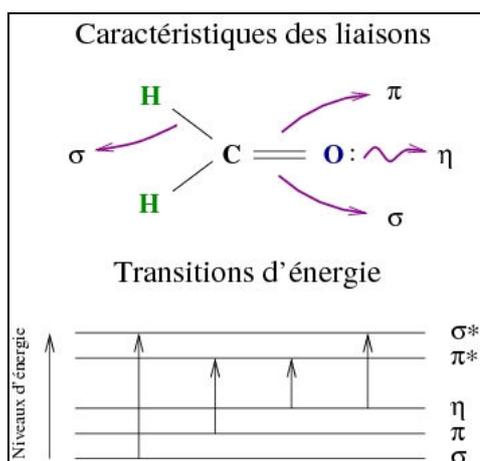
$$\frac{I}{I_0} = k \cdot n \cdot \frac{v_p^2}{\lambda^4} \cdot \sin^2 \beta \quad (2.12)$$

où  $I$  représente l'intensité lumineuse diffusée dans une direction faisant un angle  $\beta$  avec le faisceau incident,  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente,  $k$  est le coefficient de proportionnalité (nombre de particules<sup>-1</sup>/m<sup>2</sup>),  $n$  est le nombre de particules en suspension sur le trajet optique,  $v_p$  est le volume des particules et  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Cette formule est établie pour un mélange homogène de particules de tailles et d'indices de réfraction sensiblement identiques. Il est donc difficile de déterminer une corrélation théorique MES-turbidité.

La reproductibilité de l'étalonnage d'un turbidimètre pour la méthode de la formazine donne de bons résultats puisqu'elle permet la préparation des solutions stables et reproductibles. La turbidité pour cette méthode s'exprime en unités de formazine (*FTU* pour Formazin Turbidity Unit). Lorsque les mesures sont effectuées sur un néphélomètre, on peut dire qu'une unité *FTU* est égale à une unité néphélométrique de turbidité (*NTU*).

### Spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet visible (UV/VIS)

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (*UV*), de 185 à 380 nm environ, et visible (*VIS*), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques (Burgot et Burgot, 2006). Elle s'applique à des groupements d'atomes (molécules, ions et polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine *UV/VIS*. L'absorption d'une radiation *UV/VIS* entraîne une variation de l'énergie électronique de l'espèce. Ainsi en absorption, toute transition électronique est caractérisée par le passage d'un électron sur une orbitale de niveau d'énergie plus élevé que l'initiale, le plus souvent mais pas forcément une orbitale antiliante. L'absorbance de l'ultraviolet dépend des caractéristiques de la molécule en étude : les liaisons doubles C-C, liaisons C-O, liaisons C-N et la structure des aromatiques ont un spectre d'absorption typique. Toutes les formes d'absorption spectroscopique sont basées sur la mesure des changements dans la valeur de l'énergie (figure 2.14). Les électrons de valence d'une molécule excités dans la région de l'ultra violet absorbent cette radiation et ils subissent une transition énergétique en sortant de leur état fondamental. En cessant l'excitation, les électrons émettent de l'énergie et ils reviennent à leur état fondamental.



**Figure 2.14.** Schéma de caractéristiques des liaisons et des transitions d'énergie.

La spectrophotométrie *UV/VIS* est utilisée depuis quelques années comme méthode de détermination des paramètres dans l'eau potable et dans les eaux usées, à savoir les nitrates, le chrome (IV), phénol et les paramètres globaux de la matière organique : *DCO*, *DBO<sub>5</sub>*, *COT*, *COD* et substances humiques (Brookman, 1997 ; Escalas *et al.*, 2003 ; Thomas *et al.*, 1997).

Les nitrates et nitrites sont bien détectés dans la gamme de longueur d'onde 210 à 220 nm (Ferrée et Shannon, 2001 ; Karlsson *et al.*, 1995 ; Rennie et Sumner, 1979). L'absorbance mesurée à 254 nm présente des corrélations avec la concentration de la *DCO* soluble (Mrkva, 1983).

Les premiers travaux utilisant la spectrométrie *UV/VIS* ont porté sur l'évaluation de l'absorbance à une seule longueur d'onde (Dobbs *et al.*, 1972 ; Mrkva 1983). Les techniques qui utilisent actuellement l'*UV/VIS* sont appliquées pour quelques longueurs d'onde ou le spectre complet dans les appareils de laboratoire. Les échantillons doivent être filtrés au préalable pour éviter les interférences dues à la diffusion de la lumière par les particules en suspension.

La spectrométrie d'absorption de l'*UV/VIS* est appliquée de plus en plus dans l'analyse de caractérisation d'eau naturelle et des eaux usées urbaines et industrielles (Vaillant *et al.*, 2002 ; Pons *et al.*, 2004). En effet, les composants organiques dans les eaux usées montrent une gamme d'absorbance caractéristique pour différentes longueurs d'onde dans la spectroscopie de l'ultraviolet visible. Le balayage du spectre dans la gamme de 200-300 nm a un intérêt particulier dans les applications en eaux usées, dû aux corrélations trouvées entre l'absorbance à 254 nm et la *DCO* (Mrkva, 1983) ou le *COT* (Dobbs *et al.*, 1972).

Mrkva (1983) a montré que la mesure d'absorbance des spectres de spectrométrie de l'*UV/VIS* constituait une méthode assez rapide et suffisamment juste pour donner une indication simple de la pollution organique existante dans les eaux usées, les rivières et les estuaires. Il a établi les corrélations entre l'absorbance de spectrométrie à 254 nm *UV/VIS* (corrigée pour tenir compte de la turbidité) et la *DCO* (mesurée par la méthode du dichromate de potassium et celle au permanganate de potassium) dans les échantillons des eaux de la rivière Oder. Les corrélations observées (supérieures à 0,8) entre la *DCO* et l'absorbance à 254 nm ( $A_{254nm}$ ) ont montré les possibilités de la spectrométrie comme indicateur de la pollution organique dans les eaux de surface. Après ce travail, la spectrométrie *UV/VIS* est devenue graduellement une méthode alternative et rapide d'estimation du degré de pollution d'une masse d'eau.

La spectrométrie *UV/VIS* a été aussi utilisée dans la détermination du nitrate, de l'azote total et du phosphore total dans les eaux usées urbaines dans plusieurs travaux (Ferrée et Shannon, 2001 ; Karlsson *et al.*, 1995 ; Roig *et al.*, 1999a ; Roig *et al.*, et 1999b ; Thomas et al, 1997). Dans ce même but, la spectroscopie Raman en résonance *UV* a été aussi employée pour la détection de nitrate et nitrite dans les eaux usées dans le contrôle des systèmes de traitement biologique des nutriments (Ianoul et al., 2002).

Karlsson et al. (1995) ont proposé une méthode de détermination du nitrate à partir de la spectroscopie *UV/VIS* (spectre de balayage dans la gamme de 190-820 nm) conjointement avec l'analyse des données multivariées (technique de calibration). Ils l'ont validé en analysant des échantillons réels des eaux usées d'une station d'épuration municipale de Stockholm. Cette méthode n'emploie pas de réactifs et n'exige pas la filtration des échantillons pour les débarrasser des particules en suspension. La gamme de détermination du nitrate a été de 0.5-13.7 mg.L<sup>-1</sup> et l'erreur standard relative a été de 3.4% qui est moindre que l'erreur associée à la méthode de référence utilisée pour la détermination de nitrate (méthode de réduction par le cadmium selon l'*APHA*).

Roig et al. (1999a) ont développé une méthode *UV* et *UV/VIS* pour la détermination de l'azote total (global) et le phosphore total dans les eaux usées. Cette méthode est basée sur la réaction de photo oxydation (perodisulfate de potassium comme agent oxydant) dans un système réactionnel couplé au spectrophotomètre *UV/VIS* pour quantifier l'azote et le phosphore. La détermination de ces ions est possible avec la méthode de déconvolution du spectre. Le principe de la méthode de déconvolution du spectre est de considérer le spectre d'absorption *UV* comme une combinaison linéaire de quelques spectres de référence lesquels

sont liés aux substances spécifiques à analyser, les nitrates dans ce cas. D'après les résultats obtenus pour la détermination de l'azote et du phosphore, de bonnes corrélations ont été observées (respectivement 0,997 et 0,991) entre la méthode proposée et les méthodes conventionnelles (détermination de l'azote Kjeldahl et de phosphore total par absorption atomique). La même méthode a été appliquée par Roig et al. (1999b) dans l'analyse de l'azote total dans les eaux usées. Ils ont trouvé une bonne corrélation entre la méthode développée et celle de Kjeldahl avec un coefficient de corrélation de 0.99 et le processus de photo oxydation a présenté une efficacité de plus de 90 % dans la conversion de l'azote inorganique et organique en nitrate.

Ferrée et Shannon (2001) ont développé un protocole d'analyse pour le nitrate et l'azote total présents dans les eaux usées urbaines. Le contenu en azote subit premièrement une étape de digestion (persulfate de sodium) en autoclave (110 °C) afin d'oxyder toutes les formes de l'azote en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). La détermination est basée sur la mesure de la seconde dérivée du spectre d'absorbance du nitrate, proportionnelle à la concentration en nitrates. La mesure a été validée pour comparer avec les méthodes bien établies, comme la chromatographie ionique pour les nitrites et nitrates et la méthode automatique du phénate pour l'azote ammoniacal (APHA, 1998). Des essais avec des solutions standard de  $\text{NO}_3^-$  et d'azote total de concentration connue (matériel certifié du *NIST*) ont été réalisés pour bien établir la justesse et la reproductibilité de la méthode proposée.

Brookman (1997) a trouvé des corrélations entre la  $\text{DBO}_5$  et l'absorbance mesurée à 280 nm dans les échantillons des eaux usées provenant des industries agricoles. Dans cette méthode, l'analyse des données a été faite par régression en utilisant des équations linéaires et exponentielles. Il a trouvé de bonnes corrélations pour les échantillons des eaux usées prélevés sur une période de trois années. Le coefficient de corrélation trouvé pour l'équation exponentielle a été supérieur à 0.85 et la méthode proposée a été pu être utilisée en mode prédictif.

La méthode de déconvolution de spectres UV/VIS développée par Thomas et al (1993) a été modifiée par Escalas *et al.* (2003) pour établir des corrélations avec le *COD* des échantillons des eaux usées urbaines dans une station d'épuration (en Catalogne, Espagne). Ils ont appliqué cette méthode dans l'analyse du *COD* dans quatre types d'échantillons bruts, prétraités, primaires et secondaires (pour les jours ouvrables de la semaine et le week-end). La méthode employée s'est montrée fiable et efficace pour prévoir la mesure du *COD* à partir du balayage des spectres *UV/VIS* avec erreur standard égale à  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  et un coefficient de détermination de 0,954 comparables aux valeurs trouvées dans la littérature. Les échantillons évalués ont montré un profil caractéristique tant pour les jours de la semaine que pour le week-end. Cette méthode a été utilisée aussi comme une technique alternative pour la détermination quantitative de sulfure inorganique dans les effluents industriels (industrie de pétrole) par Pouly *et al.* (1999). Le spectre a été obtenu dans la gamme de 205 à 320 nm et les échantillons des effluents bruts ont été dilués quatre fois pour éviter la saturation du signal dans un parcours optique de 10 mm. La méthode potentiométrique a été choisie comme référence pour la validation du protocole proposé et le coefficient de corrélation trouvé a été de 0.95.

Thomas et al (1997) ont proposé un système simple de suivi de la qualité des eaux usées basé sur les méthodes spectrophotométriques pour la mesure de la  $\text{DBO}_5$ , la *DCO*, le *COT*, les *MES*, l'azote global et le phosphore total. Le système de suivi multiparamétrique proposé utilise un système d'analyse de l'injection séquentielle (*SIA*) couplé avec deux détecteurs spectrophotométriques. Les paramètres ont été mesurés en utilisant l'un de deux principes suivants : l'exploitation directe du spectre *UV* de l'échantillon et une réaction chimique avec un réactif stable et simple. Les méthodes analytiques ont été appliquées en

utilisant soit une exploitation multi longueur d'onde du spectre *UV*, soit la mesure de l'absorbance classique, toutes les deux appliquées en combinaison avec le *SIA*.

Vaillant et al. (2002) ont évalué des eaux usées de différentes origines en prenant en compte la typologie de la distribution de taille des particules, l'origine de la matière organique, leur stabilité, la partie des particules inorganiques et conditions météorologiques. Ces auteurs ont présenté une méthode simple développée pour l'exploitation du spectre *UV*, à savoir la comparaison directe des différences entre les spectres obtenus après normalisation.

Ainsi, la spectrométrie *UV/VIS* est utile pour identifier la présence des substances humiques (les acides humique et fulvique) et de la matière organique naturelle (*MON*) dans les eaux des surfaces par la mesure de l'absorbance à 254 nm (*A254*).

Actuellement, la spectrométrie a été proposée pour suivre en temps réel les variations de la composition dans les eaux usées, ainsi que des cours d'eau (Lynggaard-Jensen, 1999 ; Pressl, 2004). Les spectrophotomètres submersibles sont utilisés dans le suivi « *on-line* » ou en temps réel, *in-situ* dans les stations d'épuration et dans les rivières pour signaler les problèmes liés à la variation de la qualité des rejets (Langergraber et al., 2004a), cette fois-ci sans filtration préalable..

Dans la littérature, on rencontre des travaux traitant de l'application de ces appareils pour la mesure de la matière organique (*DCO*, *DBO<sub>5</sub>* et *COD*), nitrite, nitrate et *MES* dans les eaux usées (Langergraber *et al.*, 2003, Rieger *et al.*, 2004). L'application d'un spectrophotomètre submersible pour le contrôle et l'optimisation d'un système d'épuration biologique séquentielle (réacteur *SBR*) a été également évaluée par Langergraber et al. (2004b). Dans cette étude, le spectrophotomètre a été directement installé dans le réacteur et les mesures du nitrate ont pu être utilisées pour contrôler et suivre les processus de nitrification et dénitrification. Les mesures des *MES* peuvent être utilisées pour optimiser les temps de sédimentation. Les spectrophotomètres *UV/VIS* submersibles peuvent également être utilisés pour le suivi dans les eaux usées industrielles (Langergraber *et al.*, 2004c).

Khorrassani et al. (1998) ont évalué l'application de la spectroscopie *UV* dans l'étude des rejets d'une *STEP* (au sud de Lyon) dans les rivières en utilisant la technique de déconvolution du spectre. Dans cette étude, ils ont simultanément détecté les concentrations de  $\text{NO}_3$ , de *COT* et des surfactants anioniques. L'effluent analysé était composé des eaux usées urbaines domestiques et d'importantes charges organiques d'eaux usées industrielles.

Les principaux effets interférents dans la mesure du spectre « *on-line* » ou *in situ* sont la présence de particules en suspension et la présence de couleurs qui peuvent provoquer les effets de dispersion de la lumière dans les longueurs d'onde utilisées (Vaillant *et al.*, 2002). Dans le cas de particules en suspension, il est nécessaire de faire une compensation de la turbidité en mesurant les matières en suspension et une compensation de la ligne de base pour la mesure des substances dissoutes.

La spectroscopie *UV/VIS* est une méthode prometteuse pour quantifier les rapides altérations dans la qualité de l'eau à l'entrée de la *STEP*. Les mesures réalisées avec spectrophotomètres *UV/VIS* temps réel peuvent conséquemment être un instrument intéressant dans une optique de gestion intégrée. De plus, il est possible d'identifier les rejets industriels qui pourraient poser des problèmes dans la mise en oeuvre du procédé. (Langergraber *et al.*, 2006).

### **Fluorescence**

Le principe de la fluorescence est basé sur le phénomène par lequel les atomes ou molécules, après excitation par absorption d'un rayonnement, reviennent à leur état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de photons. (Harris, 2001). Les

composés aromatiques produisent l'émission fluorescente moléculaire la plus intense et la plus couramment utilisée. Les fluorimètres sont généralement 10 à 1000 fois plus sensibles que les appareils utilisés pour les méthodes d'absorption. La sensibilité de la fluorimétrie peut être améliorée en augmentant la puissance du rayonnement d'excitation et en amplifiant le signal du détecteur. Les méthodes par fluorescence sont plus sensibles que celle par spectrométrie *UV/VIS* et subissent moins d'interférences liées à la turbidité.

Les eaux usées urbaines domestiques contiennent d'innombrables types de chromophores comme les substances humiques et substances de la lignine, stéroïdes, phénols, acides non-volatils, huiles, protéines, enzymes, co-enzymes, pigments, vitamines, surfactants, métabolites primaires ou secondaires (Ahmad et Reynolds, 1995 ; Waggot et Butcher, 1976 ; Wu et al., 2005). Ces substances présentent une émission de fluorescence caractéristique mais dans les eaux usées elles sont toutes mélangées et le spectre résultant est complexe. L'interprétation d'un spectre normal de fluorescence peut être compliqué par le fait que plusieurs paramètres chimiques et physiques (pH, contenu des ions métalliques, température, *MES*, etc.) peuvent affecter la fluorescence de l'échantillon (Ahmad et Reynolds, 1995). L'analyse du spectre de fluorescence peut indiquer la présence de certains composants organiques, tels que le tryptophane, les acides humiques, les acides fulviques et la créatinine, à partir des pics mesurés en longueur d'onde caractéristiques. Ainsi, le spectre de fluorescence d'un échantillon d'eau peut donner une information relative aux substances chromophores présentes.

La spectroscopie de fluorescence synchrone (*SFS*) a une meilleure résolution que la spectroscopie de fluorescence d'émission ou d'excitation. Cette méthode est basée sur le balayage simultané des spectres d'excitation et d'émission avec une différence constante entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission,  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$ ). Cette technique peut être une option intéressante pour le cas d'une évaluation rapide de la qualité des eaux usées et dans le contrôle de procédé dans la station d'épuration (Ahmad et Reynolds, 1995 ; Baker, 2003 ; Galapate *et al.*, 1998).

Ainsi, tout comme la spectrométrie de l'*UV/VIS*, la fluorimétrie est de plus en plus proposée pour être appliquée comme analyse complémentaire aux paramètres globaux dans les échantillons des eaux usées et de surface. Cette technique a été appliquée pour obtenir des corrélations avec la *DCO*, la *DBO*, le *COD* et le *COT* (Reynolds et Ahmad, 1997 ; Saadi *et al.*, 2006).

Reynolds et Ahmad (1997) ont étudié sur la possibilité de l'utilisation d'une technique de fluorescence pour déterminer « *on-line* » et en temps réel des valeurs de la *DBO* dans les eaux usées brutes et primaires. Ils ont analysé des échantillons provenant de trois stations d'épuration du Royaume Uni (A, B et C) pour évaluer des corrélations de la *DBO* entre la spectroscopie d'absorption *UV/VIS* (*A254*) et la fluorescence (intensité normalisée à 340 nm). Les valeurs trouvées pour les coefficients de corrélation (régression linéaire) ont été de 0.93, de 0.94 et de 0.89, respectivement pour les *STEP* A, B et C. Ils ont observé que la valeur la plus petite du coefficient de corrélation avait été obtenue pour les échantillons (station C), plus chargés en terme de *MES*, qui provoquent la diffraction de la lumière.

Des mesures de fluorescence ont été employées pour comparer les caractéristiques de la matière organique dissoute (*MOD*) dans les échantillons des eaux de différentes origines (boréale, urbaine et issue de l'agriculture) ainsi que des événements pluvieux et à la sortie d'une installation de traitement tertiaire (Kelton *et al.*, 2007). Les profils de fluorescence du *NADPH*, la forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate, dans un réacteur batch avec un effluent synthétique ont été mesurés par un fluorimètre *on-line* raccordé au système réactionnel (Huang et Ju, 2007). La fluorimétrie fut également employée pour la mesure du *NADH*, le nicotinamide adénine dinucléotide, extracellulaire dans les eaux usées (Wos et Pollard, 2006). Reynolds (2003) a proposée une méthode rapide et directe pour

déterminer la fluorescence de type tryptophane dans les eaux de surface (des lacs du Japon) et l'eau potable en utilisant la fluorescence synchrone (*SF*). Il a comparé les résultats obtenus par fluorescence avec les valeurs de la chromatographie en phase liquide à haute performance (*HPLC*). La spectroscopie synchrone s'est montrée une méthode efficace avec un grand degré de précision et sensibilité. La spectroscopie de fluorescence synchrone et les matrices d'excitation-émission de fluorescence (*EEM*) ont été utilisées dans la détection des polluants et des eaux usées domestiques rejetées dans des rivières (Baker, 2001 ; Baker *et al.* 2003 ; Galapate *et al.*, 1998). En fait, cette technique a été évaluée pendant plusieurs années comme un outil potentiel dans le contrôle des installations de traitement (Ahmad et Reynolds, 1995 ; Baker *et al.*, 2003).

Galapate *et al.* (1998) ont utilisé la technologie de la fluorescence synchrone pour identifier une signature des effluents dans une rivière japonaise impactée et ils ont observé un important pic d'excitation de fluorescence à 274 nm et  $\lambda\Delta = 60$  nm, relatif à des molécules de type tryptophane. Andy *et al.* (2003) ont appliquée la spectroscopie de fluorescence dans la détection de pollution dans une rivière (Ouseburn, Angleterre) en évaluant l'azote ammoniacal et la fluorescence de type tryptophane. Ils ont observé des différences dans les intensités de fluorescence selon les saisons (été et hiver).

Reynolds et Ahmad (1995) ont évalué l'effet des ions métalliques sous le spectre de fluorescence des effluents domestiques bruts et de l'eau usée épurée (sud de l'Angleterre). Ils ont observé que la présence d'ions métalliques largement concentrés comme  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans les échantillons analysés peuvent provoquer une précipitation de substances de grande masse molaire, en réduisant la concentration générale de *MOD*, avec une réduction conséquente de la fluorescence. La formation de complexes entre les acides fulviques et des cations métalliques ( $\text{M}^+$ ) est supposée en être la cause.

## 2.2 OPTIMISATION ET SIMULATION DANS LES SYSTEMES DE TRAITEMENT A BOUES ACTIVEES : LES MODELES MATHEMATIQUES

Au cours des dernières années, la conception des systèmes de traitement des eaux usées résiduaires a subi d'importantes évolutions : l'approche classique, maintes fois empirique et souvent statique, a été remplacée par une approche mettant en jeu des modèles permettant de simuler le fonctionnement dynamique des installations, avec un fort potentiel prédictif.

### 2.2.1 Développement des Modèles pour les Systèmes à Boues Activées

L'étude des phénomènes physiques, chimiques et biologiques dans les systèmes de traitement par boues activées a débuté il y a une trentaine d'années. On peut modéliser le fonctionnement dynamique (en intégrant les variations en fonction du temps) d'une *STEP* grâce à la mise en équation de phénomènes biologiques (croissance de population microbiennes, mortalité, etc.), physiques (aération, hydraulique, décantation, etc...) et chimiques (précipitation, oxydo-réduction, etc...) qui s'y déroulent. La modélisation mathématique consiste à créer une représentation virtuelle d'un système grâce à la résolution par ordinateur d'équations décrivant son fonctionnement. Cette représentation se prête ensuite à l'étude et à des simulations tout comme le système réel, en présentant l'avantage de permettre la reproduction des expériences avec un gain de temps, de moyens et d'efficacité par rapport à l'expérimentation sur site.

Les premiers résultats significatifs ont été obtenus avec la compréhension des phénomènes biologiques, particulièrement dans la formulation des expressions pour le taux de la croissance spécifique, qui ont atteint un certain niveau de maturité. A cet égard, les travaux de contrôle et d'optimisation ont été les pionniers dans les processus biologiques (D'Ans et al., 1971 ; D'Ans et al., 1971b ; D'Ans et al., 1972).

Dans les années 80, la capacité de calcul par ordinateur s'est développée de façon à rendre possible l'utilisation de logiciels de simulation numérique et dynamique pour optimiser la conception et le contrôle de systèmes. La modélisation était vue comme une discipline en pleine expansion. Néanmoins, les différents modèles créés n'utilisaient pas les mêmes bases conceptuelles, les protocoles utilisés pour l'identification des ses paramètres n'étaient pas encore standardisés et principalement les résultats de calage et validation étaient extrêmement locaux ou restreints.

C'est finalement en 1983 qu'un groupe de travail d'experts dans la modélisation des systèmes de traitement à boues activées de l'International Association on Water Quality (*IAWQ*) – actuellement *IWA* (International Water Association) – a commencé à développer un modèle basé sur les fondements alors connus. Quatre années après, le premier modèle, Activated Sludge Model n°1, ou simplement *ASMI*, était présenté à la communauté scientifique dans un rapport technique (Henze *et al.*, 1987).

Parmi les contributions de ce groupe de travail, on remarque l'uniformisation des fondements utilisés dans les processus biologiques mis en jeu, et celle des symboles utilisés, la présentation du modèle avec une notation matricielle, la proposition de l'utilisation des valeurs par défaut pour les paramètres cinétiques et stœchiométriques, l'adoption de la DCO et son fractionnement pour caractériser les eaux usées et les boues. De plus, le groupe avait préparé une description d'implémentation du modèle, envisageant le développement futur de logiciels de modélisation.

Actuellement, dans le contexte de la modélisation dynamique du traitement des eaux résiduaires, on trouve également des modèles qui sont appliqués dans d'autres systèmes, comme par exemple le modèle River Water Quality Model N° 1 (Reichert *et al.*, 2001) pour les rivières et le modèle Anaerobic Digestion Model N° 1 – *ADMI* – (Batstone *et al.*, 2002) pour la simulation de digesteurs anaérobiques.

### 2.2.2 Modèles pour les Systèmes de Traitement par Boues Activées – Activated Sludge Model (*ASM*)

Les modèles *ASM* sont les plus utilisés dans la modélisation et l'optimisation des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées. Le développement de cette famille de modèles a eu lieu à la fin des années 80 avec le modèle Activated Sludge Model N°1 (*ASMI*), qui a intégré les fondements connus à l'époque dans le traitement du carbone et de l'azote. Dans les 90, le modèle *ASMI* s'est répandu et a été reconnu au niveau international et tous les logiciels de simulation commerciaux l'ont mis en pratique. La famille comporte deux autres modèles qui comprennent :

- **Le modèle *Activated Sludge Model No.2 (ASM2)*** qui répond aux besoins de simulation de l'élimination biologique du phosphore (Henze *et al.*, 1995). Les apports du modèle *ASM2* résident dans : 1) la description de la structure interne de la biomasse qui permet ainsi d'inclure l'élimination du phosphore pour incorporation dans la biomasse ; 2) en plus, l'*ASM2* distingue deux processus chimiques qui peuvent être utilisés pour décrire la précipitation chimique du phosphore. Cependant, la validité de ce modèle est contestée (représentation des inhibitions de la dénitrification) et une

version modifiée a été publiée en 1999 par Henze (**le modèle *Activated Sludge Model No. 2d* – ASM2d**). Ce modèle pose encore des problèmes d'identification de variables et d'applicabilité, au regard de sa complexité liée à l'intégration d'une structure interne de la cellule.

- **Le modèle *Activated Sludge Model No.3* (ASM3)** a été proposé par Gujer et al. (1999) comme une version alternative à l'ASM1. L'ASM3 prend en compte le stockage intracellulaire lors de la dégradation de la matière organique dans le processus à boues activées. Le stockage correspond à la formation de composés intracellulaires (polymères). Le processus central qui était l'hydrolyse dans l'ASM1 devient le stockage de substrats organiques dans l'ASM3. Ce modèle semble plus prometteur, mais reste encore complexe à l'heure actuelle par rapport à son prédécesseur, le modèle ASM1.

### 2.2.3 Modèle *Activated Sludge Model No. 1* (ASM1)

Le modèle ASM1 simule au sein d'un système à boues activées les phénomènes tels que l'oxydation du carbone, la nitrification et la dénitrification en quantifiant la cinétique et la stoechiométrie de chaque réaction. Il a été présenté en 1987 par Henze et al., afin de formaliser les différentes connaissances accumulées pendant la vingtaine d'années précédentes sur la modélisation mathématique du traitement des eaux usées par voie biologique. Ce modèle simple fait encore à l'heure actuelle l'unanimité dans les milieux de la recherche et de l'industrie (à partir de l'utilisation dans les logiciels commerciaux comme *GPS-X*, *SIMBAD*, *BioWin*, *SIMBA*, etc.). Ils existent plusieurs travaux de recherche qui utilisent ce modèle pour contrôler et optimiser le fonctionnement d'une STEP pour les eaux usées domestiques et industrielles (Andreottola *et al.*, 1997).

#### 2.2.3.1. Présentation du modèle

Les équations du modèle sont présentées sous un format matriciel comportant une ligne par processus et une colonne par variable comme il est montré dans le tableau 2.10. Le modèle comporte 13 variables, 8 processus et les différents paramètres cinétiques et stoechiométriques sont au nombre de 19. La notation utilisée pour écrire ces équations est celle qu'ont recommandée Grau et al. (1982). Ce modèle est basé sur la simulation de la croissance de la biomasse comme moteur principal du processus de la dégradation.

Les coefficients de la matrice notés  $v_{ij}$  sont dotés d'un signe négatif s'il y a consommation et d'un signe positif s'il y a production. Les indices  $i$  sont utilisés pour identifier chaque composant et  $j$  correspond à chaque processus. Les expressions cinétiques de chaque processus sont mentionnées dans la colonne de droite par la ligne correspondante. Les coefficients stoechiométriques sont les éléments à l'intérieur de la matrice et ils rendent compte du poids de chaque processus dans la production ou de la consommation de chaque composante.

Le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$\text{Entrée} + \text{Réaction} - \text{Sortie} = \text{Accumulation} \quad (2.13)$$

La continuité des équations est assurée en considérant que toute la DCO perdue à partir de la mortalité de la biomasse doit être équilibrée par l'utilisation d'oxygène.

## 2.2. Optimisation et Simulation dans les Systèmes de Traitement par Boues Activées : les Modèles Mathématiques

Tableau 2.10. La matrice des processus du modèle ASM1.

| Composé → | <i>i</i>   | 1   | 2  | 3  | 4   | 5   | 6   | 7  | 8                                | 9   | 10                                      | 11   | 12  | 13   | Vitesse, $\rho_j$ [ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]  |
|-----------|--|---|--|--|---|---|---|--|----------------------------------|---|---|--|---|--|--|
|           |  | $S_1$   | $S_S$  | $X_t$  | $X_S$   | $X_{B,H}$   | $X_{B,A}$   | $X_P$  | $S_O$                            | $S_{NO}$                                    | $S_{NH}$                                | $S_{ND}$   | $X_{ND}$  | $S_{ALK}$  |  |
| <i>j</i>  | Processus <i>i</i>   |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
| 1         | Croissance aérobie Hétérotrophes                                   |   | $-\frac{1}{Y_H}$   |  |   | 1   |   |  | $\frac{1-Y_H}{Y_H}$              |   | $-i_{XB}$                               |  |   | $\frac{i_{XB}}{14}$                                | $\dot{\mu}_H \left( \frac{S_S}{K_S+S_S} \right) \left( \frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} \right) X_{B,H}$  |
| 2         | Croissance anoxique hétérotrophes                                  |   | $-\frac{1}{Y_H}$   |  |   | 1   |   |  | $-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$         |   | $-i_{XB}$                               |  |   | $\frac{1-Y_H}{14 \cdot 2.86Y_H} \frac{i_{XB}}{14}$ | $\dot{\mu}_H \left( \frac{S_S}{K_S+S_S} \right) \left( \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \right) \eta_g X_{H,B}$   |
| 3         | Croissance aérobie autotrophes                                     |   |  |  |   |   | 1   |  | $-\frac{4.57-Y_A}{Y_A}$          | $\frac{1}{Y_A}$                             | $-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$               |  |   | $\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$               | $\dot{\mu}_A \left( \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \right) \left( \frac{S_O}{K_{O,A}+S_O} \right) X_{B,A}$   |
| 4         | Mortalité hétérotrophe   |   |  |  | $1-f_P$   | -1  |   | $f_P$  |                                  |   |   |  | $i_{XB} - f_P i_{XP}$   |  | $b_H X_{B,H}$  |
| 5         | Mortalité autotrophes  |   |  |  | $1-f_P$   |   | -1  | $f_P$  |                                  |   |   |  | $i_{XB} - f_P i_{XP}$   |  | $b_A X_{B,A}$  |
| 6         | Ammonification de l'azote organique soluble                        |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   | 1                                       | -1   |   | $\frac{1}{14}$                                     | $k_a S_{ND} X_{B,H}$   |
| 7         | Hydrolyse de la matière organique adsorbée                         |   | 1  |  | -1  |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  | $\frac{X_S X_{B,H}}{k_H K_X + X_S i_{XB,H}} \left[ \left( \frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} \right) + \eta_H \left( \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$   |
| 8         | Hydrolyse de la matière azotée adsorbée                            |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   | 1  | -1  |  | $\rho_H X_{ND} i_{X_S}$  |
|           | Vitesse de conversion observée [ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ] | $r_i = \sum_j v_{ij} \rho_j$                              |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
|           | Paramètres stoechiométriques :                                     | Matière organique soluble inerte [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Substrat facilement biodégradable [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Matière organique particulaire inerte [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Substrat biodégradable lentement [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Biomasse hétérotrophe active [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Biomasse autotrophe active [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Produits particuliers de la mortalité [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Oxygène [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Nitrate et nitrite [M(DCO)L <sup>-3</sup> ] | Azote ammoniacal [M(N)L <sup>-3</sup> ] | Azote organique soluble biodégradable [M(N)L <sup>-3</sup> ] | Azote organique particulaire biodégradable [M(N)L <sup>-3</sup> ] | Alcalinité mole                                    | Croissance et mortalité des hétérotrophes :<br>$\dot{\mu}_H \cdot K_S \cdot K_{O,H} \cdot K_{NO} \cdot b_H$<br>Croissance et mortalité des autotrophes :<br>$\dot{\mu}_A \cdot K_{NH} \cdot K_{O,A} \cdot b_A$<br>Facteur de correction pour la Croissance des hétérotrophes en anoxie :<br>$\eta_g$<br>Ammonification :<br>$k_a$<br>Hydrolyse :<br>$k_H \cdot K_X$<br>Facteur de correction pour la vitesse d'hydrolyse en anoxie :<br>$\eta_H$ |
|           | Rendement de croissance des hétérotrophes :<br>$Y_H$               |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
|           | Rendement de croissance des autotrophes :<br>$Y_A$                 |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
|           | Fraction de la biomasse produisant des particules :<br>$f_P$       |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
|           | Masse N / Masse DCO de biomasse :<br>$i_{XB}$                      |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |
|           | Masse N / Masse DCO produit de la biomasse :<br>$i_{XP}$           |   |  |  |   |   |   |  |                                  |   |   |  |   |  |  |

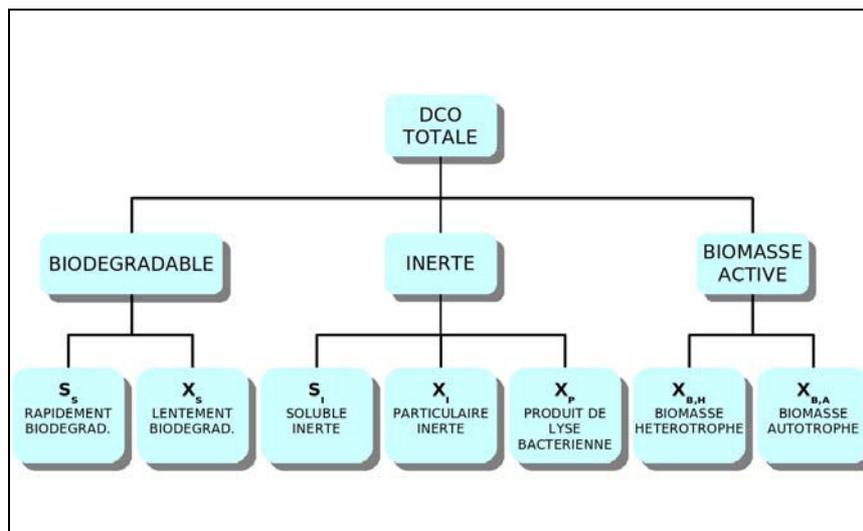
### 2.2.3.2. Les variables

Les variables du modèle *ASMI* sont exprimées en  $\text{mgDCO.L}^{-1}$  pour les composants carbonés et en  $\text{mgN.L}^{-1}$  pour les composés azotés. Elles représentent seulement les polluants organiques et la biomasse. Les composants inorganiques ne sont pas pris en compte dans le modèle. Les bilans de matière sont établis en terme de transfert d'électrons dans les réactions d'oxydo-réduction du métabolisme bactérien.

Ces variables sont notées comme **variables d'entrée**, si elles décrivent l'**affluent** (à fournir lors de la modélisation), **variables d'état**, si elles décrivent le **contenu des bassins** (système de traitement) et sont calculées à partir des équations et des variables d'entrée ; **variables de sortie**, si elles décrivent l'**effluent** et la boue extraite qui sont calculées à partir des variables d'état.

#### Les variables carbonées

Les substances carbonées sont scindées dans l'*ASMI* en biodégradables, inertes et en biomasse (figure 2.15).



**Figure 2.15.** Décomposition de la DCO en variables du modèle *ASMI*.

Les composés solubles sont notés par  $S$  et les composés particuliers sont représentés par  $X$ . Les polluants biodégradables sont des substrats de croissance pour les bactéries. On les sépare en deux catégories selon leur cinétique de dégradation : la fraction des composés rapidement biodégradables ( $S_s$ ) et la fraction des composés lentement biodégradables ( $X_s$ ). Les substrats rapidement assimilables comportent des molécules solubles simples qui passent au travers de la membrane cellulaire et sont immédiatement métabolisés pour la production de l'énergie et la synthèse bactérienne. Les substrats lentement dégradables sont considérés comme des molécules organiques plus complexes sous forme particulaire et/ou colloïdale qui doivent subir au préalable une étape d'hydrolyse enzymatique limitante pour permettre leur absorption et leur utilisation. On observe que la fraction lentement biodégradable peut être soluble ou colloïdale (voir §2.1.4.3.) mais dans le modèle elle est considérée sous forme particulaire. Les polluants inertes sont divisés en composés solubles ( $S_i$ ), composés particuliers ( $X_i$ ) et composés produits de décomposition de la biomasse ( $X_p$ ). Ces fractions ne sont pas affectées pour l'activité biologique dans le système. Elles sont apportées par l'eau usée ou sont issues

de la lyse bactérienne. Si les composants inertes solubles se comportent comme des traceurs dans la *STEP* et sortent du système au travers de l'effluent du clarificateur, les composants particuliers sont piégés dans les boues et sont accumulés dans les *MVS* inertes (matières volatiles en suspension). La fraction inerte particulaire est éliminée du système par le soutirage des boues en excès et une partie peut même subsister dans l'eau épurée. La biomasse active est scindée en deux types de microorganismes : la biomasse hétérotrophe ( $X_{B,H}$ ) et la biomasse autotrophe ( $X_{B,A}$ ).

Finalement, le bilan de matière de la *DCO* est représenté comme suit :

$$DCO_T = S_I + S_S + X_I + X_S + X_P + X_{B,A} + X_{B,H} \quad (1.14)$$

où  $DCO_T$  est égal à la demande chimique en oxygène totale.

### Les variables azotées

Selon les variables du modèle *ASMI*, les polluants azotés dans les eaux usées sont divisés en plusieurs fractions (figure 2.16). On considère que la matière azotée totale est la valeur obtenue dans la mesure de l'azote Kjeldahl à laquelle s'ajoutent les nitrites et les nitrates. L'azote Kjeldahl englobe l'azote organique et l'azote ammoniacal ( $S_{NH}$ ). De la même façon que la fraction carbonée, l'azote organique est scindé en une fraction biodégradable et en une fraction inerte qui à leur tour peuvent être solubles ou particulières. La fraction de l'azote organique biodégradable particulaire ( $X_{ND}$ ) et la fraction de l'azote organique biodégradable soluble ( $S_{ND}$ ) sont explicitement incluses dans le modèle. La biomasse active d'azote est incluse dans le modèle seulement dans le sens où la décroissance de la biomasse conduira à la production d'azote organique biodégradable particulaire. L'azote organique associé avec les produits particuliers organiques inertes ( $X_{NP}$ ) et la fraction particulaire organique inerte ( $X_{NI}$ ) peuvent être calculés même sans être décrits dans la matrice du modèle. Finalement, la nitrification de l'azote ammoniacale en nitrate ( $S_{NO}$ ) est vue seulement comme une étape du procédé.

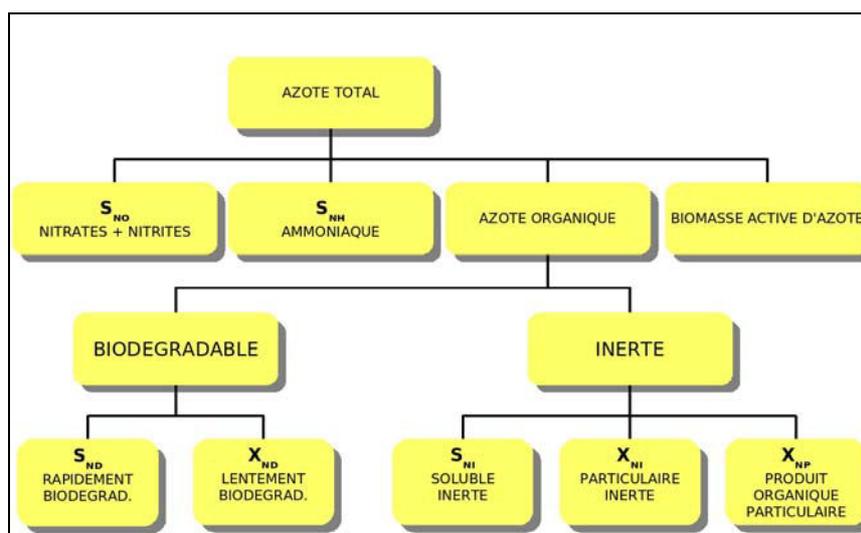


Figure 2.16. Décomposition de l'azote total en variables du modèle *ASMI*.

### Les autres variables

Les dernières deux variables décrites dans le modèle *ASMI* sont la concentration de l'oxygène dissous ( $S_O$ ), exprimée comme une concentration négative en *DCO*, et l'alcalinité ( $S_{ALK}$ ). L'alcalinité n'affecte pas de processus dans le modèle.

#### 2.2.3.3. Les Processus Dynamiques

Dans le modèle *ASMI* sont considérés fondamentalement quatre concepts qui décrivent les huit processus qui y sont établis : la croissance de la biomasse, la décomposition ou lyse de la biomasse, l'ammonification de l'azote organique et les hydrolyses des produits particuliers. Ces processus sont dérivés de la dynamique de deux populations bactériennes, les hétérotrophes et les autotrophes. La figure 2.17 présente le schéma en décrivant les concepts mis en jeu.

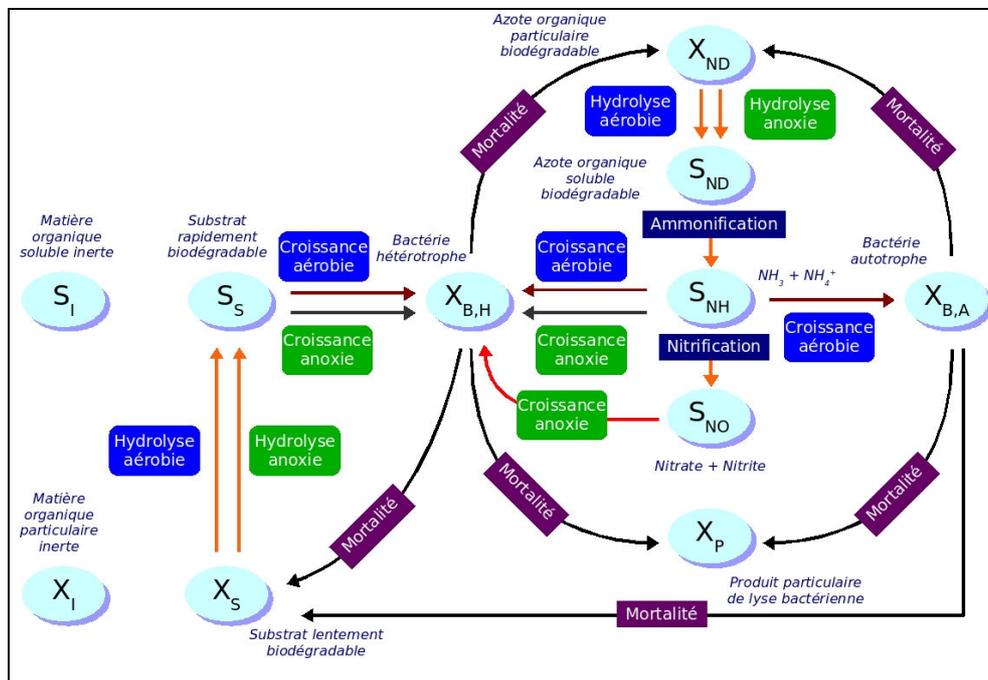


Figure 2.17. Schéma conceptuel du modèle ASMI (d'après Chachuat et al., 2001b).

La croissance est modélisée suivant le modèle cinétique de Monod. Les vitesses de croissance sont d'ordre 1 par rapport à la concentration en bactéries et sont modulées par les facteurs limitants que sont le substrat et les accepteurs d'électrons. Les différents processus incorporés dans le modèle *ASMI* sont rapidement décrits en considérant la participation des deux types des microorganismes.

- 1. Croissance aérobie de la biomasse hétérotrophique ( $X_{B,H}$ ) :** La fraction du substrat rapidement biodégradable ( $S_S$ ) est utilisée pour assurer la croissance des microorganismes hétérotrophiques (majoritaires dans le système). De l'ammoniac est intégrée dans les nouveaux tissus lors de la synthèse bactérienne et en quantité suffisante pour provoquer une inhibition en cas de manque. Les concentrations du substrat  $S_S$  et de l'oxygène dissous  $S_O$  sont les facteurs qui limitent naturellement la

vitesse de la croissance. Ce processus contribue principalement de façon générale à la production des nouvelles cellules bactériennes et à la dégradation du substrat.

2. **Croissance anoxique de la biomasse hétérotrophe ( $X_{B,H}$ ) :** Certains microorganismes hétérotrophes sont capables d'utiliser les nitrates comme accepteurs terminaux d'électrons avec  $S_S$  comme substrat lors de l'absence de l'oxygène. Le processus mène à la production de la biomasse hétérotrophique et de l'azote gazeux par réduction des nitrates (dénitrification). Le ralentissement de la vitesse de croissance des bactéries hétérotrophes (qui ne sont pas toutes dénitrifiantes) est pris en compte dans le modèle par la réduction de la vitesse de croissance d'un facteur  $\eta_g$  ( $<1$ ). De l'azote ammoniacal est utilisé dans la synthèse cellulaire.
3. **Croissance aérobie de la biomasse autotrophe ( $X_{B,A}$ ) :** L'oxydation de l'ammoniaque en nitrates (nitrification) résulte de la production des microorganismes autotrophes (en faible quantité due au faible taux de conversion) et à la consommation de l'oxygène dissous. Comme pour la croissance des hétérotrophes, l'ammoniaque est aussi utilisée dans la synthèse bactérienne pour fournir l'azote nécessaire et est incorporée dans les nouvelles cellules. Le processus présente un effet net dans l'alcalinité (provenant de la conversion de l'ammoniaque en biomasse et pour l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate) et dans la demande totale en oxygène.
4. **Mortalité des biomasses hétérotrophe et autotrophe :** Le processus est modélisé selon les hypothèses du concept de mort-régénération. La mort des organismes hétérotrophes et autotrophes se produit de façon continue, indépendamment des conditions d'aération du milieu. Les cellules mortes sont transformées en *DCO* particulaire inerte  $X_I$  et en substrat lentement biodégradable  $X_S$ . L'azote organique contenu dans la masse cellulaire est restitué au milieu, suite à la mort des microorganismes et vient s'ajouter à la quantité déjà présente d'azote organique particulaire  $X_{ND}$ . Dans le processus, il n'y a pas de consommation de la *DCO* et les accepteurs d'électrons ne sont pas utilisés.
5. **Ammonification de l'azote organique soluble :** L'oxydation de l'azote organique soluble  $S_{ND}$  en azote ammoniacal est représenté par une cinétique d'ordre 1 par rapport à la biomasse hétérotrophe  $X_{B,H}$  et ne dépend pas des conditions d'aération du milieu.
6. **Hydrolyse de la matière organique :** Le substrat lentement biodégradable  $X_S$  piégé dans la boue activée est dégradé en produisant le substrat rapidement biodégradable  $S_S$  disponible aux microorganismes pour la croissance. La modélisation du processus d'hydrolyse est basée sur des cinétiques de surface ; ce processus est effectif en conditions d'aérobiose comme en anoxie. Un coefficient  $\eta_{NO,h}$  est toutefois introduit pour rendre compte de la baisse du taux d'hydrolyse sous des conditions d'anoxie. Le modèle cinétique est aussi d'ordre 1 par rapport à  $X_{B,H}$  pour les faibles quantités de substrat et sature lorsque cette quantité devient grande devant la concentration en biomasse présente dans le réacteur (ordre 0).
7. **Hydrolyse de l'azote organique :** Le taux de la solubilisation de l'azote organique particulaire est proportionnel au taux de solubilisation de la matière organique particulaire, dans le rapport des quantités de biomasse susceptibles de dégrader ces composés.

### 2.2.3.4. Les Paramètres du Modèle

Le tableau 2.11 présente les valeurs des paramètres cinétiques et stœchiométriques suggérées par le groupe de travail de l'*IWA* (Henze *et al.*, 1987). Ces valeurs sont données à titre indicatif et peuvent varier en fonction des conditions environnementales.

**Tableau 2.11.** Valeurs par défaut des paramètres stœchiométriques (indépendants de la température) et des paramètres cinétiques du modèle *ASMI* (d'après Henze *et al.*, 1987).

|                             | Paramètre  | Symbole      | Valeur par défaut            | Unité  |
|-----------------------------|--|--------------|------------------------------|--|
| Paramètres Stœchiométriques | Rendement cellulaire des autotrophes   | $Y_A$        | 0.24                         | g DCO cellulaire formé/g N oxydé                 |
|                             | Rendement cellulaire des hétérotrophes   | $Y_H$        | 0.67                         | g DCO cellulaire formé/g DCO oxydé               |
|                             | Fraction de la biomasse produisant de la matière particulaire inerte                 | $f_p$        | 0.08                         | Sans dimension                                   |
|                             | Teneur en azote de la biomasse   | $i_{XB}$     | 0.086                        | g N/g DCO dans la biomasse                       |
|                             | Teneur en azote de la fraction endogène  | $i_{XP}$     | 0.06                         | g N/g DCO dans la masse endogène                 |
| Paramètres Cinétiques       | Taux de croissance maximal des hétérotrophes   | $\mu_{Hmax}$ | 3.0 (10 °C)<br>6.0 (20 °C)   | 1/j  |
|                             | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour le substrat $S_S$                | $K_S$        | 20 (10 °C)<br>20 (20 °C)     | g DCO/m <sup>3</sup>                             |
|                             | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'oxygène                        | $K_{OH}$     | 0.2 (10 °C)<br>0.2 (20 °C)   | g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>                 |
|                             | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour les nitrates                     | $K_{NO}$     | 0.5 (10 °C)<br>0.5 (20 °C)   | g N-NO <sub>3</sub> / m <sup>3</sup>             |
|                             | Taux de décroissance des hétérotrophes   | $b_H$        | 0.20 (10 °C)<br>0.62 (20 °C) | 1/j  |
|                             | Facteur de correction pour la croissance des hétérotrophes en anoxie                 | $\eta_g$     | 0.8 (10 °C)<br>0.8 (20 °C)   | Sans dimension                                   |
|                             | Facteur de correction pour la vitesse d'hydrolyse en anoxie                          | $\eta_h$     | 0.4 (10 °C)<br>0.4 (20 °C)   | Sans dimension                                   |
|                             | Constante de vitesse d'hydrolyse en anoxie   | $k_h$        | 1.0 (10 °C)<br>3.0 (20 °C)   | g DCO lentement biodégradable/g DCO cellulaire.j |
|                             | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'hydrolyse de $X_S$             | $K_x$        | 0.01 (10 °C)<br>0.03 (20 °C) | g DCO lentement biodégradable/g DCO cellulaire   |
|                             | Taux de croissance maximal des autotrophes   | $\mu_{Amax}$ | 0.30 (10 °C)<br>0.80 (20 °C) | 1/j  |
|                             | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'ammoniaque                       | $K_{NH}$     | 1.0 (10 °C)<br>1.0 (20 °C)   | g N-NH <sub>4</sub> / m <sup>3</sup>             |
|                             | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'oxygène                          | $K_{OA}$     | 0.4 (10 °C)<br>0.4 (20 °C)   | g O <sub>2</sub> / m <sup>3</sup>                |
|                             | Constante de vitesse d'hydrolyse de $S_{nd}$ (=ammonification) par les hétérotrophes | $k_a$        | 0.08 (10 °C)<br>0.08 (20 °C) | m <sup>3</sup> /g DCO.j                          |
|                             | Taux de décroissance des autotrophes   | $b_a$        | 0.05 à 0.15 (20 °C)          | 1/j  |

La sélection des valeurs pour les coefficients cinétiques et stœchiométriques d'un modèle mathématique est la phase de calibration du modèle. Dans le cas des modèles des

boues activées, la calibration est réalisée à partir des expériences spécifiques et bien contrôlées dans des réacteurs de laboratoire ou de taille pilote dans des conditions opératoires définies.

### 2.2.4. Le Benchmark Simulation Model (BSMI)

Les installations d'épuration des eaux usées sont des systèmes de grande dimension, non linéaires et sujets à des variations importantes en flux et charge. Plusieurs stratégies de commande ont été proposées dans la littérature mais leur évaluation et comparaison restent une tâche difficile à réaliser. Cela est dû à plusieurs facteurs : la variabilité des eaux usées à traiter, la complexité des réactions biologiques et biochimiques mises en jeu, la variation des temps de réponse (le comportement hydrodynamique) et le manque de critères standards d'évaluation (Sotomayor *et al.*, 2002).

Alternativement, un modèle de référence comme le simulateur Benchmark rend possible l'évaluation de la performance des différentes stratégies de commande avancées dans le traitement des eaux usées à partir des simulations (Sotomayor *et al.*, 2001). L'utilisation du Benchmark pour, notamment, l'estimation de la performance du procédé, l'évaluation d'algorithmes ou de stratégies s'est développée dans la communauté scientifique. Le succès du Benchmark Simulation Model n1 (BSMI) de l'IWA/COST est attesté par plus de 100 publications scientifiques dans le domaine des eaux usées (Jeppsson et Pons, 2004 ; Rosen *et al.*, 2004).

Ce Benchmark a été développé par des chercheurs des groupes de travail du programme COST (*European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research*) 682 et 624 (de 1998 à 2004) qui ont regroupé leurs connaissances dans ces domaines. Il continue actuellement à être développé par des groupes de travail de l'IWA. Le Benchmark est un environnement de simulation qui définit une installation d'épuration, un modèle de simulation et l'ensemble des paramètres du modèle, les caractéristiques des eaux usées, les tests de protocoles et les critères d'évaluation (Copp, 2001).

Le BSMI est simple et combine les processus de nitrification avec pré-dénitrification, fréquemment appliqués dans la dégradation biologique de l'azote. La configuration standardisée de l'installation de traitement par boues activées utilisée dans le Benchmark est constituée d'un réacteur biologique et d'un décanteur secondaire (figure 2.18).

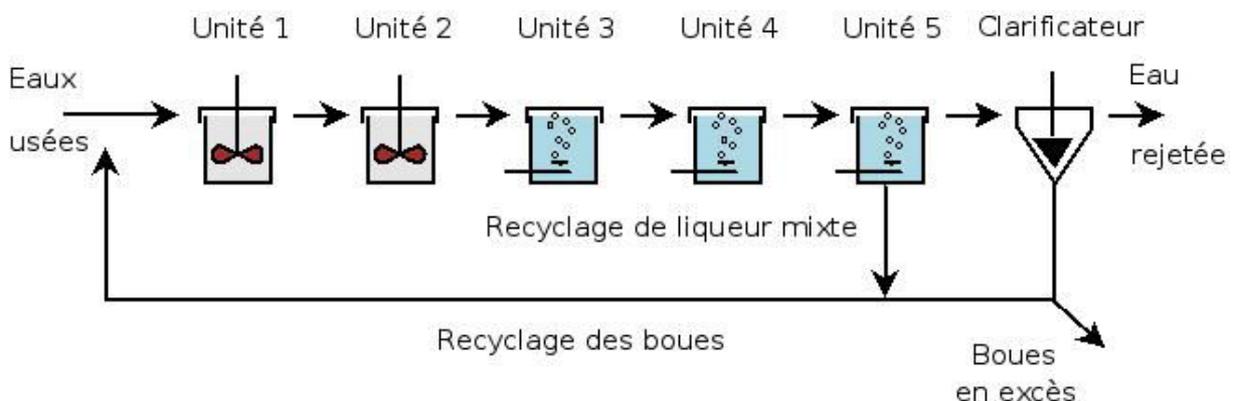


Figure 2.18. Représentation schématique de la configuration du BSMI (selon Copp, 2001).

Le réacteur biologique est composé de cinq compartiments parfaitement agités où les deux premiers sont maintenus en anoxie et les trois derniers en aérobie. Le Benchmark utilise

le modèle *ASMI* (Henze *et al.*, 1987) pour la prédiction des phénomènes biologiques dans les bassins d'aération. Le décanteur secondaire est représenté comme un système non réactif et unidimensionnel divisé en 10 couches horizontales, selon le modèle de vitesse de décantation exponentielle double proposé par Takács *et al.* (1991). Les bilans de matière sont appliqués entre chaque couche.

Un atout important du Benchmark, qui est d'ailleurs souvent utilisé indépendamment, réside dans les fichiers permettant de représenter les variations en fonction du temps des variables décrivant la composition de l'eau usée entrant dans le système ainsi que son débit. Trois fichiers (temps sec, temps pluvieux et orage), d'une durée de deux semaines, ont été bâtis à partir de diverses données, notamment anglo-saxonnes et ne sont donc pas spécifiques d'un site particulier. Compte tenu du fait que l'installation représentée dans *BSMI* se limite à l'étage biologique, ces fichiers décrivent en fait une eau usée après décantation primaire. Les détails de la construction de ces fichiers sont décrits dans un rapport (Vanhooren et Nguyen, 1996). Les auteurs font référence à des données provenant de Grande-Bretagne et de Malte (Butler *et al.*, 1995) mais qui ne semblent pas avoir fait appel à des techniques de fractionnement.

Le Benchmark n'est pas lié à une plateforme spécifique de simulation ; il peut être implémenté par programmation directe dans un langage courant (C++ ou Fortran) où dans les logiciels de simulation commerciaux disponibles. Le *BSMI* est un outil utile pour l'évaluation objective des stratégies de commande pour les systèmes de traitement par boues activées (Yong *et al.*, 2006).

## 2.3 CARACTERISATION DES EAUX USEES EN VARIABLES DU MODELE ASMI

Les modèles mathématiques développés depuis 20 ans nécessitent une étape de caractérisation des eaux usées pour la parfaite description des processus microbiologiques mis en jeu dans les bioprocédés d'épuration. Afin de caractériser les effluents dans les différentes fractions de la matière organique carbonée et azotée, plusieurs méthodes pour les scinder sont utilisées. Bien que ces méthodes soient bien connues, jusqu'à l'heure actuelle aucune n'est reconnue comme normalisée. La variabilité observée dans les résultats de fractionnement peut être expliquée par les différences entre chaque méthode proposée pour cette caractérisation des eaux usées. Cependant, des études sont en cours pour comparer ou mettre au point des protocoles de fractionnement.

Nous présenterons ensuite les aspects fondamentaux et les particularités attachées à chacune des méthodes appliquées pour le fractionnement des eaux usées.

### 2.3.1 Généralités concernant le Fractionnement de la Matière Organique

Hormis la détermination de la fraction soluble inerte ( $S_I$ ) et éventuellement de la fraction rapidement biodégradable ( $S_S$ ), celles des autres fractions ( $X_S$  et  $X_I$ ) sont mesurées, mais les techniques sont complexes. Les méthodes consistent en général en des tests de dégradation biologique en réacteurs parfois associés à certaines techniques complémentaires comme une séparation (filtration sur membrane). L'eau usée à caractériser est maintenue en conditions d'aérobies, d'anoxie ou d'anaérobies selon le protocole mis en œuvre. La boue activée est ajoutée au système, et elle est utilisée en plus faible concentration ou bien à une concentration semblable à celle des réacteurs biologiques dans les *STEP*.

On considère généralement que la biomasse autotrophe est négligeable dans l'eau usée, c'est-à-dire que  $X_{B,A}$  est nul à l'entrée de la *STEP*. On considère que la fraction des produits particuliers de la lyse bactérienne ( $X_P$ ) est nulle dans l'eau usée d'entrée car ce terme représente les substances formées dans les boues. Enfin, nous pouvons déterminer expérimentalement dans les eaux usées les fractions suivantes de la *DCO* : la fraction rapidement biodégradable ( $S_S$ ), la fraction inerte soluble ( $S_I$ ), la fraction lentement biodégradable ( $X_S$ ), la fraction inerte particulaire ( $X_S$ ) et la biomasse active hétérotrophe ( $X_{B,H}$ ).

Au cours des dernières années, plusieurs protocoles ont été utilisés et selon le concept qu'elles utilisent, nous pouvons les regrouper dans les catégories suivantes de méthode de fractionnement :

- Fractionnement physico-chimique ;
- Suivi d'un pilote en régime permanent ;
- Méthodes respirométriques ;
- Test de biodégradabilité en réacteur fermé.

### 2.3.2 Les méthodes de fractionnement physico-chimique

Les variables du modèle *ASMI* sont séparées en fonction de leurs propriétés cinétiques. Cependant elles sont aussi distinguées par rapport à la solubilité, soit sous forme soluble ( $S$ ) soit sous forme particulaire ( $X$ ). Ainsi, la caractérisation de ces fractions a été proposée selon les différences de taille. Pour cela, deux types de techniques ont été développées : la filtration de l'eau usée sur membrane (nature physique) et la séparation par moyen d'une coagulation-floculation (nature physico-chimique).

#### 2.3.2.1 Principe de la méthode

Les techniques physico-chimiques ont été proposées pour la séparation de la fraction soluble totale ( $S_S$  et  $S_I$ ) dans les eaux usées. Ceci pré-suppose que ces fractions sont différenciables grâce à des propriétés physiques. Mais la distinction entre  $S_S$  et  $X_S$  dans le modèle *ASMI* est définie sur le critère de vitesse de biodégradation et cela ne signifie pas qu'il s'y est un lien avec la taille des particules.

Le concept de fraction « soluble » diffère dans la littérature selon le type de séparation de phase utilisée. La solubilité peut être estimée par la granulométrie, où la fraction est inférieure à un seuil de coupure, exprimé par le diamètre (en  $\mu\text{m}$  ou  $\text{nm}$ ) ou par la masse moléculaire apparente (en daltons). Dans le cas d'application de la coagulation-floculation (réactif chimique), on considère qu'il s'agit de la fraction qui n'est ni décantable ni coagulable, c'est-à-dire la fraction soluble qui sera séparée de la fraction floculée par filtration.

#### 2.3.2.2 Caractérisation granulométrique

Levine *et al.* (1985) s'accordent sur les seuils de coupure pour classer la taille des particules et proposent une unification avec leurs propriétés physiques pour délimiter les fractions dans la caractérisation d'une eau usée (tableau 2.12).

**Tableau 2.12.** Délimitation des fractions physico-chimiques d'une eau usée (d'après Levine et al., 1985).

| Classification | Seuil de coupure                                | Etat physique |
|----------------|---|---------------|
| Soluble        | < 0.1 $\mu\text{m}$                             | ----          |
| Colloïdale     | Entre 0.1 $\mu\text{m}$ et 10-100 $\mu\text{m}$ | Coagulable    |
| Particulaire   | > 100 $\mu\text{m}$                             | Décantable    |

Il existe des divergences pour classifier les macromolécules du point de vue physico-chimique (soluble, décantable, coagulable) tout en gardant une perspective de biodégradation physiologique (Hu *et al.*, 2002). On observe cependant un consensus dans la littérature pour fixer un seuil de coupure de la fraction biodégradable soluble autour de 0.1  $\mu\text{m}$  (Hu *et al.*, 2002 ; Roeleveld et Kruit 1998; Xu et Hultman ; 1996). La séparation physique de cette fraction repose sur l'hypothèse qu'elle est soluble et composée de petites molécules de faible masse moléculaire. Stricker (2000) a proposé un recouplement (tableau 2.1.3) des variables du modèle *ASMI* d'une part, et du fractionnement physique de l'eau usée d'autre part, selon les résultats obtenus par Henze *et al.* (1993), Levine *et al.* (1985) et Wanner (1994). Cela permet de réaliser une caractérisation physico-chimique des variables du modèle *ASMI*.

**Tableau 2.13.** Nature chimique des variables d'entrée (hors biomasse) du modèle *ASMI* extrait de Stricker (d'après Henze *et al.*, 1993 ; Levine *et al.*, 1985 ; Wanner, 1994).

| Variable       | Granulométrie              | Propriétés physico-chimiques | Composition   |
|----------------|----------------------------|------------------------------|---|
| $S_S$          | 0.1 à 1 nm                 | Non coagulable               | Acides gras volatils (acétate et dérivés)<br>Alcools simples (méthanol, éthanol)<br>Monosaccharides (glucose, fructose, xylose...)<br>Acides aminés<br>Peptones |
| $X_S$ ou $S_S$ | 1 à 100 nm                 |                              | Protéines<br>Polysaccharides  |
| $X_S$          | 100 nm à 100 $\mu\text{m}$ |                              | Lipides<br>Débris cellulaires et organique<br><i>ADN</i>  |
| $S_I$          | 0.1 nm à 10 nm             | Non coagulable               | Acides humiques et fulviques  |

Henze *et al.* (1993) ont proposé une modification dans le modèle *ASMI* pour introduire la notion de trois substrats biodégradables ; ainsi, les variables sont « directement métabolisée », « rapidement biodégradable » et « lentement biodégradable » (tableau 2.14). Le principal avantage de cette modification est une meilleure adéquation à la réalité car la fraction inférieure à 100 nm contient des macromolécules qui ne sont pas toutes rapidement biodégradables (protéines et polysaccharides par exemple).

**Tableau 2.14.** Propriétés des fractions biodégradables d'un échantillon d'eau usée brute (Henze et al., 1993).

| Fraction                  | Vitesse de dénitrification à 20 °C (mgN.gMVS <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | Granulométrie | Propriétés physico-chimiques                          | Composition (par ordre décroissant)                               |
|---------------------------|---|---------------|---|---|
| Directement métabolisable | 10 à 20   | < 1 nm        | Non précipitable                                      | Acide acétique principalement, quelques acides aminés et glucides |
| Rapidement dégradable     | 2 à 4   | 1 nm à 1.2 µm | Précipitable à forte dose de coagulation              | Acides aminés, lipides, glucides simples                          |
| Lentement dégradable      | 0.2 à .5  | > 1.2 µm      | Précipitable à dose normale de coagulant + décantable | Protéines, lipides, polysaccharides                               |

L'utilisation du seuil de coupure de 0.1 µm pour la détermination expérimentale de  $S_S$  pose certains problèmes techniques puisqu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs étapes de séparation afin d'éviter le colmatage de la membrane lors de la filtration.

### 2.3.2.3 Techniques de séparation de phase

#### Filtration

Malgré la détermination précise de la valeur de  $S_S$  à partir de la filtration d'un seuil de coupure de 0.1 µm, cette technique n'est pas applicable hors laboratoire. Lesouëf *et al.* (1992) ont résolu en partie ce problème de mise en œuvre en utilisant des seuils de coupure de 7 à 8 µm pour déterminer la fraction soluble biodégradable. Mais, cet intervalle semble surestimer la valeur  $S_S$  car le seuil de coupure est très élevé. Comme technique alternative, Stricker a proposé deux seuils de coupure (1.20 et 0.45 µm) pour diminuer les sources d'erreurs dans l'évaluation de  $S_S$ .

La filtration à 0.45 µm est simple d'exécution mais la porosité à 0.45 µm utilisée en pratique semble être trop élevée pour la séparation de la fraction soluble, inférieure à 0.10 µm. Cela peut provoquer à nouveau une surestimation de la valeur de la fraction rapidement biodégradable.

#### Coagulation-floculation suivie d'une séparation de phase

Le but principal de la coagulation-floculation est d'agglomérer les petites particules pour obtenir des particules de taille plus importante, de façon à faciliter leur élimination plus efficacement par voie physique (décantation, filtration, centrifugation). Les agents coagulants utilisés le plus souvent sont le FeCl<sub>3</sub>, le Zn(OH)<sub>2</sub> et le ZnSO<sub>4</sub>.

Tant la fraction soluble dégradable que la fraction soluble inerte peuvent être déterminées par la coagulation-floculation suivie d'une filtration ou d'une centrifugation (Hu et al., 2002 ; Mamais et al., 1998 ; Wentzel et al., 1997 ; Zu et al., 2000). Le tableau 2.15 propose un bref récapitulatif des différentes techniques de coagulation-filtration employées dans la caractérisation de la fraction soluble.

**Tableau 2.15.** Comparaison des résultats en utilisant la coagulation-filtration ou une méthode respirométrique.

| Références                   | Méthode de coagulation-filtration  | Autre méthode utilisée  | Comparaison DCO (coagulation-floculation)/DCO (respirométrie+filtration)   |
|------------------------------|--|---|--|
| Mamais <i>et al.</i> (1993)  | $S_S$<br>ZnSO <sub>4</sub> pH = 10.5 +<br>filtration sur 0.45<br>$\mu\text{m}$   | Réacteur continu<br>avec arrêt de<br>l'alimentation après<br>12 h (Ekama et al.,<br>1986)               | Coefficient de corrélation<br>entre les 2 méthodes =<br>0.93 $S_{S\text{coagfloc}} = 1.025$<br>$S_{S\text{bio}}$ |
| Wentzel <i>et al.</i> (1999) | $S_I$<br>Fin test batch<br>Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .15H <sub>2</sub> O (50<br>g.L <sup>-1</sup> ) + filtration | Filtration sur 1.2<br>$\mu\text{m}$ + (Ekama et al.,<br>1986)   | Peu de différences entre<br>les deux méthodes  |
| Naidoo <i>et al.</i> (1998)  | FeCl <sub>3</sub> (A50 mg.L <sup>-1</sup> )<br>+ Décantation (30')<br>+ centrifugation                                   | Test batch mesure<br>de la vitesse de<br>consommation de<br>nitrates + filtration<br>0.45 $\mu\text{m}$ | + 13 à 25 % pour la<br>méthode respirométrique.  |

La méthode de coagulation-filtration semble conduire à des valeurs de  $S_S$  proches de celles obtenues par une méthode biologique, mais on ne précise pas bien sur quelle base repose cette identité de résultats.

### 2.3.3 Suivi d'un pilote permanent pour la détermination des fractions inertes

La détermination biologique de la DCO inerte soluble ( $S_I$ ) et particulaire ( $X_I$ ) a été effectuée par des méthodes centrées sur le suivi d'un pilote en régime permanent (Ekama *et al.*, 1986 ; Henze *et al.*, 1986).

La caractérisation de la fraction inerte soluble  $S_I$  est basée sur l'hypothèse que dans un régime permanent la concentration de  $S_I$  est constante dans le système et sa détermination est plus facilement accessible dans l'effluent (eau prélevée à la sortie du pilote). Deux types de méthodes ont été proposés selon cette hypothèse.

#### Association de $S_I$ avec la DCO<sub>F0.45</sub>

Dans cette méthode, Ekama *et al.* (1986) ont proposé de maintenir un pilote sous régime permanent avec l'eau usée à étudier et d'analyser des échantillons prélevés à la sortie du système. L'effluent est filtré ensuite sur membrane de porosité 0.45  $\mu\text{m}$ . La valeur de la DCO obtenue pour l'échantillon est considérée comme équivalente à la fraction  $S_I$ . Rappelons

que la *DCO* filtrée en sortie peut comprendre, en plus de  $S_I$ , une petite partie de  $S_S$  non dégradée et éventuellement de la *DCO* inerte particulière issue du métabolisme de la boue.

Il est nécessaire donc de bien évaluer l'importance exacte des valeurs des fractions  $S_S$  et  $S_P$  par rapport à  $S_I$ .

#### Mesure de la *DCO* filtrée résiduelle

La méthode proposée par Henze *et al.* (1986) recommande d'aérer un échantillon de boue d'un pilote en régime permanent dans un réacteur fermé et de mesurer régulièrement la *DCO* filtrée jusqu'à ce qu'elle reste constante. Cette valeur de la  $DCO_F$  correspond à la fraction  $S_I$ . Cette méthode permet la complète élimination de toute fraction résiduelle de  $S_S$  mais la question concernant la production de  $S_P$  reste encore non élucidée.

La détermination biologique de  $X_I$  a été proposée par Henze *et al.* (1986) à partir de la mesure de la production de la boue (PB) dans un pilote à différents âges de boues (A), et après calage de la courbe simulée  $PB = f(A)$  en ajustant la valeur de  $X_I$  à l'aide du modèle *ASMI*. Une autre méthode développée par Ekama *et al.* (1986) propose le calage de la concentration en boue simulée sur celle mesurée sur un pilote en régime permanent avec un âge de boues supérieur à 5 jours, en ajustant  $X_I$ . L'utilisation de la modélisation nécessite la détermination préalable de paramètres de calage ( $Y_H$ ,  $b_h$  et  $f_p$ ) ou l'application des valeurs par défaut, ce qui introduit une source supplémentaire d'incertitude.

L'inconvénient principal des méthodes proposées est la nécessité de la mise en place lourde de pilotes en régime permanent en conditions opératoires bien contrôlées.

#### 2.3.4. Respirométrie

La respirométrie est basée sur la mesure de la consommation dynamique d'accepteurs d'électrons (oxygène et nitrate), dans des conditions contrôlées, de la biomasse hétérotrophe en contact avec l'eau usée à caractériser. Il s'agit de réaliser des mesures régulières de la vitesse de consommation d'oxygène ou de nitrates sur un mélange d'eau usée et de la biomasse pendant un suivi de quelques heures.

Cette méthode nécessite un équipement automatisé pour contrôler et réguler les conditions expérimentales (température, oxygénation, agitation, etc). Il existe plusieurs types de respiromètres qui comportent un réacteur équipé avec des sondes à oxygène reliées à un dispositif d'acquisition de données.

La respirométrie a été employée pour contrôler et gérer efficacement une station d'épuration à boues activées par voie des capteurs utilisés en ligne (Petersack et Smith, 1975), pour la détection des déversements accidentels d'origine industrielle (Pagga et Günther, 1981) et pour la détection d'une toxicité en amont du traitement (Arthur et Doug, 1993 ; Weiss *et al.*, 1998). La respirométrie a contribué à la compréhension des réactions biologiques de dégradation des eaux usées et à la mise au point des bases conceptuelles cinétiques et stoechiométriques du modèle *ASMI*. Cette méthode a été employée pour le fractionnement de la pollution rapidement et lentement biodégradable (en variables *ASMI* ou en variables modifiées) des eaux usées urbaines (Brower *et al.*, 1998 ; Ekama *et al.*, 1986 ; Insel *et al.*, 2003 ; Lagarde *et al.*, 2006 ; Okutman *et al.*, 2001 ; Orhon *et al.*, 1997 ; Souffrank and Gryer, 1991 ; Spanjers and Vanrolleghem, 1995 ; Spérandio *et al.*, 2001 ; Spérandio et Paul, 2000 ; Xu et Hasselblad, 1996 ; Xu et Hultman, 1996). La respirométrie a été aussi utilisée pour les études du fractionnement et de biodégradabilité des eaux usées industrielles (Andreottola *et al.*, 2005 ; Arslan et Ayberk, 2003 ; Baban *et al.*, 2004 ; Boursier *et al.*, 2005 ; Orhon *et al.*,

1995 ; Orhon et al., 1999a ; Sözen et al., 1998 ; Ubay Çokgor *et al.*, 1998). Les tests de respirométrie ont été utilisés aussi pour la détermination des paramètres cinétiques et stoechiométriques du modèle ASM1 (Okutman *et al.*, 2001 ; Orhon *et al.*, 1999 ; Sözen *et al.*, 1998 ).

Le respirogramme obtenu permet d'exploiter la valeur des fractions  $S_S$ ,  $X_S$  ou  $X_{B,H}$  et certains paramètres du modèle *ASM1*, soit par calcul direct soit par calage du modèle. Le concept de mort-régénération est généralement remplacé par celui plus simple de respiration endogène. La respirométrie est proposée selon deux principes, en **aérobiose** et en **anoxie**.

### 2.3.4.1. Respirométrie en aérobie

#### Principe de la technique

Cette technique consiste à mesurer le taux de consommation d'oxygène  $-r_{O_2}$  – dérivée de la mesure de la concentration en oxygène dissous. La vitesse de consommation d'oxygène par la biomasse peut être déterminée à partir :

- de bilan des flux, en mesurant en contenu l'oxygène à l'entrée et la sortie d'un réacteur biologique alimenté mais non aéré ;
- de la mesure de la respiration dans un réacteur aéré séquentiellement, ce qui permet l'acquisition d'une respiration à un pas de temps minimum compris 3,5 min et 7 à 10 min.

La respiration totale est la somme de l'activité des microorganismes autotrophes et des hétérotrophes. Cependant, seule l'activité du métabolisme des hétérotrophes doit être prise en compte pour le fractionnement.

#### 1. Méthode de référence en pilote

Cette méthode a été développée par Ekama et al (1986) et elle a été proposée pour la détermination de la fraction de la matière organique rapidement biodégradable –  $S_S$ . La respiration de la biomasse d'un réacteur biologique a été mesurée dans un pilote aéré en continu mais alimenté séquentiellement par l'eau usée à caractériser (périodes de 12 heures). Pendant l'alimentation, le taux de consommation d'oxygène est la somme des trois composantes. Lors de l'arrêt de l'alimentation, l'apport de  $S_S$  est interrompu et l'on observe une diminution instantanée de la respiration vers la valeur résultante de la somme des processus d'hydrolyse et de respiration endogène.

Le test de respirométrie en pilote est considéré comme une référence pour la détermination de  $S_S$  (Ekama et al, 1986 ; Mamais et al., 1993 ; Wentzel et al., 1999). Leur principal avantage est la parfaite définition de  $S_S$ , mais elle présente une mise en œuvre lourde avec l'obtention d'un pilote stable acclimaté à l'eau à étudier, et dépend éventuellement de la détermination au préalable du rendement cellulaire des hétérotrophes -  $Y_H$ .

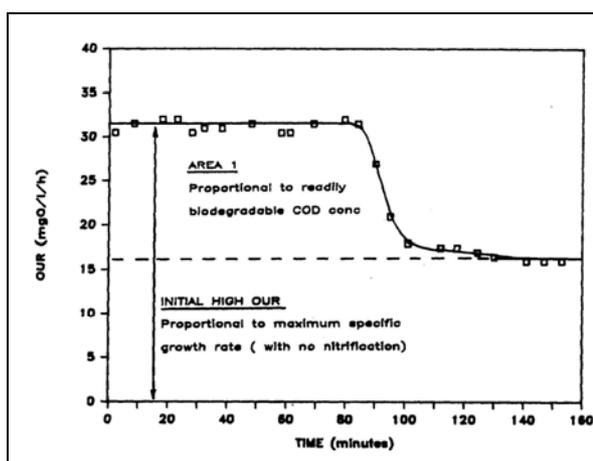
#### 2. Méthodes en réacteur fermé

Différentes méthodes ont été proposées pour la détermination de  $S_S$ ,  $X_S$  et  $X_{B,H}$  en réacteur fermé à partir du suivi de la respiration de la biomasse hétérotrophe d'un mélange de boue et d'affluent. Ces méthodes sont beaucoup plus rapides et de mise en œuvre moins

lourde par rapport à méthode en pilote. Néanmoins l'interprétation du respirogramme et la mise en œuvre sont délicates et demandent un appareillage assez sophistiquée et un personnel expérimenté.

Ces méthodes sont classifiées selon le mode d'extraction des fractions de la *DCO* de l'affluent à partir du respirogramme. La première catégorie permet le calcul manuel direct des fractions moyennant quelques hypothèses. La seconde utilise la modélisation et extrait la ou les fractions (ainsi que certains paramètres de la biomasse) par calage sur le respirogramme du modèle *ASM1*, dans lequel le concept de mort-régénération a été remplacé par celui de respiration endogène.

La détermination de la *DCO* rapidement biodégradable par calcul manuel a été proposée par Ekama *et al.* (1986). Dans cette méthode, un volume d'eaux usées de concentration en *DCO* totale connue est mélangé à un volume de biomasse de concentration en *MVS* connue dans un réacteur batch sans échange avec l'atmosphère et agité. Après le mélange, le taux de consommation d'oxygène est mesuré toutes les 5 ou 10 minutes pendant 4 à 5 heures. La vitesse de consommation en oxygène reste constante en début de test pendant 1 à 3 heures. Cette phase est due à la dégradation de la fraction rapidement biodégradable qui se fait à un taux maximum. Après cela le taux de consommation en oxygène diminue rapidement pour se stabiliser à un second plateau qui caractérise l'hydrolyse de la matière organique particulaire (figure 2.19). Les auteurs ont comparés les résultats obtenus par cette méthode en réacteurs et celle en pilote et ont trouvé une bonne adéquation : un rapport de 97 à 115% sur 7 essais avec une valeur moyenne de 103%.



**Figure 2.19.** Respirogramme obtenu lors d'un test dans un réacteur aérobie pour la mesure de matière organique rapidement biodégradable (d'après Ekama *et al.*, 1986).

Xu et Hasselblad (1996) ont proposé une méthode plus simple à mettre en place pour déterminer la fraction de la *DCO* rapidement biodégradable. Dans ce test, les auteurs proposent de mélanger de la biomasse à de l'eau usée dans une bouteille à *DBO* et de mesurer la concentration de oxygène dissous toutes les 15 secondes. La biomasse doit être aérée au préalable de façon à ce que le taux de consommation en oxygène de la boue soit constant. Une courbe d'étalonnage est obtenue en remplaçant l'eau usée par des concentrations d'acétate (de *DCO* connue). La *DCO* rapidement biodégradable est obtenue en reportant sur la courbe de calibration la quantité d'oxygène consommé lors de l'expérience en réacteur avec l'eau usée. Spérandio et Paul (2000) ont décrit une méthode respirométrique automatique pour estimer les fractions de la *DCO* rapidement et lentement biodégradables ainsi que la biomasse hétérotrophique dans les eaux usées. Cette méthode est basée sur la combinaison de deux expériences cinétiques simples avec différents rapports de la concentration en substrat à la concentration en biomasse –  $S_0/X_0$  – pour déterminer le rapport optimal de  $S_0/X_0$  à partir d'une modélisation mathématique. Ces auteurs ont utilisé des variables modifiées par rapport à

celles du modèle *ASMI*. Ils ont déterminé la biomasse hétérotrophique et deux fractions de la *DCO* ont été considérées : la fraction rapidement biodégradable et la fraction lentement biodégradable ou hydrolysable de la *DCO*. La fraction hydrolysable a été scindée en deux : 1) la fraction hydrolysable adsorbée ( $X_{S,AD}$ ) et 2) la fraction hydrolysable « libre » ( $X_S$ ). L'adsorption de la matière hydrolysable a été décrite par l'expression proposée par Dold *et al.* (1980), basée sur l'hypothèse qu'une fraction maximale de substrat peut être stockée dans la masse active d'organisme.

Les paramètres cinétiques et les fractions de la *DCO* initiales ont été identifiés simultanément. La procédure a été premièrement testée en utilisant seulement une expérience cinétique ( $S_0/X_0$  élevé). Dans un second temps, elle a été appliquée simultanément aux deux respirogrammes, le premier obtenu avec un rapport  $S_0/X_0$  élevé et le second avec un rapport faible, les deux avec le même échantillon des eaux usées. Dans la deuxième approche, le modèle a été résolu et ajusté pour les deux respirogrammes avec la même concentration des fractions de la *DCO* (en tenant compte de la dilution initiale différente) mais en donnant deux différents ensembles de paramètres cinétiques. Ils ont vérifié l'identifiabilité structurelle des paramètres cinétiques avant l'utilisation du modèle sur la procédure de l'ajustement. La conclusion finale sur le fractionnement des échantillons des eaux usées analysés est que les fractions rapidement biodégradables et lentement biodégradables représentaient respectivement de 8.5 % et 48 % de la *DCO* totale. La concentration de la biomasse hétérotrophique était élevée dans l'échantillon d'eau usée analysé (23 % de la *DCO* totale).

Dans une autre étude, Spérandio *et al.* (2001) ont utilisé la méthode ci-dessus pour fractionner et caractériser des effluents urbains des plusieurs installations de traitement. La discussion a été menée particulièrement sur la source de variabilité dans les caractéristiques des eaux résiduaires urbaines (*ERU*). Ils ont analysé les variations dans la concentration de la fraction  $S_S$  selon la façon de stocker les échantillons (en aérobiose ou anaérobiose). La comparaison du fractionnement de la *DCO* et de la *DCO* soluble est aussi présentée. La méthode respirométrique employée est capable de déterminer trois fractions de la *DCO* : rapidement biodégradable (*RBCOD*), lentement biodégradable (*SBCOD*) et la biomasse hétérotrophique (*XHCOD*). Les expériences du fractionnement ont été réalisées sur des échantillons moyens prélevés pendant 24 heures et sur des échantillons ponctuels. Les auteurs ne font pas référence du moment de prélèvement des échantillons. Dans les eaux usées brutes analysées, la *DCO* totale a varié de 484 à 962 mg.L<sup>-1</sup> et contient de 31 à 60 % de composants solubles. Les valeurs pour le *SBCOD* ont été obtenues dans la gamme de 35 à 75 % et le *XHCOD* de 2 à 16 %. Ces valeurs sont dans la gamme de celles trouvées en utilisant la respirométrie (Ekama *et al.*, 1986 ; Henze, 1992). La somme de ces trois fractions a varié de 49 à 76 % de la *DCO* et une importante fraction de la *DCO* (de 24 à 51%) des eaux usées brutes n'est pas quantifiée dans l'expérience. La fraction restante contient tous les composants inertes et aussi la fraction des composants très lentement biodégradables qui sont difficiles à mesurer en utilisant des expériences batch de courte durée. Pour les différentes eaux usées analysées, la fraction lentement biodégradable a varié de 35 à 575 mg.L<sup>-1</sup>, le *XHCOD* de 2 à 16 % et la fraction rapidement biodégradable de 1 à 16 % de la *DCO* totale.

#### 2.3.4.2. Respirométrie en anoxie

La respirométrie en anoxie consiste de mesurer la taux de consommation de nitrates et nitrites (de l'anglais *Nitrate Uptake Rate – NUR*) par les bactéries hétérotrophes d'un mélange de la biomasse et de l'eau usée en anoxie dans un réacteur fermé. Cette méthode peut permettre, selon les conditions expérimentales, la détermination de  $S_S$ , éventuellement  $X_S$  et certains paramètres stoechiométriques et cinétiques (Sözen *et al.*, 1998 ; Ubay Çokgör *et al.*,

1998). L'exploitation du respirogramme est faite manuellement ou par calage d'un modèle dérivée du modèle *ASMI*.

Cette méthode par rapport à celle en aérobiose présente l'avantage que la respiration de la biomasse hétérotrophe constitue le seul terme du bilan sur  $S_{NO}$ . Son principal inconvénient est qu'elle demande des prélèvements nombreux suivis d'un effort analytique important, car les sondes à  $NO_x$  ne sont pas complètement fiables. Il faut également pouvoir maintenir des conditions de stricte anoxie pendant la durée de l'essai. Le choix du rapport substrat/biomasse se pose de la même façon qu'en aérobiose.

#### 2.3.4.3. Conclusion

Les méthodes respirométriques sont les plus développés et considérées comme les mieux adaptées à la détermination des fractions du modèle, car les fractions de la matière organique du modèle ont été définies à partir de tests respirométriques. Pourtant, elles nécessitent un équipement complexe et coûteux (pour les méthodes en aérobiose) et l'exploitation des résultats demande l'interprétation des respirogrammes obtenus pour personnel expérimenté. Malgré tout, la respirométrie a l'avantage d'être rapide (quelques heures) et de ne nécessiter que peu d'analyses chimiques.

#### 2.3.5. Test de Biodégradabilité en Réacteur Fermé

Des méthodes ont été proposées pour la détermination biologique de la fraction biodégradable totale ou les fractions inertes dans des systèmes réactionnels fermés. L'échantillon d'eau usée brute est maintenu sous aération continue dans un réacteur (avec ou sans apport de la biomasse). On suit la dégradation de la matière organique au cours du temps. Les méthodes développées effectuent des mesures des concentrations de la *DBO* (Roeleveld et Kruit, 1998), de la *DCO* (Stricker, 2000) et du rapport *COT/COD* (Servais *et al.*, 1995). Il s'agit de tests simples à mettre en œuvre, et ils ont été développés dans le but de normaliser les identifications des différents composants d'une eau usée (Duchène et Derlet, 1994).

##### 2.3.5.1. Détermination de la fraction biodégradable

La détermination de la fraction biodégradable ( $S_S + X_S$ ) à partir des tests de biodégradabilité en réacteur fermé a été proposée par l'association néerlandaise STOWA (Roeleveld et Kruit, 1998). Dans cette méthode la *DBO* ultime est utilisée pour calculer les compartiments biodégradables. Le principe de la méthode est basé sur le fait que la *DBO* ultime est inférieure à la quantité d'oxygène pour dégrader complètement ( $S_S + X_S$ ), car une partie de la matière organique se retrouve finalement sous forme inerte  $X_P$ .

La matière biodégradable est cependant liée avec la *DBO* ultime ( $DBO_U$ ) par la relation suivante :

$$(S_S + X_S) = I - Y_H(1 - f_p)/(1 - Y_H) \cdot DBO_U$$

où  $Y_H$  est le rendement cellulaire des hétérotrophes (gDCO cellulaire formé/gDCO oxydé),  $f_p$  représente la fraction de la biomasse produisant de la matière organique particulière inerte (sans dimension) et  $DBO_U$  est la valeur de la *DBO* calculée à la fin de la dégradation de la matière biodégradable (mgDBO.L<sup>-1</sup>).

La *DBO* ultime est calculée par extrapolation de l'évolution de la *DBO* d'eau usée dans un réacteur fermé durant une dizaine de jours, ou même à partir de la *DBO*<sub>5</sub>.

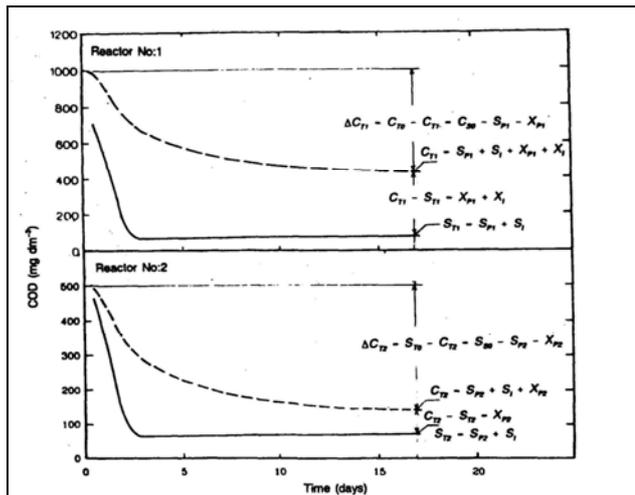
La méthode présente l'avantage d'être simple et de reposer entièrement sur des procédés biologiques. Néanmoins l'analyse de la *DBO* est peu fiable, et sa conversion en *DCO* nécessite déterminer les valeurs des paramètres  $Y_H$  et  $f_P$  de la biomasse de l'eau usée qui se développe au cours du test.

### 2.3.5.2. Détermination de la fraction réfractaire

Dans cette méthode, on considère qu'à la fin de la manipulation seule reste la matière organique réfractaire, soluble et particulaire dans le réacteur fermé. Lesouef et al. (1992) ont proposé une technique de fractionnement en utilisant deux réacteurs fermés aérés en parallèle, l'un contenant de l'eau usée brute et l'autre de l'eau filtrée, durant 10 jours. Le seuil de coupure utilisé a été 7-8  $\mu\text{m}$  (filtres en fibre de verre). Des mesures de la *DCO* totale et de la *DCO* filtrée à 7-8  $\mu\text{m}$  sont effectuées au début et à la fin du test. La valeur mesurée de la *DCO* filtrée à la fin du test est considérée comme égale à la fraction inerte soluble ( $S_I$ ). Cet aspect de la méthode ressemble à celle proposée par l'*IWA* (Henze *et al.*, 1986). Cependant on part ici d'eau usée et non de la boue. En conséquence la durée du test est beaucoup plus longue pour obtenir la dégradation totale du substrat initial mais en revanche cette méthode permet encore de déterminer la fraction inerte particulaire ( $X_I$ ). Le but du réacteur « eau filtrée » est de calculer le rapport entre la *DCO* particulaire formée (inerte et la biomasse) et la *DCO* dégradée. Ce rapport est ensuite appliqué à la *DCO* particulaire finale du réacteur « eau brute », afin de pouvoir différencier  $X_I$  de l'échantillon à caractériser de la *DCO* particulaire produite au cours de l'essai. Cette méthode présente l'inconvénient de l'utilisation d'un seuil de coupure trop élevé pour permettre de séparer de  $S_I$  et  $X_I$ , si l'on prend en compte l'hypothèse selon laquelle  $X_I$  se trouve dans la fraction supérieure à 7-8  $\mu\text{m}$ . Cependant la technique ne permet pas la séparation entre les fractions biodégradables particulaire ( $X_S$ ) et soluble ( $S_S$ ).

Une autre méthode est proposée par Orhon *et al.* (1994), et ressemble au test développé par Lesouef *et al.* (1992), sauf pour l'ensemencement initial à l'aide d'une quantité de boue minime. Le test est maintenu jusqu'à la biomasse soit minéralisée et des hypothèses initiales supplémentaires permettent de calculer  $S_P$  et  $X_P$  formés. Un outil de simulation mathématique a été proposée pour le calcul de ces fractions et il utilise les valeurs par défaut de  $Y$  (rendement cellulaire de la biomasse) et  $f_P$  conjointement avec des conditions initiales de la *DCO* totale et soluble dans les deux réacteurs. Les résultats obtenus sont présentés dans les graphiques de la figure 2.20.

Duchène et Derlet (1994) ont également réalisé des essais en aérant de l'eau brute dans un réacteur fermé pendant trois semaines afin de déterminer uniquement  $S_I$  et ont comparé les valeurs obtenues avec les valeurs de la *DCO* filtrée de sortie de la station.



*Figure 2.20. Résultat de la simulation pour estimer  $X_I$  selon la méthode de deux réacteurs fermés en parallèleensemencés avec l'eau usée brute et filtrée (selon Orhon et al., 1994).*

#### 2.3.5.3. Détermination des fractions biodégradable et réfractaire

Stricker (2000) a mis au point un protocole de fractionnement basé sur celui développé par Lesouef et al. (1992). Dans ce protocole, on peut déterminer en une seule expérience les quatre compartiments suivants de la  $DCO$  totale :  $S_I$ ,  $X_I$ ,  $S_S$  et  $X_S$ .

Cette expérience consiste à mesurer les différentes formes de la  $DCO$  à l'aide de deux réacteursensemencés avec de la biomasse en faible concentration (0.1% V/V) : l'un contenant de l'eau usée brute et l'autre de l'eau usée filtrée sur membrane en fibre de verre à 1.20 $\mu$ m. L'interprétation des phénomènes biologiques se déroulant dans le réacteur s'inspire du modèle  $ASMI$  dans lequel le processus de mort-régénération est remplacé par celui de respiration endogène. L'évolution de la  $DCO$  au cours du test dans chacun des réacteurs est reportée dans le chapitre 3 « Matériels et Méthodes » (cf 3.3.4). Le test doit être maintenu pour une durée suffisante pour la complète minéralisation de la biomasse, généralement au moins 21 jours, ou tant que les valeurs de fractionnement ne sont pas constantes.

Stricker (2000) a développée une méthode de détermination des variables de l'azote. Le principe du test est identique à celui décrit précédemment pour le carbone. L'évolution de l'azote total au cours du test et les calculs sont reportés dans l'annexe 1.

#### 2.3.5.4. Conclusions

Les protocoles décrits sont très simples et faciles à mettre en œuvre et ils ont fourni des valeurs de  $DCO$  soluble inerte comparable à celle obtenue dans des installations à boues activées. Les méthodes supposent que la  $DCO$  particulière inerte soit constituée de particules dont la taille est supérieure à la porosité du filtré employé. Malgré tout, cette méthode reste encore comme la seule méthode capable de mesurer directement  $X_I$ .

#### 2.3.5. Résumé des Différentes Méthodes de Fractionnement de la Matière Organique

Nous avons fait un recensement de toutes les méthodes présentées (tableau 2.16). La caractérisation des eaux usées est une étape importante dans le processus de contrôle et optimisation des systèmes d'épuration par boues activées. Pour rendre l'application d'un modèle cohérent avec le site qu'il est censé représenté il est nécessaire d'effectuer le calage

du modèle avec les données d'entrée (les variables d'état et les paramètres). Cependant, les méthodes proposées pour l'identification des variables du modèle *ASMI* exigent du temps, du personnel expérimenté et des équipements sophistiqués et coûteux. La perspective dans ce domaine est de développer une méthode capable d'être simple de mise en œuvre, tout en permettant d'obtenir des résultats fiables et non onéreux.

**Tableau 2.16.** Techniques d'identification des variables du modèle *ASMI*, avantages et inconvénients.

| Technique                                 | Variable et paramètres déterminés  | Avantages   | Inconvénients  |
|---|--|---|--|
| Filtration                                | $S_S + S_I,$<br>$S_{ND} (+ S_{NI})$  | Rapide<br>Mesures simples<br>Matériel simple sauf si ultrafiltration  | Ne correspond pas complètement aux définitions du modèle<br>Problèmes de colmatage<br>Problèmes de relargage de DCO par les membranes filtrantes organiques  |
| Coagulation<br>floculation                | $S_S + S_I,$<br>$S_{ND} (+ S_{NI})$  | Très rapide<br>Mesures simples<br>Matériel simple   | Ne correspond pas complètement aux définitions du modèle<br>Incertitude sur la nature des fractions isolées  |
| Pilote en régime permanent                | $S_S, S_{NI}$<br>$X_I$   | Mesures simples<br>Basé sur le modèle et sur le comportement de la boue   | Long et difficile de maintenir un pilote en régime permanent<br>Question de la production de $S_p$<br>Détermination de $X_I$ : nécessité de connaître $f_p, Y_H$ et $b_H$  |
| Biodégradation en réacteur fermé          | $S_S, S_{NI}$<br>$X_I$   | Matériel et calculs simples<br>Basé en partie sur des processus biologiques<br>Permet la mesure de $X_I$  | Long<br>Utilise aussi la filtration<br>Incertitudes sur la fraction isolée   |
| Méthode respirométrique sur pilote        | $S_S$  | Basé sur le modèle<br>Calculs simples   | Mise en oeuvre du pilote longue et difficile<br>Problèmes de conservation de l'effluent pour alimenter le pilote<br>Installation de mesure spécifique<br>Connaissance préalable de $Y_H$   |
| Méthode respirométrique en réacteur fermé | $S_S$<br>$X_S$<br>$X_{B,H}$<br>Paramètres stoéchiométriques et cinétiques de la boue | Basé sur le modèle<br>Rapide<br>On peut extraire plusieurs fractions en une seule expérience<br>On peut également estimer les paramètres stoéchiométriques et cinétiques d'une boue | Mise en oeuvre difficile, conditions expérimentales contraignantes<br>Installation de mesure spécifique (en aérobiose)<br>Connaissance préalable de $Y_H$ et éventuellement d'autres paramètres<br>Interprétation des mesures compliquée, peut nécessiter l'utilisation de la modélisation |
| Détermination de la <i>DBO</i> ultime     | $S_S + X_S$  | Mesures assez simples<br>Pas de matériel spécifique<br>Basé sur le modèle   | Mesures de <i>DBO</i> peu fiables<br>Connaissance nécessaire de $f_p$ et $Y_h$ de la biomasse qui se développe au cours du test  |

## 2.4. CONCLUSIONS GENERALES

L'eau constitue une source de richesse et contrairement à la pensée ancienne qu'elle était toujours renouvelable, nous nous apercevons tous les jours combien les activités humaines ont une influence préjudiciable sur la qualité des milieux aquatiques. La présence des substances toxiques de nature et d'origine variée mettent en danger la santé des populations.

Dans cette revue bibliographique nous avons présenté les principales bases du traitement des eaux usées.

La recherche sur l'épuration des eaux usées a connu une évolution lente, avec de premières réalisations au début du XX siècle. Le développement des modèles mathématiques s'est fortement accéléré depuis les années 1980, avec les facilités de calcul résultant des progrès dans le domaine informatique. Le traitement des eaux usées est un domaine de recherche qui présente encore à l'heure actuelle des défis importants lesquels invitent la communauté scientifique à rechercher une amélioration du fonctionnement des installations de traitement à l'aide de stratégies d'optimisation et de contrôle.

Notre contribution à cet effort de recherche consiste, dans un premier temps, à proposer une méthode de fractionnement de la matière organique de mise en œuvre simple et non coûteuse et qui permette l'analyse de plusieurs échantillons en parallèle simultanément, cela dans le but d'examiner la variabilité de la composition des eaux usées en terme de variables d'état nécessaires à l'utilisation de modèles. Dans un second moment, cette méthode sera mise en oeuvre sur des séries d'échantillons provenant de deux sites expérimentaux.

Enfin, nous évaluerons l'influence de la variabilité de ce fractionnement de la *DCO* dans le fonctionnement des systèmes d'épuration à l'aide du Benchmark BSM1, en régime statique et dynamique. Il est en effet important pour un utilisateur potentiel du Benchmark de connaître la sensibilité de celui-ci au fractionnement de l'eau usée, notamment s'il veut adapter les résultats obtenus à son cas particulier.



---

---

# CHAPITRE 3

---

---

## Matériels et Méthodes

« Travailler c'est œuvrer à réaliser une parcelle du rêve qui vous fut attribuée quand naquit ce rêve, le plus ancien de la terre. Et vivre en harmonie avec le travail, c'est en vérité aimer la vie. »

---

*Du livre « Le prophète »*

**Khalil Gibran**

*(Ecrivain libanais)*

Ce chapitre vise à décrire notre méthodologie pour l'étude de la variabilité du fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées urbaines par temps sec. Cette méthodologie est basée sur le protocole développé par Stricker (2000) pour l'étude des eaux usées par temps de pluie, qui, à son tour, est une modification du protocole utilisé par Lesouef (1992).

Nous présenterons premièrement les stations de traitement à boues activées des eaux usées où nous avons prélevé les échantillons.

La deuxième partie est consacrée à décrire tous les systèmes réactionnels utilisés dans nos expériences :

- les réacteurs utilisés dans les essais initiaux de mise au point de notre protocole ;
- le système miniaturisé, composé d'un ensemble de petits réacteurs aérés qui ont permis d'effectuer des tests de fractionnement de la *DCO* dans les eaux usées.

Dans la suite, nous relaterons le protocole de mise en œuvre du fractionnement de la matière organique carbonée (selon le modèle *ASMI*) pour les eaux usées urbaines prélevées par temps sec. Toutes les campagnes effectuées correspondent à une durée de 24 heures d'échantillonnage.

Finalement, nous présenterons la mise en œuvre des simulations réalisées.

### 3.1. PRESENTATION DES SITES EXPERIMENTAUX

Ces études de fractionnement ont été menées sur des échantillons prélevés sur deux stations d'épuration : la *STEP* de Nancy-Maxéville de forte capacité et celle de Pont-à-Mousson de taille moyenne. L'étude de la variabilité des eaux usées qui arrivent à la *STEP* de Nancy-Maxéville a été l'objet de la plupart des manipulations. La campagne sur la *STEP* de Pont-à-Mousson a visé à la comparaison des données obtenues dans les campagnes sur la *STEP* de Nancy-Maxéville.

#### 3.1.1. Station d'Épuration Nancy-Maxéville

La station d'épuration de Nancy-Maxéville peut recueillir des eaux résiduaire correspondant à 350 000 EH (Equivalent-Habitants) et traite les eaux usées provenant des vingt communes de la communauté urbaine du Grand-Nancy. Le débit en entrée est d'environ  $100\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ . L'installation assure également le traitement des effluents industriels produits par des brasseries situées à Champigneulle dans la banlieue de Nancy. Le schéma simplifié de la station est présenté dans la figure 3.1.

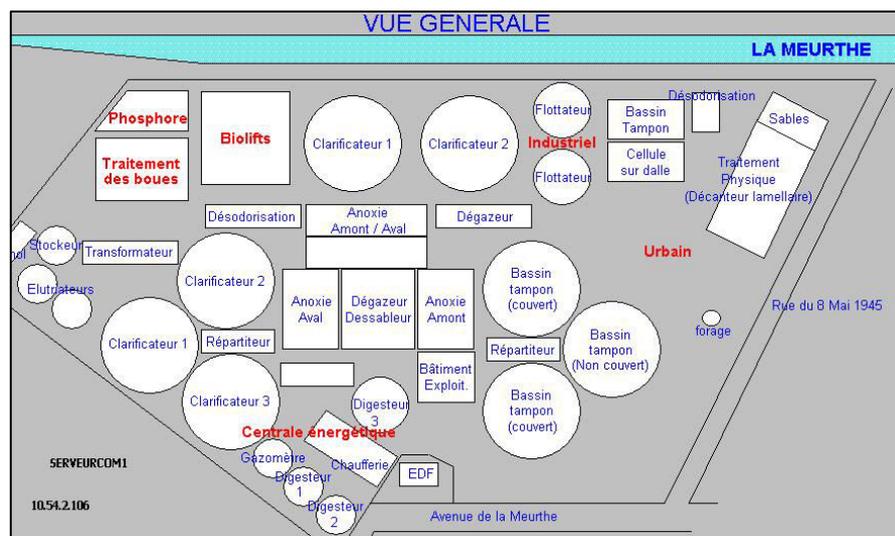


Figure 3.1. Plan de la STEP de Nancy-Maxéville (source STEP de Nancy-Maxéville).

A partir de 1999, cette exploitation a subi d'importantes modifications dans ses installations en terme de traitement de l'azote et du phosphore. Ceci a été effectué pour se conformer à la Loi Nationale de l'Eau du 3 janvier 1992 (Loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau) ainsi qu'à la Directive Européenne de 1991 (91/271/CEE – Traitement des Eaux Urbaines Résiduaire). En 2004, tous les travaux d'extension pour le traitement de l'azote (à l'aide d'un système hybride Biolift®) et du phosphore (par précipitation chimique en traitement tertiaire) se sont terminés.

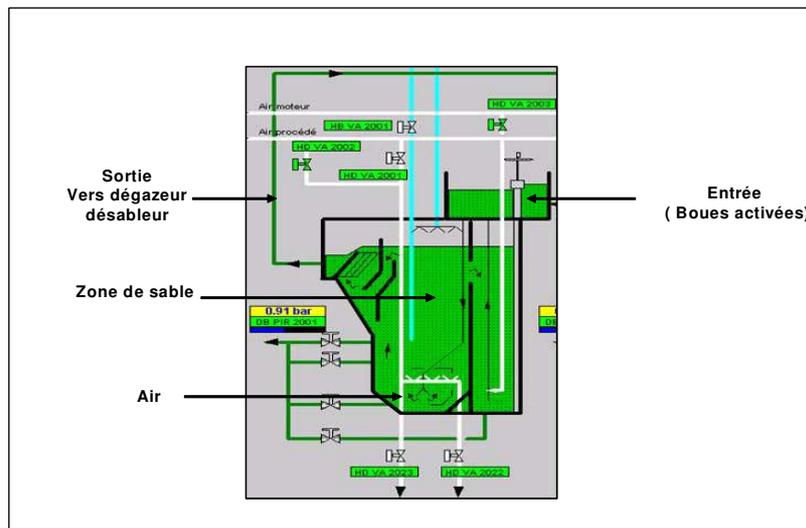
A leur arrivée, les eaux usées urbaines sont d'abord relevées par trois vis d'Archimède et traversent un dégrilleur pour éliminer les déchets les plus grossiers (chiffons, papiers et plastiques). Par la suite, elles sont conduites vers un système combiné de dessablage, déshuilage et décantation lamellaire pour enlever les sables, graisses et une partie des matières en suspension. Après cette étape, les eaux décantées sont envoyées vers la zone d'anoxie amont, et les boues provenant du décanteur primaire sont dirigées vers le digesteur. La zone

### 3.1. Présentation des Sites Expérimentaux

d'anoxie permet une prédénitrification et une biodégradation de la pollution carbonée (environ 35 % de l'effluent urbain décanté est envoyé vers la zone d'anoxie amont de la filière industrielle et 65 % vers la zone d'anoxie amont urbaine).

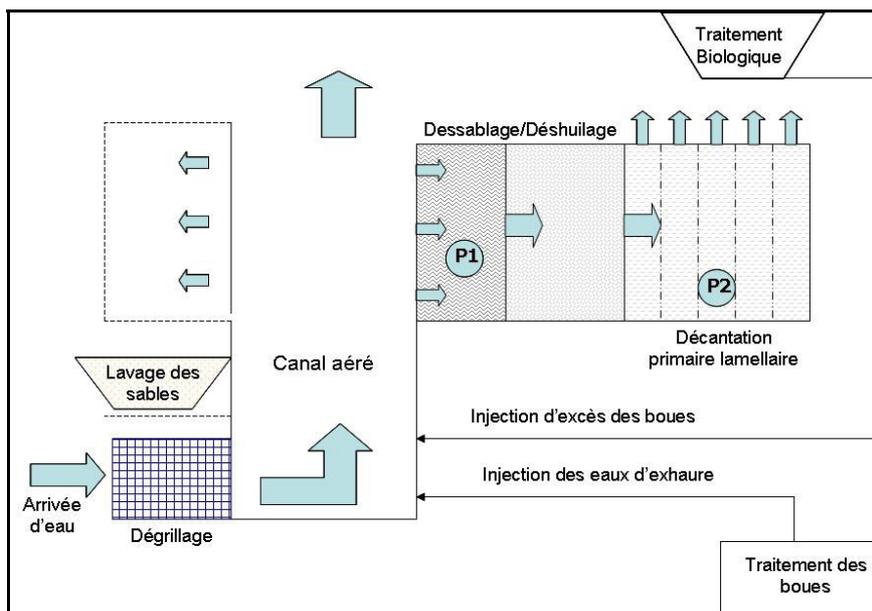
Ensuite, l'effluent est introduit dans le Biolift® — réacteur biologique à culture fixée sur lit de microsable fluidisé (figure 3.2). Ce système est composé de 14 cellules pour la filière industrielle et 18 cellules pour la filière urbaine. Le réacteur possède une grande surface spécifique de fixation des microorganismes (environ 900 à 1800 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>). L'aération est assurée à l'aide d'une injection d'air par des oxytubes.

L'effluent est ensuite conduit vers le système dégazeur/dessableur. Le premier permet la suppression des mousses formées dans le Biolift® avec un pont racleur et le second récupère les particules de microsable pour les renvoyer vers le Biolift®. L'influent est dirigé vers les bassins d'anoxie aval, puis vers les clarificateurs où une partie des boues sera recyclée et l'excès sera envoyé vers les flottateurs industriels. A la sortie des clarificateurs, un traitement physico-chimique est réalisé pour éliminer les phosphates avant que l'effluent ne soit rejeté à la Meurthe.



**Figure 3.2.** Détail d'une cellule du Biolift® (d'après Pandolfi, 2006).

Les échantillons d'eau usée à caractériser ont été prélevés après l'étape de dégrillage, au niveau du bac de dessablage (P1), ou dans le décanteur primaire lamellaire (P2). Le dessableur est alimenté par un mélange composé d'eaux usées urbaines, de substances provenant du curage de fosses septiques, des eaux d'exhaure issues du traitement des boues (digestion, élutriation et centrifugation) ainsi que des eaux de lavage des sables. Les eaux d'exhaure sont injectées régulièrement approximativement 4 heures par jour ; ces injections ont été arrêtées à la fin octobre 2006. L'injection exceptionnelle des boues en excès, provenant de l'étage biologique, a eu lieu durant août et septembre 2006. La figure 3.3. présente un schéma simplifié de l'étape du traitement primaire avec les points de prélèvement dans les campagnes (P1 et P2) ainsi que les injections des rejets (des eaux d'exhaure et des boues en excès).



**Figure 3.3.** Schéma simplifié du traitement primaire montrant les points de prélèvement et d'injection des rejets à la STEP de Nancy-Maxéville (traitement biologique et traitement des boues).

Le tableau 3.1 présente les principales caractéristiques ponctuelles des eaux usées de Nancy-Maxéville.

**Tableau 3.1.** Principales caractéristiques des eaux usées de Nancy-Maxéville (source STEP Nancy-Maxéville).

| Paramètres moyens journaliers | Débit : 100 000 m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|---|
| DCO                           | 260 mg.L <sup>-1</sup> – 26 t.j <sup>-1</sup>   |
| DBO <sub>5</sub>              | 120 mg.L <sup>-1</sup> – 12 t.j <sup>-1</sup>   |
| MES                           | 150 mg.L <sup>-1</sup> – 15 t.j <sup>-1</sup>   |
| NTK                           | 30 mg.L <sup>-1</sup> – 3 t.j <sup>-1</sup>     |
| P total                       | 10 mg.L <sup>-1</sup> – 1 t.j <sup>-1</sup>     |

### 3.1.2. Station d'Épuration de Pont-à-Mousson

La station d'épuration du syndicat intercommunal d'assainissement de l'agglomération de Pont-à-Mousson avait une capacité nominale de 15 000 EH. Afin de faire face à l'entrée de nouvelles communes dans le syndicat, elle a été portée à 32 000 EH. Son prétraitement est composé d'un dégrillage et d'un système combiné de dessablage et déshuilage. L'eau usée est ensuite conduite vers le traitement biologique. Il est composé par une zone de biosorption ou zone de contact dont le but est d'améliorer la décantation des boues, et par un bassin d'aération dans lequel une déphosphatation est réalisée par ajout de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>). Le schéma de la station est présenté dans la figure 3.4.

### 3.1. Présentation des Sites Expérimentaux

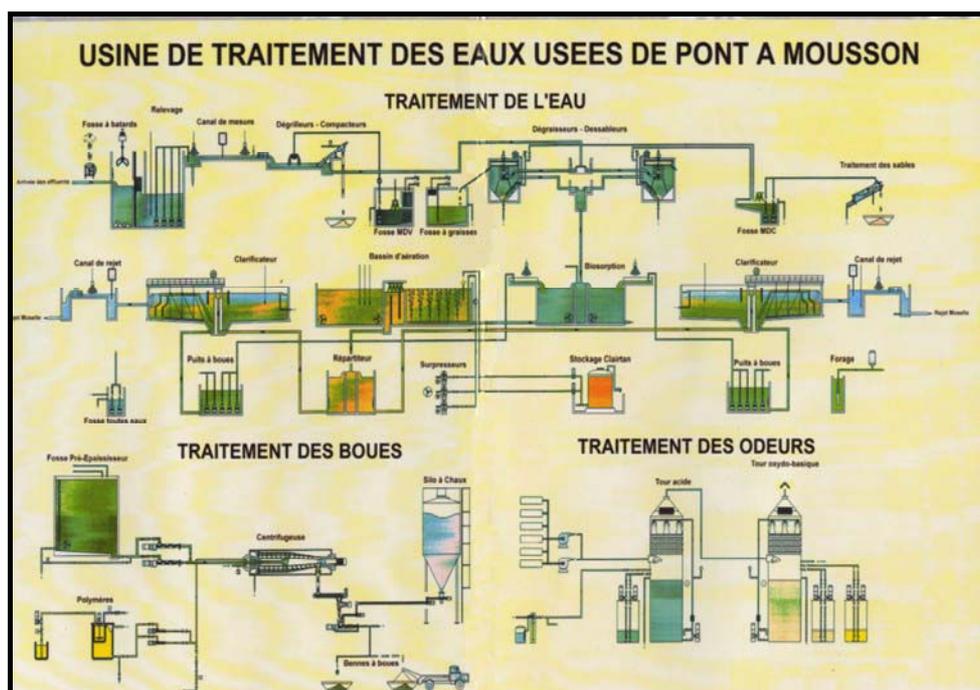


Figure 3.4. Schéma de processus de la STEP de Pont-à-Mousson (source STEP de Pont-à-Mousson).

La nitrification et la dénitrification se font en alternance par séquençage de l'aération. La cellule d'aération ( $V = 3500 \text{ m}^3$ ) fonctionne par dissociation de l'aération et du brassage. L'effluent est transporté jusqu'au dégazeur où il subit une désaération indispensable avant la décantation. La séparation des boues et de l'eau épurée est réalisée par deux clarificateurs de volume  $2868 \text{ m}^3$  et l'effluent épuré est envoyé dans la Moselle. Les boues sont dirigées vers un silo préconcentrateur et déshydratées par centrifugation (débit unitaire maximum admissible  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). La siccité des boues est de l'ordre de 21 %.

Le tableau 3.2 présente les principales caractéristiques ponctuelles des eaux usées de Pont-à-Mousson.

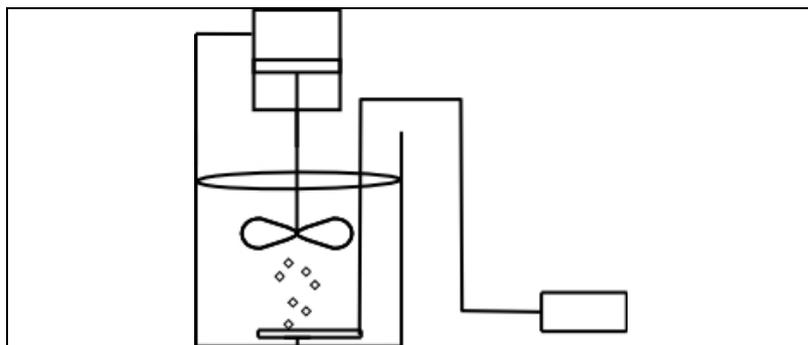
Tableau 3.2. Principales caractéristiques des eaux usées de Pont-à-Mousson (source STEP de Pont-à-Mousson).

| Paramètres moyens journaliers | Débit : $5\,495 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$                           |
|-------------------------------|--|
| DCO                           | $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 1758 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$ |
| DBO <sub>5</sub>              | $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 879 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$  |
| MES                           | $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 1319 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$ |
| NTK                           | $9,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} - 220 \text{ kg} \cdot \text{j}^{-1}$  |

## 3.2. PRESENTATION DES SYSTEMES REACTIONNELS

### 3.2.1. Réacteur Parfaitement Agité de Type I

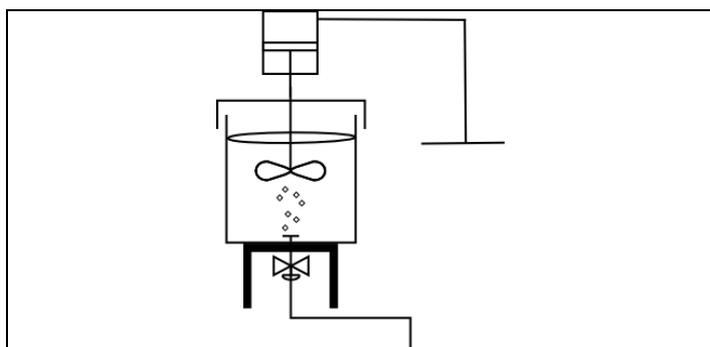
Un réacteur de grande taille a été utilisé pour les premiers essais de mise en place du protocole. Le réacteur en plexiglas et de forme cylindrique permet d'admettre un volume utile de 6 L. L'agitation est assurée par un système Eurostar Power Ika<sup>®</sup>, constitué d'une tige d'agitation à pales inclinées. Le système d'aération est réalisé par une pompe et l'air est envoyé à travers un diffuseur poreux fixé au fond du réacteur. Une vanne située en bas du cylindre permet d'effectuer la vidange du réacteur. La figure 3.5 présente un schéma du réacteur parfaitement agité du type I.



*Figure 3.5. Schéma simplifié du réacteur parfaitement agité du type I.*

### 3.2.2. Réacteur Parfaitement Agité de Type II

Deux réacteurs de forme cylindrique en plexiglas ayant des volumes utiles respectifs de 1,7 L et 2,3 L ont été utilisés par une seconde phase. Ils sont équipés d'agitateurs Eurostar Power Ika<sup>®</sup>, constitués d'une tige d'agitation à pales inclinées. Le système d'aération est réalisé par l'intermédiaire d'air pressurisé et d'un fritté. Une vanne située en bas du cylindre permet d'effectuer la vidange du réacteur. Ces réacteurs sont représentés pour le schéma simplifié dans la figure 3.6.



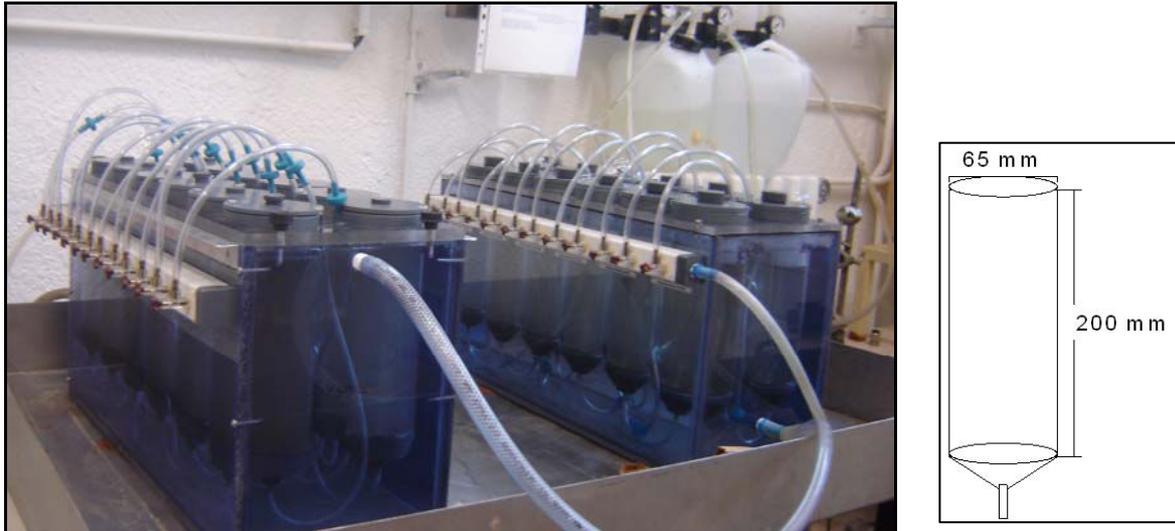
*Figure 3.6. Schéma représentatif des réacteurs parfaitement agité du type II.*

### 3.2.3. Système des Mini-Réacteurs

Le système des mini-réacteurs est constitué d'une cuve rectangulaire, en plexiglas, conçue pour assurer la thermostatisation de 12 réacteurs (diamètre interne = 65 mm, hauteur = 200 mm et volume total = 670 mm<sup>3</sup>) (figure 3.7). La cuve est remplie avec de l'eau maintenue à 20 °C (Cryothermostat Bioblock Scientifique modèle 18207, Waltham, MA, USA) dans

laquelle les réacteurs restent immergés. Les réacteurs sont fixés par des vis sur un couvercle en plexiglas.

L'apport d'oxygène est assuré par l'alimentation en air comprimé qui se fait individuellement à l'aide d'un diffuseur d'air poreux disposé au fond de chaque réacteur. Pour éviter les problèmes d'évaporation, on a injecté de l'air humide obtenu par le passage de l'air comprimé dans un flacon rempli avec l'eau déminéralisée. Le débit de l'air comprimé dans chaque réacteur est réglé par l'intermédiaire d'une petite vanne. Pour éviter les problèmes de retour de liquide vers le tuyau de l'air comprimé, tous les réacteurs sont équipés d'un clapet anti-retour.

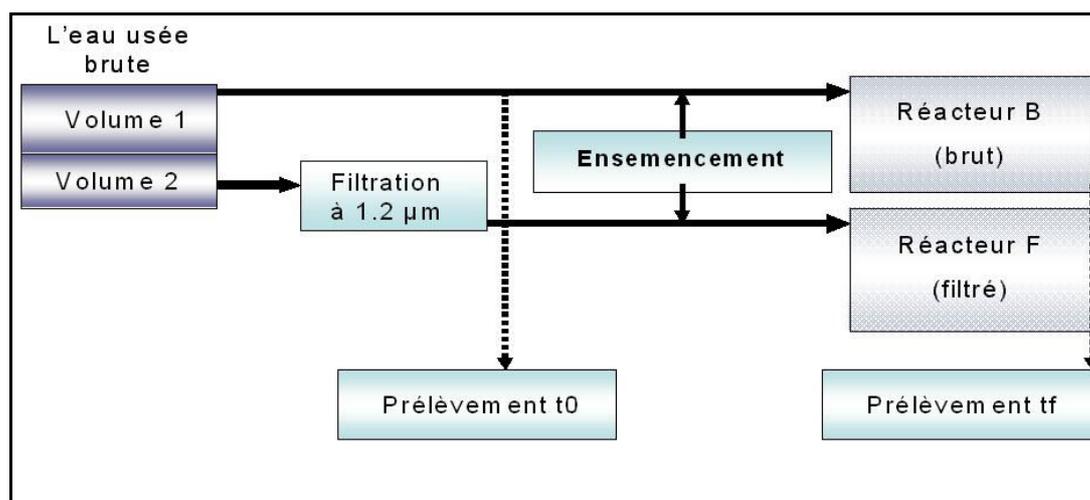


*Figure 3.7. Système de mini-réacteurs utilisés dans le test de biodégradabilité.*

### 3.3. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE EN CLASSES DE BIODEGRADABILITE POUR LES EAUX USEES

Nous présenterons dans cette section le protocole utilisé pour déterminer les différentes variables carbonées du modèle.

La méthodologie mise en œuvre est inspirée de celle utilisée par Stricker (2000) pour la caractérisation des eaux usées par temps de pluie. Cette dernière à son tour est une amélioration du protocole développé par Lesouef (1992) pour fractionner la matière organique en terme de biodégradabilité dans les eaux usées. Le principe de la méthode de Stricker (2000) consiste à mener en parallèle deux réacteurs fermés, l'un contenant de l'effluent brut, l'autre contenant le même effluent filtré sur  $1.2 \mu\text{m}$  (filtres Wathman microfibre de verre GF/C). La figure 3.8 présente le schéma simplifié de cette méthode.



**Figure 3.8.** Schéma du principe de la méthode développée par Stricker (2000).

De manière générale, ce protocole vise à séparer les différentes fractions dans les eaux usées tout d'abord par séparation physique (filtration à plusieurs niveaux de porosité) puis par biodégradation en réacteur fermé parfaitement agité. Le choix de la méthodologie a été déterminé en fonction de sa facilité d'exécution et du grand nombre de paramètres auxquels elle permet d'accéder.

### 3.3.1. Prélèvements et Echantillonnage

Les échantillons d'eau usée ont été prélevés à l'entrée ou à la sortie du traitement primaire des stations d'épuration. Tous les prélèvements ont été réalisés par temps sec ou en absence d'événements pluvieux pendant un minimum de 24 heures avant l'échantillonnage. Au cours des premières expériences de mise en place du protocole, le réacteur de grande taille a été utilisé. Des échantillons ponctuels d'eau usée ont été prélevés manuellement et ont ensuite été transférés dans des bidons propres en polyéthylène. Les échantillons ont été ensuite transportés rapidement au laboratoire.

Dans les campagnes sur 24 heures, les échantillons ont été collectés à partir d'échantillonneurs automatiques non-réfrigérés ISCO (Teledyne ISCO, Wierde, Belgique) et Sigma 9000 (Hach Company, Loveland, Colorado). Ces échantillonneurs sont présentés dans la figure 3.9. Chaque échantillon horaire a été collecté par pompage ponctuel d'un volume minimum de 800 mL. Une fois collectés, les échantillons ont été transférés dans des flacons en polyéthylène d'un volume égal à 500 mL et stockés en réfrigérateur ou chambre froide avant toute analyse. Pour les campagnes réalisées en été, les échantillons ont été récupérés en fin d'après-midi et stockés au froid (4 °C) pour éviter la décomposition de la matière organique par les microorganismes.

Les échantillons de boues activées nécessaires pour l'ensemencement des réacteurs ont été également prélevés à la station d'épuration au niveau du recyclage des bassins d'aération. Ils ont été ensuite placés à 4 °C sous aération avant d'être utilisés sous 24 heures.



*Figure 3.9. Préleveurs automatiques utilisés pendant les campagnes.*

#### 3.3.2. Traitement des Echantillons

On a regroupé les échantillons par période de 2h ou 4h afin d'obtenir des échantillons moyens.

Les échantillons moyens des eaux usées brutes ont été homogénéisés manuellement, puis un aliquote a été placé dans les réacteurs des eaux usées brutes (*RB*).

Avant d'être placés dans les réacteurs des eaux usées filtrées (*RF*), les échantillons des eaux usées filtrées ont subi un traitement de séparation physique par filtration sous vide avec des filtres de porosités différentes (figure 3.10). Premièrement, ces échantillons sont laissés en repos pour décanter les matières en suspension les plus grosses (environ 15 minutes). Au terme de cette période, ils sont filtrés sur un filtre en papier de porosité  $7\ \mu\text{m}$  et sont filtrés ensuite sous vide sur filtres de microfibre de verre de porosité  $1,2\ \mu\text{m}$  (Whatman GF/C).

Afin de minimiser le risque de contamination des échantillons par relargage de *DCO*, tous les filtres utilisés ont été préalablement prélevés avec de l'eau déminéralisée (environ 100 mL) puis séchés à  $105^\circ\text{C}$  pendant 15-20 minutes. Selon Stricker (2000), en l'absence de prélevage, l'étape de filtration peut ajouter jusqu'à  $30\ \text{mg DCO.L}^{-1}$  lors de la filtration finale effectuée avec des filtres à  $1,20\ \mu\text{m}$ .

Avant la filtration de l'échantillon, chaque filtre est rincé avec de l'eau déminéralisée puis avec un aliquote de l'échantillon à filtrer. Ce premier filtre est utilisé pour rincer le système de filtration, ce après quoi il est jeté.

**a**



**b**



*Figure 3.10. Etapes de filtration des échantillons des eaux usées par filtre papier  $7\ \mu\text{m}$  (a) et (b) sous vide par filtre en fibre de verre  $1,2\ \mu\text{m}$  ou par membrane en acétate de cellulose  $0,45\ \mu\text{m}$ .*

### 3.3.3. Analyses de Caractérisation des Echantillons

Les échantillons ont subi des analyses classiques permettant de caractériser la pollution présente et aussi des analyses plus rapides en utilisant les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes peuvent montrer la présence qualitative de certains composants organiques par simple comparaison du spectre mesuré et ainsi aider à la caractérisation des eaux usées. Nous discuterons de leurs caractéristiques principales, et les protocoles d'analyse pour certains paramètres sont décrits dans les annexes 2.

#### 3.3.3.1. Analyses classiques (paramètres physico-chimiques et chimiques)

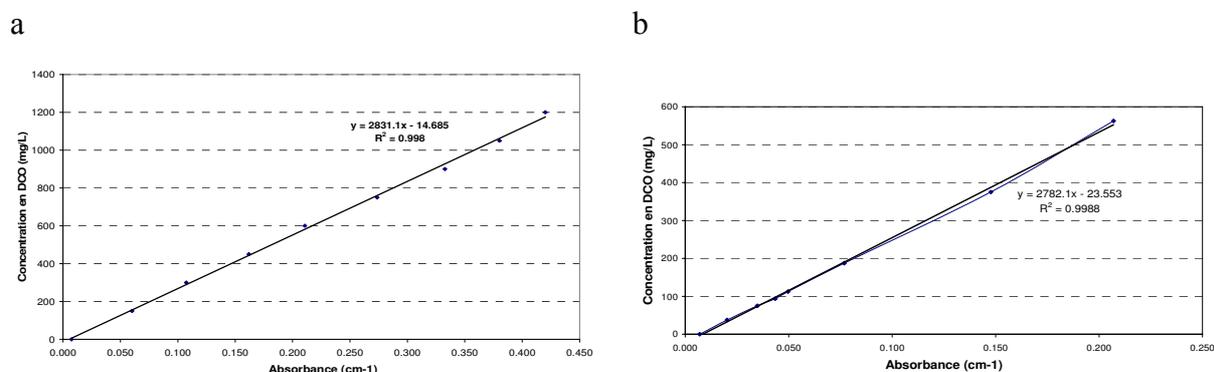
Les paramètres classiques mesurés sur chaque échantillon moyen ont été les suivants :

- Demande chimique en oxygène totale et soluble (*DCOT* et *DCOS*) ;
- Demande biologique en oxygène à 5 jours (*DBO<sub>5</sub>*) ;
- Azote ammoniacal ;
- Turbidité ;
- Matières en suspension (*MES*) ;
- Matières sèches (*MS*).

#### Demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre a été utilisé pour l'analyse de la caractérisation des échantillons moyens prélevés lors de toutes les campagnes et également pendant le suivi des manipulations de fractionnement de la matière organique.

La méthode appliquée pour mesurer la *DCO* a été la Méthode 8000 Hach<sup>®</sup> (méthode par digestion dans les gammes 3-150/20-1500 mg.L<sup>-1</sup> *DCO* Spectrophotomètre Hach<sup>®</sup> DR/2400, Loveland, Colorado) adapté aux modes opératoires du LSGC. Nous avons établi les droites d'étalonnages (figures 3.11a et 3.11b) pour les différentes solutions de digestion à partir de la solution de référence de potassium hydrogènoptalate (*KHP*). Nous avons effectué le dosage de la *DCO* totale et soluble. La *DCO* soluble ou filtrée représente la part de la *DCO* totale la plus rapidement biodégradable. Pour la mesurer, on procède au préalable à la filtration de l'échantillon sur membrane en acétate de cellulose de porosité 0.45 µm et on récupère le filtrat.



**Figure 3.11.** Droites d'étalonnage établies pour les différentes concentrations de DCO : solution 0-1500 mg.L<sup>-1</sup> (a) et solution 0-750 mg.L<sup>-1</sup> (b).

#### *Demande biologique en oxygène en cinq jours ( $DBO_5$ )*

L'analyse de la  $DBO_5$  a été réalisée pour caractériser la matière organique biodégradable dans les échantillons moyens au début des manipulations. Elle a été obtenue par la méthode manométrique, en utilisant un système de mesure de  $DBO_5$  OxiTop® IS 6 (WTW, Allemagne), placé dans une enceinte climatisée à 20 °C (figure 3.12). Les échantillons ont été ensemencés sans ajout d'allyl thio-urée (ATU).



*Figure 3.12. Système OxiTop® IS 6 utilisé dans le dosage de  $DBO_5$ .*

#### *Azote ammoniacal ( $NH_4^+$ )*

Le dosage de l'ammonium a été réalisé dans les échantillons moyens pour les caractériser ainsi que dans les manipulations de fractionnement des matières organiques. Les échantillons ont été filtrés sur un filtre de porosité 7  $\mu m$  et dilués principalement au 20<sup>ème</sup> (échantillons au début de la manipulation) et au 10<sup>ème</sup> avec de l'eau déminéralisée. Les risques d'erreur par dilution ont été minimisés par moyen d'un diluteur automatique Hamilton (figure 3.13).



*Figure 3.13. Le diluteur automatique Hamilton utilisé.*

Nous avons utilisé la méthode Hach® 8038 (Méthode au Nessler 0.02-2.50 mg.L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N). La méthode de dosage de l'azote ammoniacal du réactif de Nessler est basée sur la décomposition de l'iodo-mercure de potassium alcalin en présence d'ions ammonium avec formation d'iodure de dimercuriammonium, de couleur jaune. Sa concentration est mesurée par absorbance à 425 nm. Une droite d'étalonnage (figure 3.14) est mise en place afin de relier directement l'absorbance trouvée à une concentration en ammonium. Cet étalonnage s'effectue à partir d'une solution de chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl). Les résultats sont exprimés toujours en mg N. L<sup>-1</sup>.

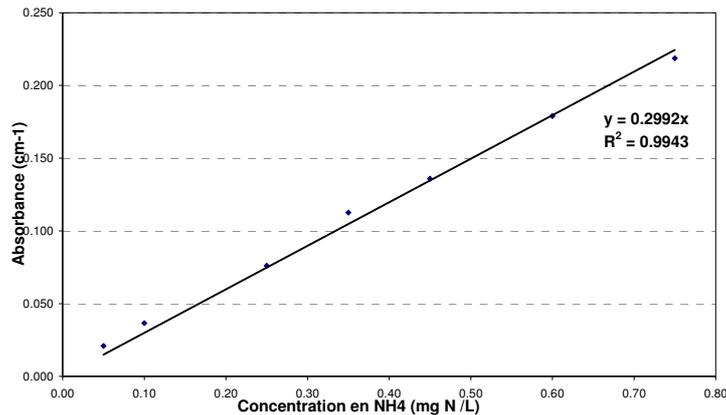


Figure 3.14. Droite d'étalonnage établie pour la mesure de l'ammonium.

### Turbidité

L'évaluation de la turbidité a été effectuée pour la caractérisation des échantillons bruts (non filtrés) des eaux usées par mesure directe sur le spectrophotomètre Hach DR 2400, à une longueur d'onde de 450 nm. Le résultat est exprimé en *FTU* (Unité Turbidimétrique de Formazine) ou *NTU* (Unité Néphélométrique de Turbidité) ; l'eau déminéralisée constituait le blanc.

### Matières en suspension (MES)

Pour mesurer les *MES*, on nettoie des filtres de microfibre de verre à 1,20 µm (Whatman GF-C) et on les place à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures pour enlever l'humidité. Puis, on les place dans le dessiccateur et on les pèse avec leurs coupelles (masse *m*). On filtre les échantillons prélevés sur chaque filtre. Le volume (*V*) varie en fonction des teneurs de solides en suspension : 40 mL pour les eaux usées plus chargées et 100 mL pour celles moins concentrées. Après la filtration, on place l'ensemble filtre et coupelle dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. On pèse l'ensemble (masse *M*), après l'avoir laissé refroidir dans le dessiccateur (environ 20 minutes). On obtient donc les *MES* avec la formule suivante.

$$MES(mg.L^{-1}) = \frac{(M - m)}{V} \quad (3.1)$$

#### Matières sèches (MS)

Pour mesurer les MS, on place des capsules dans une étuve réglée à 105 °C pendant 24 heures, puis dans un dessiccateur. On les pèse (masse  $M_1$ ) et on y ajoute un volume d'environ 40 mL de chaque échantillon prélevé ( $V$ ). On laisse enfin les capsules dans l'étuve à 105 °C par 24 heures et on pèse la masse finale ( $M_2$ ), après les avoir laissés refroidir dans le dessiccateur (environ 20 minutes). On obtient donc les MS avec la formule suivante.

$$MS(\text{mg.L}^{-1}) = \frac{(M_2 - M_1)}{V} \quad (3.2)$$

#### 3.3.3.2. Les méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques ont été utilisées en parallèle des tests de biodégradabilité. Elles permettent de suivre rapidement certains traits de la composition d'un échantillon.

#### Spectrophotométrie UV visible

Les spectres ont été obtenus sur chaque échantillon d'eau usée prélevé pendant l'étape de caractérisation de l'effluent et pendant le suivi du système (la mesure a été faite environ tous les 4 jours), dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 600 nm (pas de 1 nm) avec un spectrophotomètre Anthélie Light (SECOMAM, Domont, France) (figure 3.15). La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm.min<sup>-1</sup>.

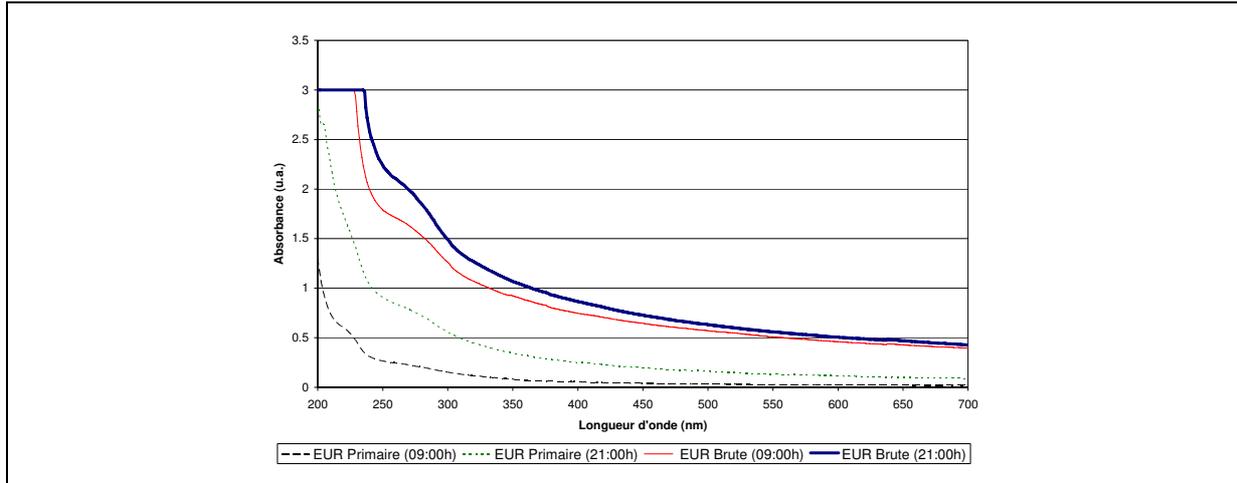
La caractérisation spectroscopique a été réalisée avec un aliquote de l'échantillon moyen filtré (filtre à papier 100 µm) pour éliminer l'influence des plus grosses particules qui ont tendance à diffuser la lumière incidente dans toutes les directions. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Le blanc a été réalisé avec de l'eau déminéralisée.

Les échantillons ont été analysés sans être dilués mais quelques spectres ont présentés une saturation aux plus faibles longueurs d'onde. Dans ce cas-là, nous avons réalisé la dilution de ces échantillons avec de l'eau déminéralisée.



*Figure 3.15. Spectrophotomètre de l'ultra violet visible utilisé.*

La figure 3.16 présente un exemple de spectres d'absorption UV visible des échantillons prélevés à l'entrée du dessableur et à la sortie du décanteur primaire.



**Figure 3.16.** Spectres d'absorption de l'UV visible des eaux usées brutes et primaires.

La normalisation de spectres est une technique d'exploitation de résultats assez intéressante qui permet une étude qualitative plus précise. Ainsi, on considère que tous les spectres analysés ont la même surface de telle sorte que la somme des absorbances, dans une gamme de longueurs d'onde données, soit fixe quel que soit l'échantillon. Dans notre étude, la surface ( $S$ ) d'un spectre se calcule, à partir des absorbances mesurées ( $A$ ), de la façon suivante :

$$S = \int_{\lambda=200}^{\lambda=600} A(\lambda) \cdot d\lambda = C \cdot l \int_{\lambda=200}^{\lambda=600} \varepsilon(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3.3)$$

où  $C$  est la concentration de l'échantillon,  $l$  est la longueur du trajet optique et  $\varepsilon$  est la constante d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Logiquement, la normalisation de spectres change la valeur de l'absorbance pour une longueur d'onde donnée, ainsi l'absorbance normée ( $A_N$ ) se calcule de la façon suivante :

$$A_N = \frac{A(\lambda)}{S} = \frac{C \cdot l \cdot \varepsilon(\lambda)}{C \cdot l \int_{\lambda=200}^{\lambda=600} \varepsilon(\lambda) \cdot d\lambda} = \frac{\varepsilon(\lambda)}{\int_{\lambda=200}^{\lambda=600} \varepsilon(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (3.4)$$

On peut affirmer que des échantillons de même nature, c'est-à-dire, avec valeurs de  $\varepsilon$  identiques, mais de concentrations différentes ont des spectres normés identiques. Les spectres directs ou normés peuvent montrer les différences en concentration, donc permettent une analyse quantitative. Néanmoins, les spectres normés permettent une étude qualitative comme la nature des polluants et la qualité des échantillons.

### **Spectrophotométrie de fluorescence synchrone**

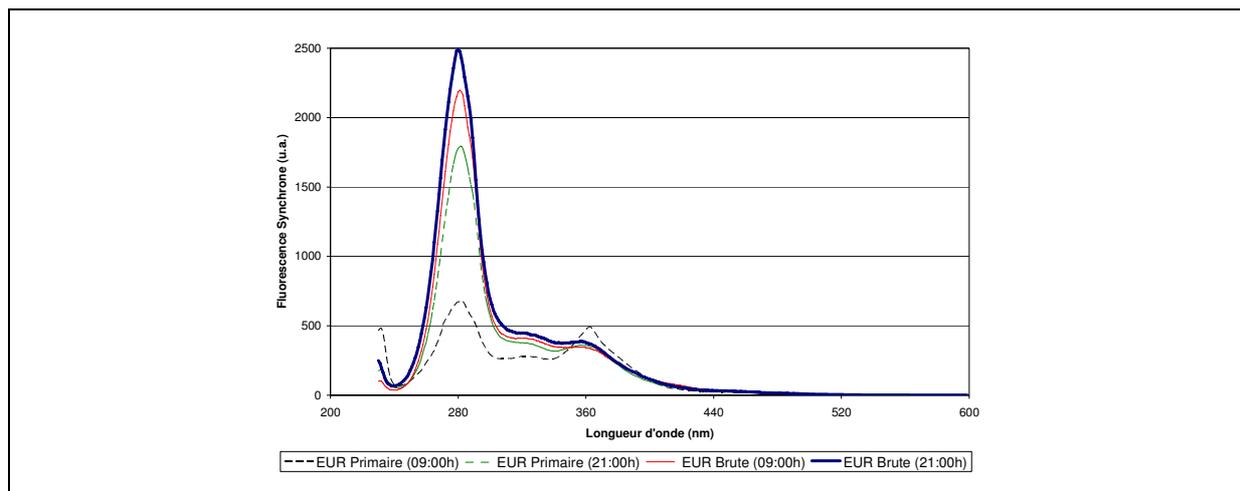
Les mesures des spectres ont été réalisées sur les échantillons moyens pour la caractérisation et pendant le suivi de la manipulation du fractionnement de la matière organique. Une cellule en quartz a été employée. Les mesures ont été effectuées sur un spectrofluorimètre F-2500 (Hitachi, Japon) équipé d'une lampe xénon 150 W (figure 3.17). Les spectres de fluorescence synchrone ont été obtenus dans une gamme de 280 à 600 nm

(émission). La différence entre les longueurs d'onde d'émission et d'excitation est maintenue constante ( $\Delta\lambda = 50 \text{ nm}$ ). La vitesse d'analyse utilisée est de  $300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ .



*Figure 3.17. Spectrofluorimètre utilisé pour la fluorescence synchrone.*

La figure 3.18 présente des spectres de fluorescence synchrone pour des échantillons des eaux usées brutes et primaires.



*Figure 3.18. Spectres de fluorescence des eaux usées brutes et primaires.*

#### 3.3.4. Test de Biodégradabilité pour le Fractionnement de la Matière Organique

Pour déterminer les différentes fractions carbonées du modèle *ASMI*, on a réalisé des tests de biodégradation dans des réacteurs fermés avec une durée d'incubation de d'environ 21 jours pour favoriser une dégradation poussée des substrats. On place 500 mL d'échantillon dans chaque réacteur (*RB* et *RF*), simultanément, de manière à avoir un temps initial identique ( $t_0$ ). Les échantillons sont ensuiteensemencés avec la biomasse de la *STEP* étudiée (boues activées provenant du bassin biologique) dans une proportion de 1 par 1000, c'est-à-dire, à une concentration de 0,1% V/V. Cet ensemencement a été réalisé pour accélérer le processus de dégradation et offrir une meilleure stabilité de la *DCO* finale, selon Duchène et Derlet (1994).

Les échantillons filtrés à  $1,20 \mu\text{m}$  placés dans les systèmes *RF* sont utilisés pour déterminer le rendement apparent de la croissance de la biomasse (noté  $\rho_a$ ) pour chaque

échantillon d'eau usée urbaine. Il correspond à la conversion de la *DCO* dégradable ( $S_{S0} + X_{S0}$ ) en *DCO* particulaire composée de biomasse active ( $X_{bh}$ ) et morte ( $X_P$ ). Il est décrit comme étant :

$$\rho_a = Y_H \cdot f'_p \quad (3.5)$$

où  $Y_H$  est le rendement cellulaire des hétérotrophes (g *DCO* formé/g *DCO* oxydé<sup>-1</sup>) et  $f'_p$  est la fraction de la biomasse produisant de la matière particulaire inerte selon le concept de respiration endogène (sans dimension). La valeur par défaut du rendement cellulaire des hétérotrophes  $Y_H$  est de 0,67 g de *DCO* cellulaire formé/g *DCO* oxydé. Cette biomasse est elle-même dégradée en laissant une partie ultime  $f_P$  de *DCO* particulaire inerte ( $X_P$ ).

Il faut préciser qu'il existe deux concepts différents concernant le devenir des bactéries après leur mort :

- le concept de « mort-régénération » qui est utilisé dans le modèle ASM1 et dans lequel  $f_P$  vaut 0,08 (Henze et al., 2000) ;
- le concept de « respiration endogène » proposé dans la thèse de Stricker (2000), dans lequel le coefficient  $f_P$  devient  $f'_P$  égal à 0,2.

Ces deux concepts se rejoignent lorsque nous étudions la cinétique de la biodégradation sur un temps très long. Le principe de « mort-régénération » est un cycle qui après un certain temps devient équivalent au principe de « respiration endogène ». Tout se passe comme si pour le concept « endogène » nous observions le stade final. Néanmoins nous observons l'instant  $t$  dans le concept de « mort-régénération ».

Après environ 21 jours (temps suffisant pour minéraliser la matière organique) de test, on peut obtenir la valeur du rendement cellulaire apparent pour chaque réacteur *RF* de la manière suivante :

$$\rho_a = \frac{DCO_T(t_f) - DCO_{F1,2}(t_f)}{DCO_{F1,2}(t_0) - S_I} \quad (3.6)$$

où  $DCO_T(t_f)$  est la mesure de *DCO* totale dans le réacteur *RF* au dernier jour de la manipulation (mg *DCO*.L<sup>-1</sup>),  $DCO_{F1,2}(t_f)$  — la valeur de *DCO* soluble (filtré à 1,20 µm) dans le réacteur *RF* au dernier jour de la manipulation (mg *DCO*.L<sup>-1</sup>),  $DCO_{F1,2}(t_0)$  — la valeur de *DCO* soluble (filtré à 1,20 µm) dans le réacteur *RF* au premier jour de la manipulation (mg *DCO*.L<sup>-1</sup>) et  $S_I$  — la fraction de la *DCO* inerte soluble (mg *DCO*.L<sup>-1</sup>).

L'évolution de la *DCO* dans les réacteurs *RB* et *RF* est représentée dans les figures 3.19 et 3.20.

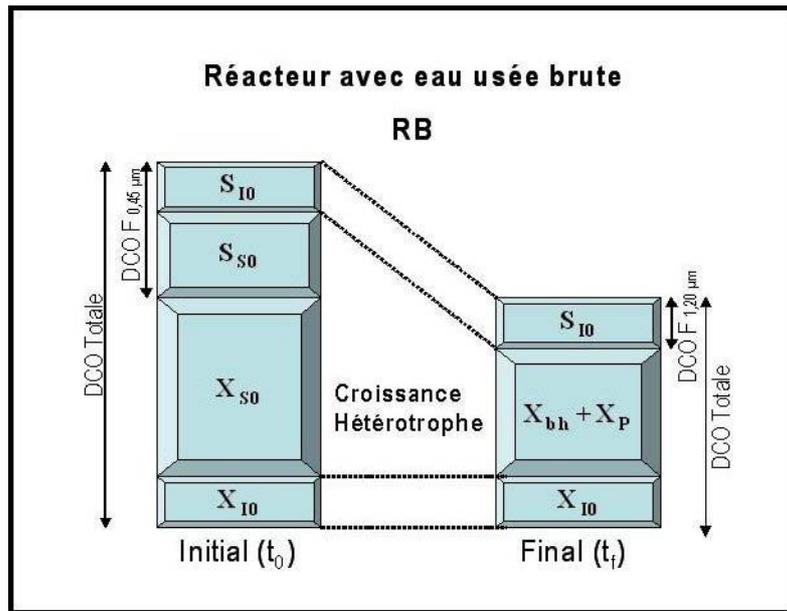


Figure 3.19. Evolution de la DCO dans les réacteurs RB contenant de l'effluent entre les instants initial et final.

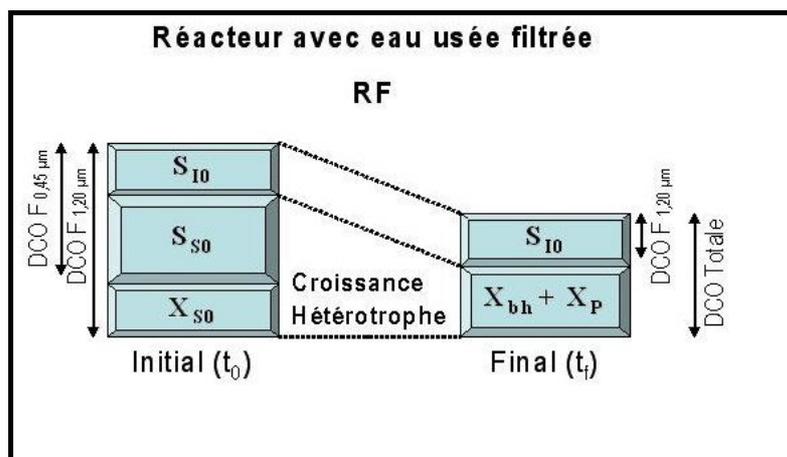


Figure 3.20. Evolution de la DCO dans les réacteurs RF contenant de l'effluent entre les instants initial et final.

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

1. La filtration à  $0,45 \mu\text{m}$  permet une séparation acceptable entre  $S_{s0}$  et  $X_{s0}$ . Par conséquent, on considère que la valeur de la DCO sera égale aux concentrations des fractions solubles inertes et rapidement biodégradables ( $DCO_{F0,45} = S_{s0} + S_{10}$ ).
2. La fraction de biomasse vivante dans l'eau usée peut être incluse dans la fraction soluble lentement biodégradable ( $X_S$ ).
3. Le rendement de croissance cellulaire  $f_p \cdot Y_H$  a la même valeur à la fin du test dans les deux réacteurs RB et RF (couple brute-filtrée).
4. La filtration à  $1,20 \mu\text{m}$  permet une séparation acceptable entre  $S_{10}$  et  $X_{10}$ . Dans la littérature, les données concernant la granulométrie de  $S_{10}$  sont rapportées comme variant entre  $1 \text{ nm}$  (Levine et al., 1985) et  $< 1,20 \mu\text{m}$  (Wentzel et al., 1999).

5. La formation de produits microbiens solubles inertes ( $S_{P0}$ ) dans les réacteurs est négligeable devant  $S_{I0}$ . Selon Orhon et Artan (1994), la production de  $S_{P0}$  dans les boues activées n'est pas significative devant  $S_{I0}$  pour une boue développée sur un affluent urbain à au moins 20°C.

En ce qui concerne la cinquième hypothèse, la concentration de la biomasse ajoutée ( $\Delta DCO_{BA}$ ) dans le système est en effet très faible en terme de matière organique carbonée :

$$\Delta DCO_{BA} = \frac{DCO_b \times V_b}{V_R} = \frac{6320 \text{mg.L}^{-1} \times 0,0005 \text{L}}{0,5 \text{L}} = 6,32 \text{mg.L}^{-1} \quad (3.7)$$

où  $DCO_b$  est la valeur initiale de la  $DCO$  de la boue ajoutée aux réacteurs,  $V_b$  — le volume de la biomasse ajouté dans chaque réacteur et  $V_R$  — le volume utile du mini-réacteur utilisé. Nous considérerons donc à la fin de l'expérience que les fractions  $X_b$  et  $X_P$  produits sont très faibles et peuvent être négligées pour obtenir les variables d'état dans le bilan de la  $DCO$  initiale et finale.

Nous pouvons calculer les valeurs des différentes fractions de la matière organique carbonée initiale présente dans le système selon l'équation ci-dessous :

$$DCO_T(t_0) = S_{S0} + S_{I0} + X_{S0} + X_{I0} + X_P + X_{BA} + X_{BH} \quad (3.8)$$

où  $DCO_T(t_0)$  est la matière organique carbonée totale mesurée au temps initial,  $S_{S0}$  — la matière organique carbonée soluble rapidement biodégradable,  $S_{I0}$  — la matière organique carbonée soluble inerte,  $X_{S0}$  — la matière organique carbonée particulaire lentement biodégradable,  $X_{I0}$  — la matière organique carbonée particulaire inerte,  $X_P$  — le produit de décomposition de la biomasse,  $X_{BA}$  — la biomasse autotrophe et  $X_{BH}$  — la biomasse hétérotrophe .

Nous pouvons également calculer la matière organique carbonée finale présente dans le système selon l'équation suivante :

$$DCO_T(t_f) = S_{I0} + X_{P0} + X_{I0} + X_{BA} + X_{BH} \quad (3.9)$$

où  $DCO_T(t_f)$  est la matière organique carbonée totale mesurée au temps final,  $S_{I0}$  — la matière organique carbonée soluble inerte,  $X_{P0}$  — le produit de décomposition de la biomasse,  $X_{I0}$  — la matière organique carbonée particulaire inerte,  $X_{BA}$  — la biomasse autotrophe et  $X_{BH}$  — la biomasse hétérotrophe .

La matière organique soluble inerte  $S_{I0}$  est obtenue directement à travers la mesure de la  $DCO$  filtrée finale (porosité 1,20  $\mu\text{m}$ ) selon l'équation :

$$S_{I0} = DCO_{F1,2}(t_f) \quad (3.10)$$

où  $DCO_{F1,2}(t_f)$  est la matière organique carbonée totale filtrée mesurée à la fin de l'essai.

La  $DCO$  rapidement biodégradable ( $S_S$ ) est obtenue selon la relation suivante :

$$S_{S0} = DCO_{F0,45}(t_0) - S_{I0} \quad (3.11)$$

où  $DCO_{F0,45}(t_0)$  est la matière organique carbonée totale filtrée (membrane en fibre de verre de porosité  $0,45\mu\text{m}$ ).

La fraction inerte particulaire ou insoluble,  $X_{I0}$ , est obtenue à travers l'équation ci-dessous :

$$X_{I0} = DCO_T(t_0) - (S_{I0} + S_{S0} + X_{S0}) \quad (3.12)$$

La fraction de la matière organique carbonée particulaire lentement biodégradable,  $X_{S0}$ , est donnée par l'équation suivante :

$$X_{S0} = \frac{DCO_T(t_0) - DCO_T(t_f)}{(1 - \rho_a)} - S_{S0} \quad (3.13)$$

où  $\rho_a$  est le rendement apparent cellulaire déjà noté dans l'équation 3.6.

La valeur de la biomasse ( $X_b$ ) peut être estimée dans l'eau usée par la différence entre la valeur de  $DCO$  mesurée initialement sans ajout de boues activées et la valeur obtenue pour celle d'échantillonensemencé ( $DCO_T(t_f)$ ).

### 3.4. SIMULATION

Cette section s'efforcera de décrire le programme et le protocole utilisés pour effectuer les simulations basées sur les données obtenues durant les tests de fractionnement, dans les deux situations suivantes :

- Evaluation de la dégradation de la matière organique, dans un réacteur discontinu, en utilisant comme variables d'entrée les valeurs expérimentales trouvées dans les tests de fractionnement ;
- Evaluation de l'effet de la variabilité du fractionnement de la matière organique dans une station d'épuration par boues activées, en régime permanent, selon le Benchmark Simulation Model 1 (BSM1).

#### 3.4.1. Simulation du Comportement des Mini-Réacteurs

La simulation a été réalisée à l'aide d'un programme (*SBRI*) développé par M.N. Pons, qui simule le comportement d'un réacteur discontinu de volume fixe égal à 1 L pour une période de réaction de 21 jours. La modèle biologique y utilisée est l'*ASMI* (Henze *et al.*, 1987). Le programme a été écrit en FORTRAN.

Les valeurs par défaut des paramètres cinétiques et stœchiométriques du modèle *ASMI* sont celles de Henze *et al.* (1987) modifiées (Copp, 2001) et sont reportées dans le tableau 3.3. Dans certains cas, un ajustement des paramètres cinétiques s'est révélé nécessaire ; les valeurs seront indiquées dans les parties concernées.

La résolution du système d'équations différentielles du modèle *ASMI* est effectuée par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. Le pas d'intégration est fixé à 0.005h. Le programme contient quatre étapes principales : l'initialisation, le calcul des dérivées par rapport au temps, la résolution du système d'équations différentielles et la gestion des données de sortie.

Notre but a été de réaliser la simulation avec les valeurs des variables d'état expérimentales (données initiales) et d'évaluer les valeurs finales de ces variables à la sortie du réacteur batch après une période de 21 jours. Nous avons comparé la valeur de la *DCO* expérimentale au 10<sup>ème</sup> jour de réaction avec celle trouvée dans la simulation. Ensuite, nous avons comparé les valeurs de variables d'état trouvées expérimentalement avec celles obtenues par simulation.

#### Protocole de la simulation dans le programme SBRI

- Saisie des valeurs initiales des variables d'état ( $S_{li}$ ,  $S_{Si}$ ,  $X_{li}$  et  $X_{Si}$ ) en concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;
- Enregistrement de ces données ;
- Exécution du programme *SBRI* pour effectuer la résolution du système d'équations différentielles (Runge-Kutta d'ordre 4) sur une période de 21 jours ;
- Enregistrement des résultats dans des fichiers.

**Tableau 3.3.** Valeurs par défaut des paramètres stoechiométriques (indépendants de la température) et des paramètres cinétiques du modèle ASM1 (d'après Henze et al., 1987).

|                              | Paramètre  | Symbole      | Valeur par défaut            | Unité  |
|------------------------------|--|--------------|------------------------------|--|
| Paramètres Stoechiométriques | Rendement cellulaire des autotrophes   | $Y_A$        | 0.24                         | g DCO cellulaire formé/g N oxydé                 |
|                              | Rendement cellulaire des hétérotrophes   | $Y_H$        | 0.67                         | g DCO cellulaire formé/g DCO oxydé               |
|                              | Fraction de la biomasse produisant de la matière particulaire inerte                 | $f_P$        | 0.08                         | Sans dimension                                   |
|                              | Teneur en azote de la biomasse   | $i_{XB}$     | 0.086                        | g N/g DCO dans la biomasse                       |
|                              | Teneur en azote de la fraction endogène  | $i_{XP}$     | 0.06                         | g N/g DCO dans la masse endogène                 |
| Paramètres Cinétiques        | Taux de croissance maximal des hétérotrophes   | $\mu_{Hmax}$ | 3.0 (10 °C)<br>6.0 (20 °C)   | 1/j  |
|                              | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour le substrat $S_S$                | $K_S$        | 20 (10 °C)<br>20 (20 °C)     | g DCO/m <sup>3</sup>                             |
|                              | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'oxygène                        | $K_{OH}$     | 0.2 (10 °C)<br>0.2 (20 °C)   | g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>                 |
|                              | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour les nitrates                     | $K_{NO}$     | 0.5 (10 °C)<br>0.5 (20 °C)   | g N-NO <sub>3</sub> / m <sup>3</sup>             |
|                              | Taux de décroissance des hétérotrophes   | $b_H$        | 0.20 (10 °C)<br>0.62 (20 °C) | 1/j  |
|                              | Facteur de correction pour la croissance des hétérotrophes en anoxie                 | $\eta_g$     | 0.8 (10 °C)<br>0.8 (20 °C)   | Sans dimension                                   |
|                              | Facteur de correction pour la vitesse d'hydrolyse en anoxie                          | $\eta_h$     | 0.4 (10 °C)<br>0.4 (20 °C)   | Sans dimension                                   |
|                              | Constante de vitesse d'hydrolyse en anoxie   | $k_h$        | 1.0 (10 °C)<br>3.0 (20 °C)   | g DCO lentement biodégradable/g DCO cellulaire.j |
|                              | Constante de demi-saturation des hétérotrophes pour l'hydrolyse de $X_S$             | $K_x$        | 0.01 (10 °C)<br>0.03 (20 °C) | g DCO lentement biodégradable/g DCO cellulaire   |
|                              | Taux de croissance maximal des autotrophes   | $\mu_{Amax}$ | 0.30 (10 °C)<br>0.80 (20 °C) | 1/j  |
|                              | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'ammoniaque                       | $K_{NH}$     | 1.0 (10 °C)<br>1.0 (20 °C)   | g N-NH <sub>4</sub> / m <sup>3</sup>             |
|                              | Constante de demi-saturation des autotrophes pour l'oxygène                          | $K_{OA}$     | 0.4 (10 °C)<br>0.4 (20 °C)   | g O <sub>2</sub> / m <sup>3</sup>                |
|                              | Constante de vitesse d'hydrolyse de $S_{nd}$ (=ammonification) par les hétérotrophes | $k_a$        | 0.08 (10 °C)<br>0.08 (20 °C) | m <sup>3</sup> /g DCO.j                          |
|                              | Taux de décroissance des autotrophes   | $b_a$        | 0.05 à 0.15 (20 °C)          | 1/j  |

### 3.4.1. L'Effet de la Variabilité du Fractionnement de la Matière Organique dans le Benchmark Simulation Model 1 (BSM1)

La simulation a été réalisée à l'aide d'un programme (en FORTRAN) développé par M.N. Pons selon Copp (2001).

Il contient quatre étapes principales : l'initialisation, le calcul des dérivées par rapport au temps, la résolution du système d'équations différentielles et la gestion des données de sortie.

Les valeurs par défaut des paramètres cinétiques et stoechiométriques utilisées sont celles du modèle *ASMI* (Henze *et al.*, 1987) modifiées (Copp, 2001) et reportées dans le tableau 3.3.

Le programme simule le fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées en régime stationnaire et dynamique (cf. Chapitre 1). Pour les simulations en régime stationnaire, les variables d'état introduites au début de la simulation sont celles obtenues à l'aide des fractions moyennes issues de nos essais de fractionnement de la *DCO* carbonée (tableau 3.4.) ainsi qu'avec les valeurs trouvées lors de l'étude bibliographique. La valeur de la *DCO* totale en entrée a été fixée à 381,91 mg.L<sup>-1</sup>. Nous avons considéré que les valeurs de *S<sub>O</sub>*, *S<sub>NO</sub>*, *X<sub>B,A</sub>* et *X<sub>P</sub>* étaient nulles dans l'eau d'entrée et *S<sub>ALK</sub>* a été fixé à 7. Après la simulation, nous avons récupéré les valeurs finales des variables d'état à la sortie de la *STEP* et cela nous a permis d'étudier l'effet de la variabilité du fractionnement de l'eau usée dans le *BSMI*.

**Tableau 3.4.** Indices des valeurs moyennes des variables d'état utilisées pendant la simulation.

| Variable d'état utilisée   | Indice |
|--|--------|
| Valeur moyenne globale obtenue lors de chaque manipulation         | G      |
| Valeur moyenne globale de la journée obtenue à chaque manipulation | GJ     |
| Manipulation globale de la soirée obtenue à chaque manipulation    | GN     |

#### Protocole de la simulation dans le programme BSM2V1 en régime stationnaire

- Saisie des données d'entrée de l'eau usée et ajout des valeurs des variables d'état (*S<sub>S</sub>*, *S<sub>I</sub>*, *X<sub>S</sub>*, *X<sub>I</sub>* et *X<sub>B,H</sub>*) ;
- Enregistrement de ces données ;
- Exécution du programme BSM2V1 pour la résolution du système d'équations différentielles (Runge-Kutta d'ordre 4) sur une période de 100 jours dans une STEP qui fonctionne en régime permanent ;
- Enregistrement des résultats dans des fichiers.

Pour le fonctionnement en régime dynamique, des fichiers d'influent ont été recalculés en se basant sur les résultats de nos différentes campagnes et en faisant l'hypothèse que la *DCO* totale journalière restait identique à celle du fichier original « temps sec » de *BSMI*. La variabilité hebdomadaire de la *DCO* totale a été conservée mais le même fractionnement a été appliqué à tous les jours de la semaine. Les autres variables n'ont pas été modifiées.

#### **Protocole de la simulation dans le programme BSM2V1 en régime dynamique**

- Saisie des données d'entrée de l'eau usée et ajout des valeurs des variables d'état ( $S_S$ ,  $S_I$ ,  $X_S$ ,  $X_I$  et  $X_{B,H}$ ) ;
- Enregistrement de ces données ;
- Exécution du programme BSM2V1 pour la résolution du système d'équations différentielles (Runge-Kutta d'ordre 4) sur une période de 100 jours en régime permanent suivi de 28 jours de temps sec, le tout en boucle ouverte;
- Enregistrement des résultats dans des fichiers et évaluation des performances sur les sept derniers jours.

---

---

# CHAPITRE 4

---

---

## Caractérisation et Etude de la Variabilité du Fractionnement des Eaux Usées Urbaines dans les Systèmes de Traitement par Boues Activées

“Ultrapassa-te a ti mesmo a cada dia, a cada instante... Não por vaidade, mas para corresponderes à obrigação sagrada de contribuir sempre mais e sempre melhor, para a construção do Mundo...”

“Dépasse-toi toi même chaque jour, chaque instant... Non par vanité, mais pour correspondre à l’obligation sacrée de contribuer toujours plus et toujours mieux, à la construction du monde. »

---

*Du livre “Milles Raisons pour Vivre”*

**Dom Hélder Câmara**

*(Archevêque brésilien)*

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats expérimentaux obtenus par les différentes variables carbonées du modèle *ASMI* mesurées durant sept campagnes effectuées entre juin 2005 et novembre 2006. Nous avons analysé des échantillons prélevés en différentes saisons et différents jours de la semaine dans le but de déterminer au mieux les causes possibles de la variabilité horaire et journalière.

Les résultats ont été obtenus avec des échantillons d’eaux usées regroupés en 4h/24h et 2h/24h pour la mise au point et la validation du protocole proposé. La variabilité du fractionnement sera discutée et nous réaliserons une comparaison entre les différences de composition des eaux usées étudiées (effluent brut et primaire). Nous confronterons également les résultats des analyses conventionnelles avec ceux des mesures des spectres d’absorbance *UV/VIS* et de fluorescence synchrone.

## 4.1 MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EAUX USEES

### 4.1.1. Premiers Essais Préliminaires : Réacteurs Parfaitement Agités de Type I et II

Le protocole du test de biodégradabilité de la pollution dans les *ERU* proposé par Stricker (2000) a été testé lors d'essais préliminaires pour la mise en place du test et l'évaluation des modes opératoires d'analyses des paramètres. Les réacteurs de type I et II ont été utilisés pour faciliter l'étude de la cinétique des processus biologiques mis en jeu. Les expériences réalisées avec ces réacteurs ne présentent pas de restrictions quant au volume utilisé dans l'exécution des analyses réalisées. Le suivi de la dégradation de la *MO* a été vérifié principalement par moyen des analyses spectroscopiques. Les analyses des paramètres globaux (comme la DCOT, la DCOS, l'azote ammoniacal) ont été réalisées au début et fin des manipulations. Ces résultats seront exploités dans le chapitre 5, qui présentera les simulations dynamiques dans les réacteurs. Dans cette étape de mise au point du protocole, nous avons noté les éventuels problèmes tant du point de vue des méthodes analytiques que de ceux des conditions opératoires et du fonctionnement des réacteurs.

Dans ce paragraphe nous concentrerons notre regard sur nos observations ; aucun résultat n'y sera donc présenté. Les manipulations réalisées pour la mise au point du protocole seront présentées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1.** Premières campagnes réalisées pour la mise au point du protocole.

| Code | Jour                            | Période d'exécution      | Conditions expérimentales  | Météorologie  |
|------|---------------------------------|--------------------------|--|---------------|
| MP1  | lundi 13h                       | octobre à novembre 2004  | 1 réacteur avec <i>EUR</i> brute (5.0 L)   | Temps sec     |
| MP2  | lundi 13h30                     | novembre à décembre 2004 | 3 réacteurs (1.5 L) avec <i>EUR</i> : brute ( <i>RB</i> ), filtrée sur 1.20 $\mu\text{m}$ ( <i>RF</i> ) et filtrée sur 0.45 $\mu\text{m}$ ( <i>RFF</i> ) | Temps sec     |
| MP3  | lundi 08h30                     | janvier 2005             | 3 réacteurs (1.5 L) avec <i>EUR</i> : <i>RB</i> , <i>RF</i> et <i>RFF</i>  | Pluie la nuit |
| MP4  | lundi 13h                       | janvier 2005             | 3 réacteurs avec 1.5L et 3 réacteurs avec 0.5 L de <i>EUR</i> : <i>RB</i> , <i>RF</i> et <i>RFF</i>  | Temps sec     |
| MP5  | lundi 13 h                      | février 2005             | Analyse d'effluent brut  | Temps sec     |
| MP6  | dimanche 16h jusqu'au lundi 15h | mars à avril 2005        | Test de fractionnement de <i>EUR</i> brute et filtrée regroupées 4h/24h (12 réacteurs 0.5L)  | Temps sec     |
| MP7  | lundi 13h                       | avril à mai 2005         | Test de fractionnement pour évaluation de la reproductibilité (12 réacteurs 0.5 L)   | Temps sec     |

### 4.1.2. Problèmes et Difficultés Initiales

L'analyse de la *DCO* s'est montrée le point sensible dans le test de biodégradabilité. Dans les premiers essais, nous avons étudié la fiabilité des modes opératoires utilisés dans

notre laboratoire. Nous avons tout d'abord vérifié les deux modes opératoires possibles pour la lecture de la *DCO* dans le spectrophotomètre Hach :

- soit en utilisant un programme interne de l'appareil pour le dosage de la *DCO* (réponse en concentration) ;
- soit en saisissant la longueur d'onde souhaitée - réponse en absorbance, ultérieurement convertie en concentration, par moyen de droite d'étalonnage.

Nous avons analysé quatre échantillons en même temps et avec répétitions authentiques, c'est-à-dire, sous les mêmes conditions d'analyse (blanc, réactifs, réacteur, température, temps de réaction, etc.). Le tableau 4.2 présente les résultats obtenus au cours ce test de vérification de l'incertitude de mesure de la *DCO*. Les écarts type et les variances calculées pour les mesures réalisées dans le mode opératoire 2 (saisie de la longueur d'onde) ont été inférieurs aux valeurs obtenues dans le mode opératoire 1. Le coefficient de variation (*CV*) calculé pour le mode 2 a aussi renforcé notre choix quant à l'utilisation de ce mode opératoire.

**Tableau 4.2.** Comparaison de l'incertitude de la *DCO* utilisant deux modes opératoires de lecture.

| Mode     | Echant. | DCO                   |     |     |     | $\mu^{(†)}$ | s    | Variance                           | CV <sup>(††)</sup> |
|----------|---------|-----------------------|-----|-----|-----|-------------|------|------------------------------------|--------------------|
|          |         | L 1                   | L 2 | L 3 | L 4 |             |      |                                    |                    |
|          |         | (mg.L <sup>-1</sup> ) |     |     |     |             |      | (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> | (%)                |
| Mode 1*  | EUR 1   | 428                   | 418 | 416 | 490 | 438         | 35.1 | 1229                               | 8.0                |
|          | EUR 2   | 364                   | 366 | 352 | 346 | 357         | 9.6  | 92                                 | 2.7                |
|          | EUR 3   | 170                   | 152 | 164 | 140 | 156         | 13.3 | 177                                | 8.5                |
|          | EUR 4   | 164                   | 158 | 210 | 184 | 179         | 23.5 | 551                                | 13.1               |
| Mode 2** | EUR 1   | 488                   | 457 | 483 | 484 | 478         | 14.2 | 201                                | 3.0                |
|          | EUR 2   | 398                   | 391 | 407 | 393 | 397         | 7.1  | 51                                 | 1.8                |
|          | EUR 3   | 217                   | 252 | 211 | 218 | 224         | 18.6 | 346                                | 8.3                |
|          | EUR 4   | 167                   | 180 | 184 | 169 | 175         | 8.3  | 69                                 | 4.7                |

<sup>(†)</sup>Valeur de la moyenne calculée pour chaque échantillon.

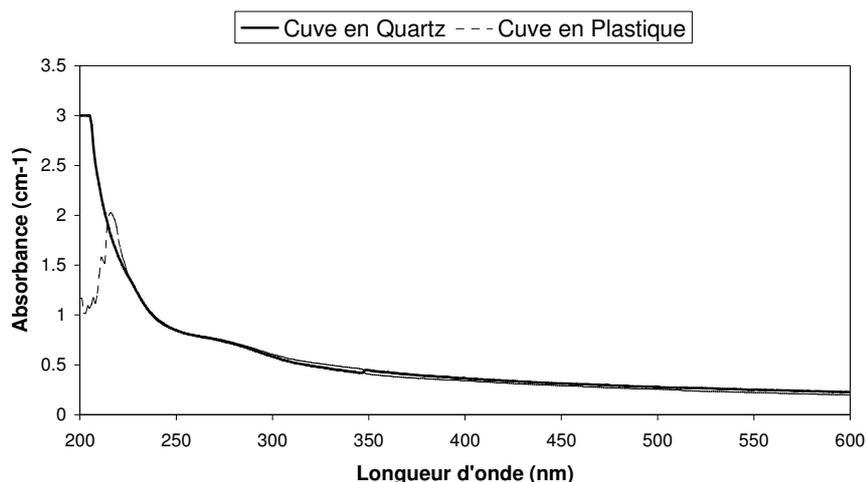
<sup>(††)</sup>Coefficient de variation ou écart type relatif ( $CV = 100 \cdot (s/\mu)$ ).

\* Programme interne pour mesurer la *DCO* en concentration.

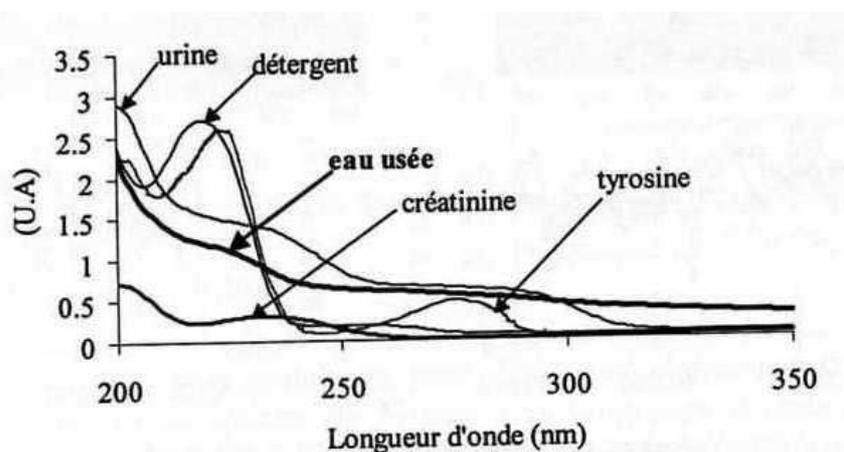
\*\* Longueur d'onde saisie et réponse en absorbance.

L = mesure de la *DCO*.

En ce qui concerne les analyses spectroscopiques, nous avons testé la possibilité de l'application des cuves en plastique dans la mesure des spectres *UV/VIS* et de fluorescence synchrone pour remplacer celles en quartz. Les cuves en matière plastique (Brand) permettent, en tant qu'articles à usage unique, d'éviter toute contamination provoquée par les dépôts de matière organique provenant des échantillons analysés. Néanmoins, les spectres obtenus avec les cuves en matière plastique, pourtant réputées valables dans l'*UV*, sont différents de l'empreinte normalement présentée pour les eaux usées domestiques, comme nous pouvons le voir dans les figures 4.1 et 4.2. En fait le matériau de ces cuves bloque le rayonnement *UV* inférieur à 220 nm.



**Figure 4.1.** Spectres UV/VIS mesurés avec cuve en quartz et plastique pour échantillon d'eau usée prélevé le 11 janvier 2005 à 8h30.



**Figure 4.2.** Spectres UV de l'eau usée, d'un détergent et de différents composants anthropiques (d'après Le Bonté, 2003).

Pour le fonctionnement des minis réacteurs, nous avons réalisé deux changements dans le système (figure 4.3). La première modification a été l'adoption de clapets anti-retour dans les tuyaux d'alimentation d'air atmosphérique, ce afin d'éviter le retour des liquides placés dans les réacteurs, en ce qui concerne les échantillons des eaux brutes et filtrées, dans le système d'aération. La seconde modification implémentée a été l'alimentation des réacteurs avec de l'air humide. Les premiers essais de fractionnement ont donné des résultats incohérents à cause de l'évaporation excessive de l'eau usée dans chaque réacteur. La solution adoptée pour minimiser ce problème a été le simple passage de l'air dans un bac fermé rempli d'eau déminéralisée. Ainsi l'air d'alimentation est suffisamment humide pour garantir le volume d'échantillon quasiment constant dans chaque réacteur au cours du test de biodégradabilité.



*Figure 4.3. Systèmes réactionnels utilisés dans les tests de biodégradabilité.*

### 4.1.3. L'incertitude sur l'analyse de la DCO

La variabilité aléatoire des mesures est un problème commun à tous les expérimentateurs ; il atteint tous les types d'analyses. L'interprétation des résultats passe au préalable par la détermination de l'incertitude d'une mesure dans les analyses chimiques ou physiques. La définition de l'incertitude est un paramètre associé à une mesure ou à un résultat pour caractériser la dispersion raisonnable que l'on peut associer au mesurande (Feinberg, 1996 ; Ribani *et al.*, 2004).

Dans ce paragraphe nous présenterons les expérimentations réalisées afin de déterminer l'incertitude dans la mesure de la DCO dans les modes opératoires du laboratoire. Pour ce faire, nous avons déterminé la limite de détection (*LD*), la limite de quantification (*LQ*) et la répétitivité associées au protocole d'analyse de ce paramètre.

#### 4.1.3.1. Limite de détection et quantification

La limite de détection est un critère, très répandu en chimie analytique, qui découle directement de l'étalonnage.

La limite de détection est constituée par la plus petite concentration ou teneur de la substance analysée pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites par la méthode. A son tour, la limite de quantification est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

Il existe différentes méthodes pour la détermination de ces critères et ceci mène à une certaine confusion. Nous avons utilisé la méthode de détermination au moyen de la droite d'étalonnage (Feinberg, 1996).

Dans cette méthode, la limite de détection est considérée comme étant la plus petite concentration que l'on puisse distinguer du blanc, avec un risque de 1 % de garder des échantillons ne contenant rien. D'où :

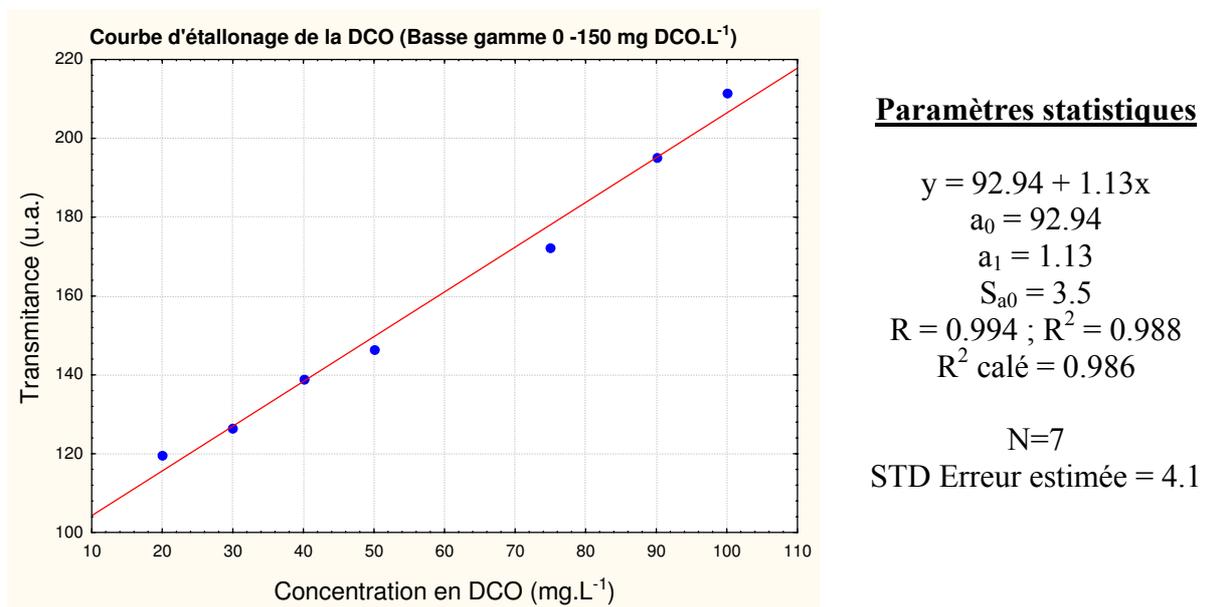
$$Y_{LD} = a + 3S_a \quad (\text{Réponse à la limite de détection}) \quad (4.1)$$

$$X_{LD} = \frac{(a + 3S_a)}{b} \quad (\text{Limite de détection}) \quad (4.2)$$

où  $S_a$  est l'écart type sur l'ordonnée à l'origine de la droite de régression ;  $a$  est le zéro et  $b$  est la sensibilité de la droite d'étalonnage considérée.

Le raisonnement est le même pour  $LQ$  où le facteur de multiplication est de 10. Le coefficient 3 peut être interprété comme une variable de Student correspondant à niveau de risque d'erreur de 1%. En revanche, le coefficient 10 est purement conventionnel (Feinberg, 1996).

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage avec plusieurs concentrations (20, 30, 40, 50, 75, 90 et 100 mg DCO.L<sup>-1</sup>) de la solution standard de *KHP*. Dans la pratique, pour construire une courbe d'étalonnage sont nécessaires au minimum cinq points ; le point zéro ne devrait pas être utilisé afin d'éviter des erreurs aléatoires associées (Thompson *et al.*, 2002). La figure 4.4 présente la droite d'étalonnage utilisée pour calculer les paramètres statistiques. C'est avec cette courbe que nous avons calculé les  $LD$  et  $LQ$ , comme il est présenté dans le tableau 4.4.



**Figure 4.4.** Courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination des  $LD$  et  $LQ$  et les paramètres statistiques calculés.

**Tableau 4.3.** Les  $LD$  et  $LQ$  calculées pour la méthode de la DCO.

| Critère                  | X = DCO<br>(mg DCO.L <sup>-1</sup> ) | Y = Transmittance<br>(u.a.) |
|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Limite de détection      | 8                                    | 103                         |
| Limite de quantification | 27                                   | 128                         |

La précision déclarée pour le protocole de mesure de la *DCO* (méthode 8000 Hach ®) est égale à 5%. Ainsi, on doit considérer les valeurs de  $LD$  et  $LQ$  comme étant respectivement égales à  $8 \pm 0.5$  mg DCO.L<sup>-1</sup> et  $27 \pm 1.5$  mg DCO.L<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus pour la *DCO* dans les systèmes bruts et filtrés au temps final de la manipulation sont très faibles et se trouvent parfois quasiment dans la même gamme du  $LQ$  déterminée. Il faut redoubler d'attention lorsque l'on trouve de telles valeurs pour éviter de commettre des erreurs dans le calcul des variables d'état.

## 4.1.3.2. Détermination de la répétitivité

Nous avons effectué par la suite des essais afin de déterminer la répétitivité de la mesure de la DCO dans les résultats pour les gammes d'analyse utilisées (0-1500 mg DCO.L<sup>-1</sup> et 0-150 mg DCO.L<sup>-1</sup>). Pour déterminer la répétitivité des résultats obtenus dans le laboratoire, une expérience a été effectuée sur des échantillons de la STEP de Nancy-Maxéville (point P1 d'échantillonnage dans le dessableur). Les échantillons ont été prélevés le même jour à différentes heures : à 9h pour un échantillon peu chargé et à 11h30 pour un échantillon chargé correspondant à la plage horaire d'arrivée des effluents du matin. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4.** Mesures de la DCO totale dans deux échantillons d'eau usée de la STEP Nancy-Maxéville pour déterminer la répétitivité de la méthode.

| Gamme d'analyse   | Mesure numéro | Mesures d'absorbances |       |       |       | Moyenne des mesures | DCOT mesurée<br>(mg DCO.L <sup>-1</sup> ) |
|---|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|---------------------|---|
|   |               | (cm <sup>-1</sup> )   |       |       |       |                     |   |
| 0-1500 mg DCO.L <sup>-1</sup><br>(échantillon chargé – 11h30) | 1             | 0.171                 | 0.168 | 0.168 | 0.164 | 0.168               | 552.8                                     |
|   | 2             | 0.165                 | 0.168 | 0.168 | 0.167 | 0.167               | 550.4                                     |
|   | 3             | 0.162                 | 0.164 | 0.163 | 0.167 | 0.164               | 541.1                                     |
|   | 4             | 0.169                 | 0.173 | 0.174 | 0.17  | 0.172               | 564.4                                     |
|   | 5             | 0.162                 | 0.161 | 0.164 | 0.16  | 0.162               | 534.1                                     |
|   | 6             | 0.168                 | 0.162 | 0.167 | 0.163 | 0.165               | 544.2                                     |
|   | 7             | 0.178                 | 0.165 | 0.187 | 0.167 | 0.174               | 572.9                                     |
|   | 8             | 0.174                 | 0.167 | 0.173 | 0.168 | 0.171               | 561.3                                     |
|   | 9             | 0.165                 | 0.167 | 0.164 | 0.166 | 0.166               | 545.8                                     |
|   | 10            | 0.169                 | 0.181 | 0.167 | 0.188 | 0.176               | 579.1                                     |
|   | 11            | 0.169                 | 0.17  | 0.168 | 0.176 | 0.171               | 562.1                                     |
|   | 12            | 0.168                 | 0.169 | 0.163 | 0.166 | 0.167               | 548.9                                     |
|   | 13            | 0.174                 | 0.172 | 0.184 | 0.174 | 0.176               | 578.4                                     |
|   | 14            | 0.178                 | 0.17  | 0.176 | 0.167 | 0.173               | 568.3                                     |
|   |               | <b>Moyenne</b>        |       |       |       | <b>0.169</b>        | <b>560</b>                                |
|   |               | <b>CV (%)</b>         |       |       |       | <b>2.7</b>          | <b>2.5</b>                                |
| 0-150 mg DCO.L <sup>-1</sup><br>(échantillon peu chargé – 9h) | 1             | 0.05                  | 0.05  | 0.044 | 0.048 | 0.048               | 181.1                                     |
|   | 2             | 0.056                 | 0.051 | 0.057 | 0.044 | 0.052               | 193.6                                     |
|   | 3             | 0.04                  | 0.039 | 0.044 | 0.037 | 0.04                | 156.3                                     |
|   | 4             | 0.048                 | 0.047 | 0.043 | 0.05  | 0.047               | 178                                       |
|   | 5             | 0.048                 | 0.051 | 0.045 | 0.048 | 0.048               | 181.1                                     |
|   | 6             | 0.042                 | 0.044 | 0.045 | 0.04  | 0.043               | 164.9                                     |
|   | 7             | 0.052                 | 0.05  | 0.05  | 0.051 | 0.051               | 189.7                                     |
|   | 8             | 0.054                 | 0.048 | 0.048 | 0.049 | 0.05                | 186.6                                     |
|   | 9             | 0.04                  | 0.047 | 0.04  | 0.047 | 0.044               | 167.2                                     |
|   | 10            | 0.05                  | 0.052 | 0.046 | 0.045 | 0.048               | 181.9                                     |
|   | 11            | 0.037                 | 0.047 | 0.041 | 0.042 | 0.042               | 161.8                                     |
|   | 12            | 0.037                 | 0.038 | 0.041 | 0.039 | 0.039               | 152.4                                     |
|   |               | <b>Moyenne</b>        |       |       |       | <b>0.046</b>        | <b>175</b>                                |
|   |               | <b>CV (%)</b>         |       |       |       | <b>9.4</b>          | <b>7.8</b>                                |

Les expériences accomplies sur les échantillons de faibles et fortes charges en *DCO* nous montrent que pour des échantillons chargés, les résultats sont bons avec un écart type relatif de 2.5 %. En revanche pour les échantillons faiblement chargés, l'utilisation de la gamme 0-150 pour la mesure de la *DCO* présente des limites avec un coefficient de variation de 7.8 %. Une gamme d'analyse intermédiaire serait sûrement la solution pour permettre une meilleure détection par le laboratoire de la *DCO* présente dans les échantillons.

Ainsi la gamme 0-750 mg DCO.L<sup>-1</sup> a été employée pour déterminer la *DCO* à faible charge. La nouvelle gamme a été testée avec une solution standard de potassium-hydrogénéphthalate (*KHP*) pour identifier les longueurs d'onde donnant les meilleures réponses. Une courbe d'étalonnage a été réalisée à partir de différentes dilutions d'une solution mère de *KHP* (750, 563, 375, 188, 94, 75 et 37.5 mg DCO.L<sup>-1</sup>). Plusieurs longueurs d'onde ont été retenues (605, 610, 620 et 625 nm) lors de la mesure des spectres *UV/VIS* de la solution de *KHP*. Cependant la meilleure corrélation entre la concentration des différentes solutions de *KHP* et l'absorbance a été vérifiée pour la longueur d'onde 620 nm.

Une expérience pour déterminer la répétitivité de la mesure de la *DCO* pour cette gamme a été réalisée. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.5. Avec la nouvelle gamme 0-750 mgDCO.L<sup>-1</sup> nous avons trouvé de bons résultats conformément au CV s'élevant à 5.5 % pour les échantillons à faibles charges, par rapport aux résultats observés avec la gamme 0-150 mg DCO.L<sup>-1</sup>.

**Tableau 4.5.** Mesures de la *DCO* totale dans deux échantillons d'eau usée de la STEP Nancy-Maxéville pour déterminer la répétitivité de la méthode.

| Gamme d'analyse  | Mesure numéro | Mesures d'absorbances |       |       |       | Moyenne des mesures | DCO totale mesurée (mgDCO.L <sup>-1</sup> ) |
|--|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|---------------------|---|
|  |               | (cm <sup>-1</sup> )   |       |       |       |                     |   |
| 0-750 mgDCO.L <sup>-1</sup><br>(échantillon faible charge) | 1             | 0.053                 | 0.051 | 0.046 | 0.055 | 0.051               | 144.7                                       |
|  | 2             | 0.062                 | 0.053 | 0.055 | 0.052 | 0.056               | 157.3                                       |
|  | 3             | 0.051                 | 0.049 | 0.055 | 0.055 | 0.053               | 148.4                                       |
|  | 4             | 0.043                 | 0.056 | 0.045 | 0.047 | 0.048               | 134.4                                       |
|  | 5             | 0.051                 | 0.055 | 0.063 | 0.048 | 0.054               | 153.6                                       |
|  | 6             | 0.055                 | 0.054 | 0.061 | 0.056 | 0.057               | 160.2                                       |
|  | 7             | 0.053                 | 0.054 | 0.054 | 0.048 | 0.052               | 147.7                                       |
|  | 8             | 0.053                 | 0.052 | 0.052 | 0.056 | 0.053               | 150.6                                       |
|  | 9             | 0.048                 | 0.053 | 0.051 | 0.058 | 0.053               | 148.4                                       |
|  | 10            | 0.053                 | 0.055 | 0.049 | 0.04  | 0.049               | 138.8                                       |
|  | 11            | 0.048                 | 0.045 | 0.05  | 0.053 | 0.049               | 138.1                                       |
|  |               | <b>Moyenne</b>        |       |       |       | <b>0.052</b>        | <b>147</b>                                  |
|  |               | <b>CV (%)</b>         |       |       |       | <b>5.2</b>          | <b>5.5</b>                                  |

#### 4.2. FRACTIONNEMENT DE LA DCO ET CARACTERISATION DES EAUX USEES URBAINES

Les études pour le fractionnement de la *DCO* ont été réalisées entre février 2005 et novembre 2006. Notre but était d'évaluer les principaux facteurs responsables de la variabilité dans la composition des eaux usées.

Nous avons effectué les prélèvements d'échantillons sur 24h, différents jours de la semaine (jours ouvrables et week-end) et en différentes saisons, mais toutes les campagnes

ont été réalisées par temps sec. La plupart des prélèvements ont été effectués sur la station d'épuration de Nancy-Maxéville, sauf la manipulation 6 réalisée sur la *STEP* de Pont-à-Mousson. Le tableau 4.6 présente les caractéristiques des prélèvements de chaque campagne réalisée.

**Tableau 4.6.** Campagnes de fractionnement de la matière organique par temps sec.

| Code           | Jour     | Mois           | Saison    | Type d'Effluent                         |
|----------------|----------|----------------|-----------|---|
| 1              | Dimanche | Juin 2005      | Été       | Eau usée brute – Dessableur             |
| 2              | Jeudi    | Novembre 2005  | Automne   | Eau usée brute – Dessableur             |
| 3              | Lundi    | Février 2006   | Hiver     | Eau usée brute – Dessableur             |
| 4              | Mardi    | Juin 2006      | Printemps | Eau usée brute – Dessableur             |
| 5              | Mercredi | Juillet 2006   | Été       | Eau usée brute – Dessableur             |
| 6 <sup>a</sup> | Jeudi    | Septembre 2006 | Automne   | Eau usée brute – Canal d'entrée         |
| 7              | Mercredi | Novembre 2006  | Automne   | Primaire – sortie du décanteur primaire |

<sup>a</sup> Campagne réalisée dans la *STEP* de Pont-à Mousson.

La plupart des essais de fractionnement ont été menés avec des échantillons moyens d'effluent brut ou primaire qui ont été regroupés en 2h/24h, sauf pour les manipulations 1 et 2 qui ont été réalisées avec des échantillons regroupés en 4h/24h.

### 4.3. CARACTERISATION GLOBALE DES EAUX USEES DOMESTIQUES

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats obtenus lors des analyses de caractérisation globale de la pollution présente dans les eaux usées dans les campagnes réalisées pour le fractionnement de la *DCO*.

Avant de lancer le test de biodégradabilité, nous avons analysé les échantillons moyens des eaux usées obtenus au préalable par le mélange des échantillons en 4h/24h ou en 2h/24h. Nous avons analysé les paramètres suivants : *DCOT* totale (*DCOT*), *DCO* soluble (*DCOS*), *DBO*<sub>5</sub>, azote ammoniacal, turbidité, les *MS* et les *MES*. Pour les premières manipulations, la détermination de la *DBO*<sub>5</sub> a été réalisée dans des échantillons plus concentrés dû à la quantité limitée de flacons disponibles (six flacons). Les analyses spectroscopiques ont également été effectuées et leurs résultats seront ensuite discutés dans la section 4.6 de ce chapitre.

#### 4.3.1. Caractérisation Globale

Dans le tableau 4.7 sont données les valeurs moyennes des caractéristiques physiques et physico-chimiques mesurées des échantillons moyens analysés. Les résultats pour chaque échantillon au cours de toutes les campagnes sont présentés dans les Annexes 3.

Les résultats moyens des paramètres pour les eaux usées brutes présentés dans le tableau 4.7 se montrent du même ordre de grandeur sauf quelques exceptions. Néanmoins, si nous observons les valeurs mesurées pour chaque échantillon, nous constatons séparément une importante variabilité entre eux. Cette variabilité entre les concentrations mesurées des échantillons est confirmée par les écarts type (placés entre parenthèses) mis en évidence dans ce tableau.

Les échantillons des eaux usées brutes provenant de Pont-à-Mousson sont dans la même gamme des valeurs mesurées par ceux de Nancy-Maxéville. L'exception a été observée pour le contenu en ammonium : les échantillons prélevés à Pont-à-Mousson ont présenté une charge inférieure (diminution d'environ 45 %) par rapport à celle enregistrée dans la station de Nancy-Maxéville.

Les charges les plus élevées de la pollution mesurée en tant que matières sèches ont été quantifiées par les études menées en automne (études 2 et 6) dans les deux stations d'épuration suivies.

### 4.3 Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

**Tableau 4.7.** Résultats généraux de la caractérisation d'eau usée analysée dans les campagnes de caractérisation réalisées.

| STEP | Etude             | Paramètres (mg.L <sup>-1</sup> ) |                           |        |             |                  |             |                    |              |              |               |        |             |             |             |
|------|-------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|-------------|------------------|-------------|--------------------|--------------|--------------|---------------|--------|-------------|-------------|-------------|
|      |                   | DCOT                             |                           | DCOS   |             | DBO <sub>5</sub> |             | NH <sub>4</sub> -N |              | MS           |               | MES    |             | Turbidité*  |             |
|      |                   | Gamme                            | μ                         | Gamme  | μ           | Gamme            | μ           | Gamme              | μ            | Gamme        | μ             | Gamme  | μ           | Gamme       | μ           |
| A    | 1 <sup>a</sup>    | 169-618                          | 432<br>(150) <sup>†</sup> | 68-128 | 114<br>(23) | 60-180           | 135<br>(37) | 34-54              | 43<br>(5)    | 741-<br>1154 | 917<br>(109)  | ND     | 35-126      | 80<br>(24)  |             |
|      | 2 <sup>b</sup>    | 222-610                          | 457<br>(145)              | 69-113 | 96<br>(19)  | 20-60            | 30<br>(15)  | 27-50              | 40<br>(6)    | 800-<br>2200 | 1600<br>(467) | ND     | 65-189      | 129<br>(31) |             |
|      | 3 <sup>c</sup>    | 208-757                          | 497<br>(183)              | 79-190 | 156<br>(45) | 10-180           | 157<br>(17) | 23-58              | 36.4<br>(6)  | 401-<br>1429 | 699<br>(207)  | ND     | 53-194      | 122<br>(38) |             |
|      | 4 <sup>d</sup>    | 266-555                          | 424<br>(97)               | 52-157 | 121<br>(42) | ND               | 28-47       | 36.5<br>(4)        | ND           | ND           | ND            | ND     | 192-<br>351 | 275<br>(37) |             |
|      | 5 <sup>a</sup>    | 140-831                          | 384<br>(175)              | 46-126 | 94<br>(30)  | 160-360          | 217<br>(48) | ND                 | 333-<br>1212 | 928<br>(290) | ND            | ND     | 53-470      | 175<br>(61) |             |
| B    | 6 <sup>b</sup>    | 255-563                          | 441<br>(100)              | 95-224 | 131<br>(38) | 100-210          | 173<br>(29) | 20-37              | 26.9<br>(3)  | 606-<br>2059 | 1106<br>(386) | 21-336 | 101<br>(51) | 170-<br>392 | 270<br>(51) |
| A    | 7 <sup>b,**</sup> | 102-249                          | 199<br>(48)               | 18-46  | 34<br>(8)   | 5-115            | 66<br>(38)  | 15-37              | 25.6<br>(4)  | 461-691      | 534<br>(35)   | 30-81  | 55<br>(11)  | 56-164      | 126<br>(34) |

a : été ; b : automne ; c : hiver ; d : printemps.

<sup>†</sup>Valeur moyenne et l'écart type entre ( ) recueillis dans chaque étude.

\* Unité en NTU

\*\* Eau usée primaire

ND : Non déterminé.

A : Nancy-Maxéville ; B : Pont-à-Mousson

Nous situerons d'abord notre discussion sur nos résultats moyens par rapport aux valeurs de la bibliographie, puis nous comparerons les échantillons entre eux.

### Comparaison de nos résultats avec les valeurs de la bibliographie

La caractérisation globale de la qualité des eaux usées domestiques brutes constituait le but ou point de départ indispensable dans plusieurs études réalisées dans les stations de traitement. Le tableau 4.8 présente la qualité des eaux usées brutes mesurée dans des études sélectionnées pour les paramètres globaux : *DCOT* et *DCOS*, *DBO<sub>5</sub>*, les *MES* et l'azote ammoniacal.

Les études menées par Eliosov et Argammon (1995) ont mis en évidence un affluent de qualité en charge carbonée totale plus élevée. Néanmoins, dans l'étude de Sanz et Polanco (1992), les eaux usées présentaient une teneur en l'azote ammoniacal plus faible. A son tour, Garuti *et al.* (1992) ont constaté que l'affluent analysé avait une importante charge carbonée et azotée. Ces résultats recueillis dans chaque travail nous indiquent comme la qualité de l'affluent est une caractéristique spécifique et subite des variations d'un lieu à l'autre.

En ce qui concerne notre résultat moyen, nous observons que les eaux usées analysées par rapport aux autres études sont classifiées comme d'affluent domestique typique avec charge polluante de concentration moyenne. Parmi les résultats donnés dans le tableau 4.8, notre étude a trouvé des similitudes avec les résultats obtenus par Orhon *et al.* (1997) dans les stations d'épuration d'Istanbul.

**Tableau 4.8.** Etudes de caractérisation des eaux usées domestiques.

| Référence                                | Paramètres (mg.L <sup>-1</sup> ) |      |                  |     |                    |
|--|----------------------------------|------|------------------|-----|--------------------|
|  | DCOT                             | DCOS | DBO <sub>5</sub> | MES | NH <sub>4</sub> -N |
| Sanz et Polanco (1992)                   | 475                              | 260  | 325              | 190 | 14                 |
| Garuti <i>et al.</i> (1992)              | 585                              | 170  | -                | 321 | 52.7               |
| Chudoba et Pannier (1994)                | 500                              | 350  | 200              | 150 |                    |
| Eliosov et Argammon (1995)               | 635                              | 205  | 201              | 356 | 40                 |
| Chavez-Mejia et Jimenez-Cisneiros (1996) | 416                              | 270  | 149              | 155 | 44                 |
| Orhon <i>et al.</i> (1997)               | 410                              | 140  | 180              | 210 | 30                 |
| Cette étude                              | 439                              | 119  | 142              | 101 | 37                 |

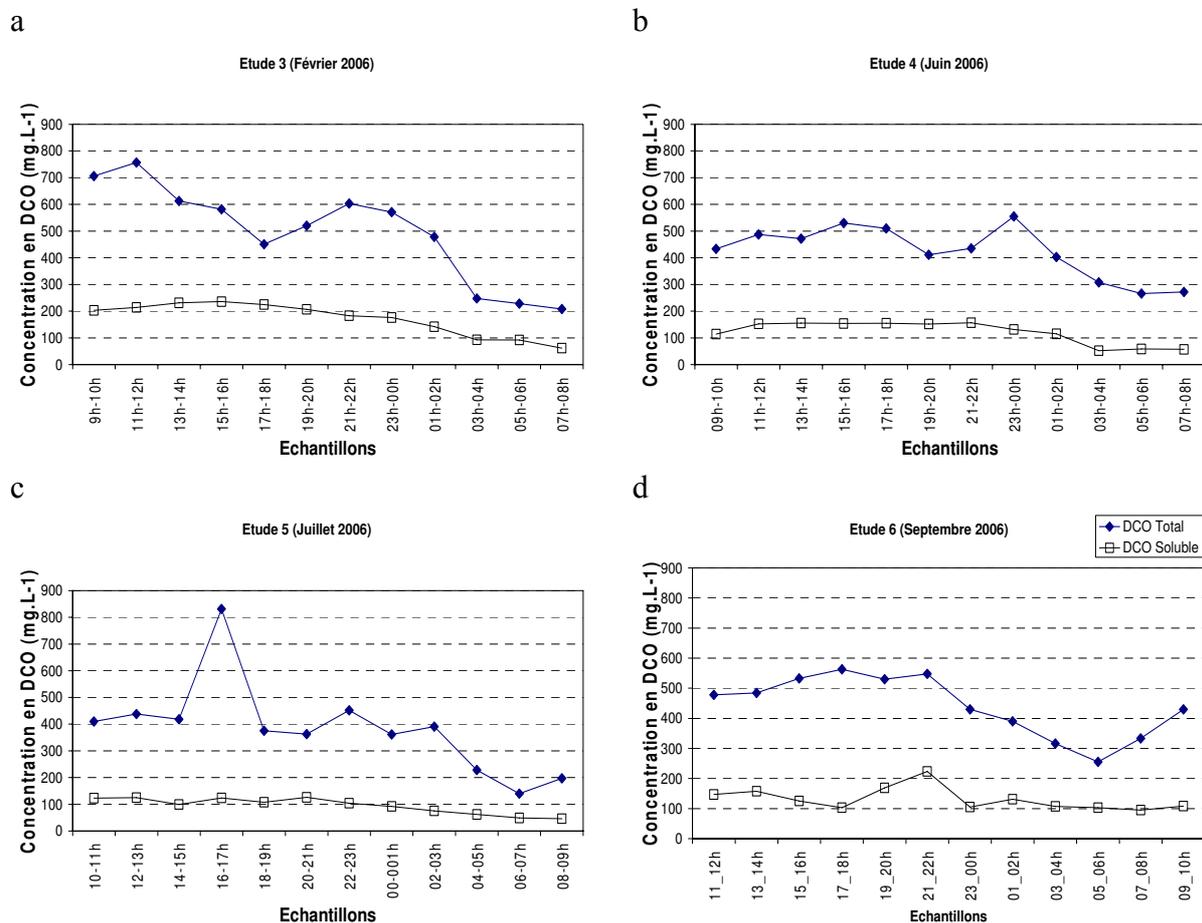
### Comparaison des échantillons entre eux individuellement

A partir des échantillons des eaux usées domestiques analysées, nous avons observé que les charges plus élevées en pollution organique arrivent principalement en milieu de la journée comme produit de l'intensité des activités du matin et midi. Par contre, les concentrations peu chargées ont été observées pour les échantillons prélevés au début de matinée, car ils correspondent à la charge produite pendant la nuit. La variabilité décrite avant représente le rythme journalier de la vie des habitants et qui sont liés aux habitudes socio-économiques et culturelles.

Les valeurs plus élevées de la *DCO* totale ont été mesurées en différentes tranches horaires de la journée (vers midi, après-midi et nuit) et les charges moins concentrées en début de matin. Ce fait est montré dans la figure 4.5 sur laquelle est présenté le comportement de la *DCOT* mesurées dans les études 3 à 6. Les valeurs de la *DCOS* sont aussi présentées dans la même figure et nous observons des concentrations plus faibles pendant la nuit et en début du matin en restant quasiment constantes durant la journée. Mais la *DCOS* pour les

### 4.3 Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

eaux usées de Pont-à-Mousson ont présenté un comportement variable avec des fluctuations comme observé pour la *DCOT*. Dans l'étude 5 nous avons mesuré un point de concentration maximale trop élevée pour la *DCOT* (figure 4.5c), cet échantillon a été plus chargé pour la *DBO<sub>5</sub>* et les paramètres liés aux matières, comme la turbidité et les *MES*.



**Figure 4.5.** Comparaison de la DCO totale et soluble mesurées pour les eaux usées brutes provenant de la STEP de Nancy-Maxéville (a, b et c) et de Pont-à-Mousson (d).

La campagne effectuée avec les eaux usées primaires ont présenté le même profil journalier de variabilité observé pour la *DCO* totale et soluble dans les autres études avec eaux usées brutes. Nous observons la diminution dans la charge organique d'environ 50% par rapport aux campagnes avec les eaux usées brutes, comme attendu pour un affluent provenant du décanteur primaire.

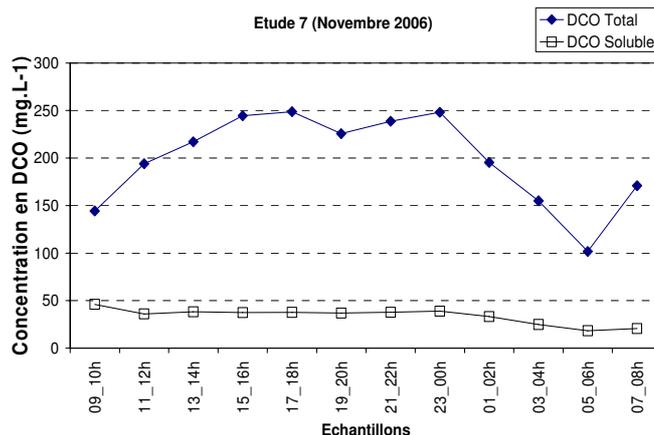


Figure 4.6. Comparaison entre les concentrations de la DCO totale et la DCO soluble pour les eaux usées primaires provenant de la STEP Nancy-Maxéville.

Concernant la  $DBO_5$ , nous observons que ce paramètre global a présenté des différences dans les concentrations mesurées entre les échantillons et entre les études. Les concentrations de la  $DBO_5$  dans les eaux usées brutes pour toutes les campagnes effectuées ont été trouvées dans la même gamme d'intervalle. A l'exception de l'étude 2 (Annexe 3.1) qui a affiché les valeurs les plus faibles dans les eaux usées brutes et sont inférieures aux teneurs mesurées dans les échantillons primaires analysés. La figure 4.7 présente les fluctuations observées pour ce paramètre et ses valeurs correspondantes de la  $DCOT$  et  $DCOS$ . Nous n'avons pas trouvé de corrélations entre la  $DBO_5$  et la  $DCOT$  et  $DCOS$  pour l'étude 3. Pour cette étude des valeurs élevées de demande chimique en oxygène totale et soluble ont été observées alors que par ailleurs des valeurs de  $DBO_5$  inférieure à  $10 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  ont été obtenues. Ces résultats semblent être inexacts ou provoqués par des interférences.

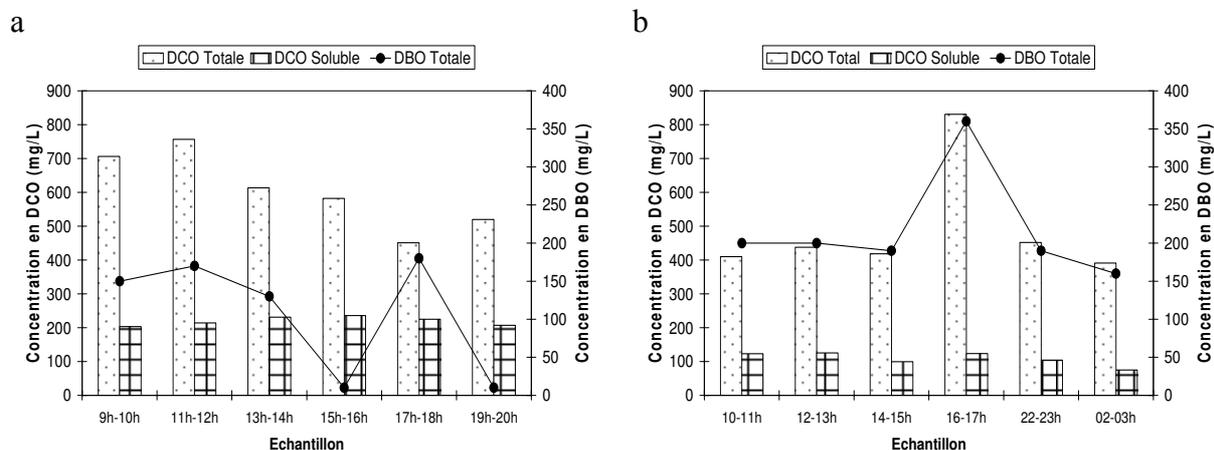
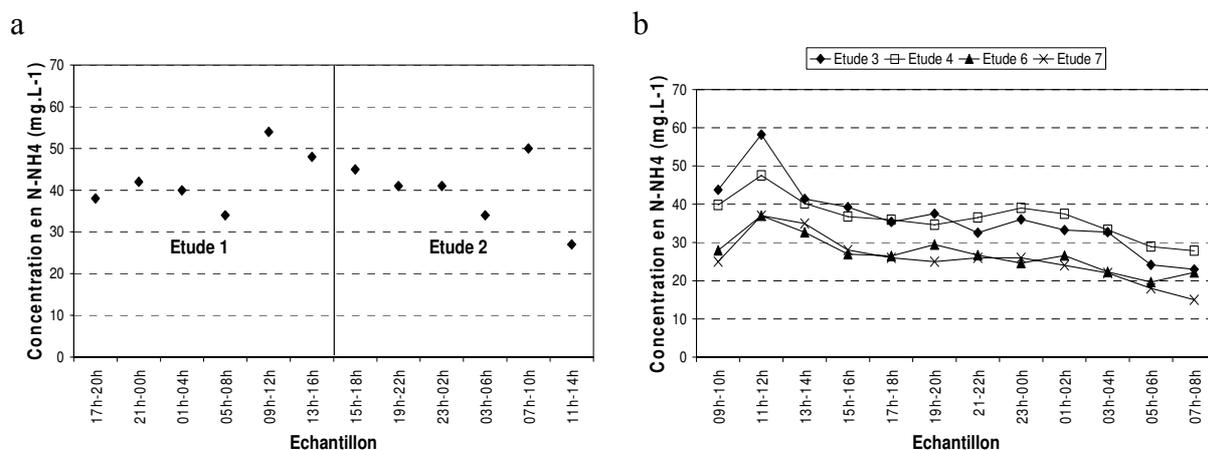


Figure 4.7. Comparaison entre la  $DBO_5$  et les valeurs de la DCO totale et soluble pour les études 3 (a) et 5 (b).

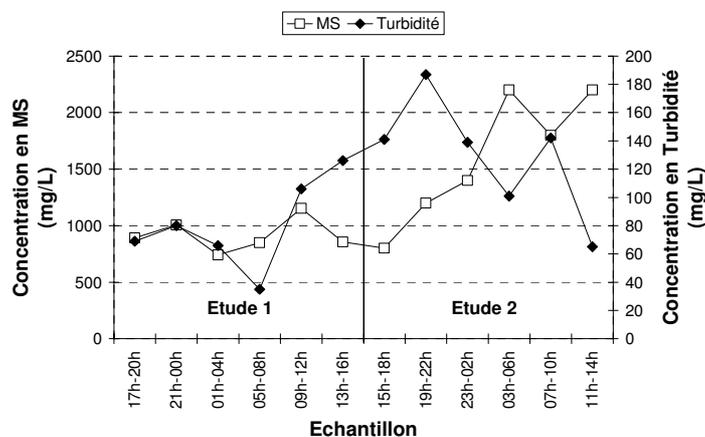
De façon générale, les concentrations en azote ammoniacal ont présenté la même tendance observée pour la pollution carbonée : des charges plus concentrées vers le matin et de plus faibles occurrences durant la nuit (figures 4.8a et 4.8b). La teneur en ammonium mesurée dans les eaux usées brutes de Nancy-Maxéville a été très semblable pour toutes les campagnes réalisées. Les eaux usées brutes provenant de Pont-à-Mousson (étude 6) se caractérisent par une charge en azote ammoniacal inférieure à celle enregistrée dans la station de Nancy-Maxéville. De plus, ces concentrations sont dans la même gamme de grandeur que

celles déterminées dans les eaux usées primaires dans la *STEP* Nancy-Maxéville (figure 4.8b). Nous n'avons pas mesuré les concentrations de l'azote ammoniacal pour les échantillons des eaux usées prélevés durant l'étude 5.



**Figure 4.8.** Comparaison de la teneur en azote ammoniacal pour les eaux usées dans les études 1 et 2 (a) et les études 3 à 7 (b).

La concentration des particules en suspension mesurée comme turbidité et les matières sèches ont présenté une importante variabilité pour les eaux usées brutes dans l'ensemble des campagnes réalisées (figures 4.9 à 4.11). En comparant les deux premières campagnes, ces paramètres ont été plus concentrés pour l'étude 2, où nous observons une augmentation très significative de la turbidité et des *MS* (figure 4.9).



**Figure 4.9.** Les concentrations des *MS* et turbidité des eaux usées brutes provenant de la *STEP* Nancy-Maxéville pour les études 1 et 2.

Les eaux usées brutes de la station de Pont-à-Mousson ont présenté les valeurs les plus élevées parmi les études réalisées pour la turbidité et les *MS*, comme on peut le constater dans les figures 4.10 et 4.10b. L'échantillon 15h-16h de l'étude 5 se détache clairement des autres échantillons d'eau usée analysés ; il présente également une très forte concentration en *DCOT*.

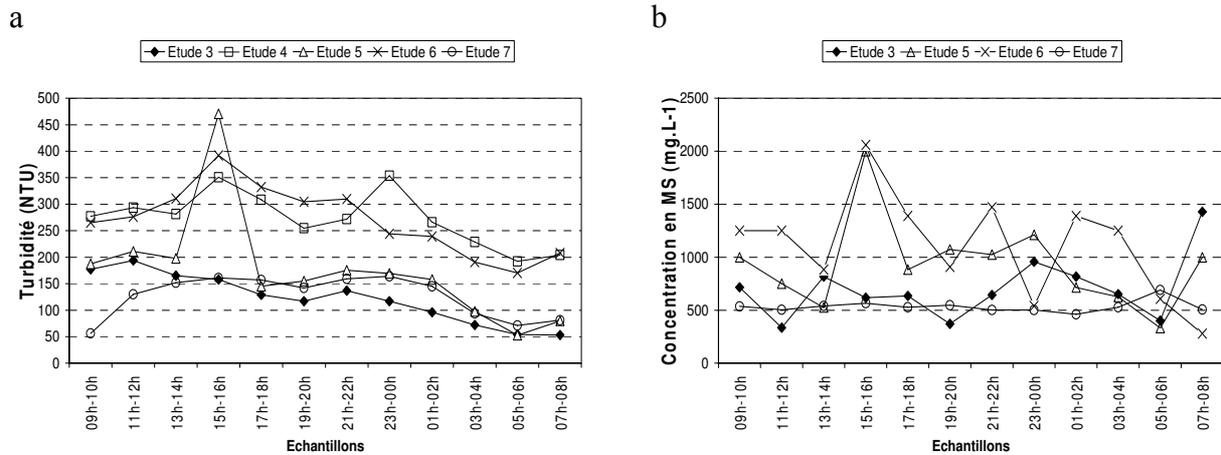


Figure 4.10. Les concentrations pour la turbidité (a) et les MS (b) mesurées dans les eaux usées brutes et primaires dans les études effectuées.

Pour les études 3 à 5, nous observons une corrélation entre la turbidité et la DCO totale car les valeurs plus concentrées en matière organique carbonée ont été aussi les plus chargées en turbidité (figure 4.11).

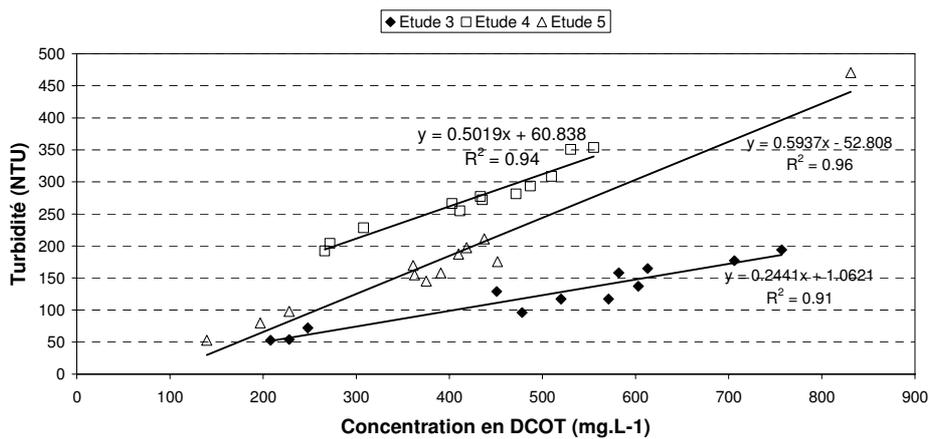


Figure 4.11. Corrélations calculées pour la DCO totale et turbidité pour les études de 3 à 5.

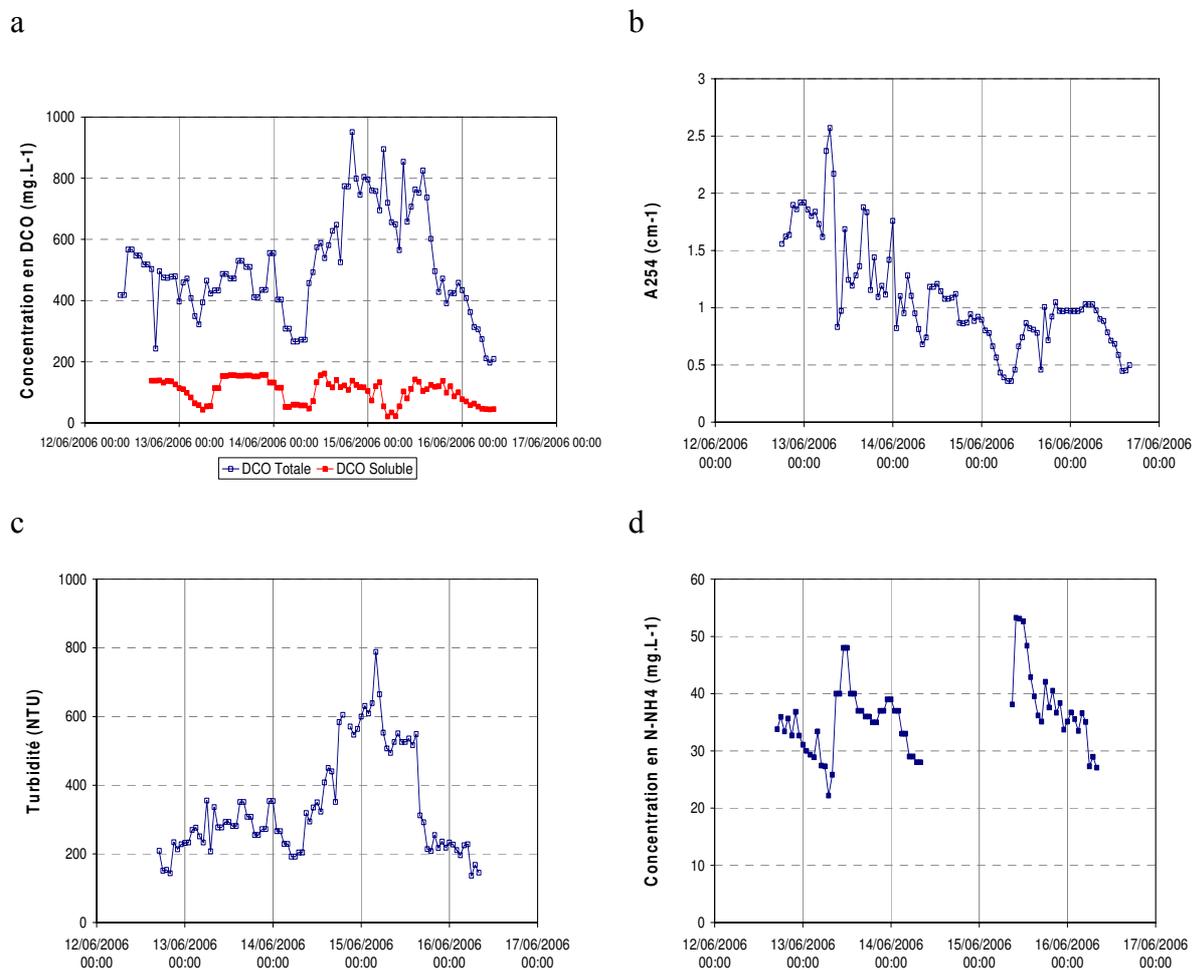
### 4.3.2. Suivi Hebdomadaire Globale des Eaux Usées Domestiques

Au cours de l'étude 4, nous avons effectué un suivi hebdomadaire global afin de vérifier et d'évaluer les variations des compositions des eaux usées urbaines. Pour ce faire, des prélèvements horaires ont été effectués du lundi matin jusqu'au vendredi soir (du 12 au 16 juin 2006) dans le point d'échantillonnage P1 de la STEP de Nancy-Maxéville. Comme nous pouvons l'observer dans les graphiques présentés dans la figure 4.12, les mesures de tous les paramètres sont différents et ne montrent pas de profil caractéristique.

Il est difficile de trouver une périodicité dans la courbe d'évolution de la DCOT, de la turbidité et de l'azote ammoniacal. Néanmoins, nous observons pour la DCOS un profil caractéristique au cours du suivi, c'est-à-dire que nous observons un cycle journalier bien marqué. Les valeurs mesurées de la DCO soluble sont comprises entre 21 et 157 mg DCO.L<sup>-1</sup>.

### 4.3 Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

L'absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) est rapportée dans la littérature comme une mesure indirecte de la  $DCO$  (Mrkva, 1983). Les pics d'absorbance montrent nettement un cycle journalier marqué et qui ressemble au comportement de la  $DCO$ .



**Figure 4.12.** Variabilité hebdomadaire lors de la manipulation 4 pour la  $DCO$  totale et soluble (a), de l'absorbance à 254 nm (b), turbidité (c) et l'azote ammoniacal (d) de l'eau usée à Nancy-Maxéville.

La  $DCOT$  et la turbidité ont un comportement bien semblable, alors que nous remarquons que les variations de ces deux paramètres sont fortement liées. Pour la  $DCOT$ , les valeurs mesurées se situent entre 197 et 895 mg  $DCO.L^{-1}$  et les valeurs de la turbidité sont comprises entre 136 et 788 NTU. Les valeurs obtenues pour ces paramètres montrent qu'il y a des perturbations de charge et qu'ils subissent des variations de concentration environ toutes les 5 ou 6 heures comme le montrent les pics maximaux et minimaux dans les graphiques. Dans le suivi du 14 juin apparaît tout d'abord une augmentation brutale dans les valeurs de la  $DCOT$ , turbidité et ammonium et à partir de l'après-midi du 14 juin jusqu'à l'après-midi du lendemain se révèlent des perturbations dans les charges de concentration à travers plusieurs pics. Cela pourrait être justifié comme conséquence des événements orageux ou par l'injection probable des eaux d'exhaure, voire aussi des boues en excès. Mais pour cette date il n'y a pas d'enregistrement de ces événements ni sur la base de données de la communauté urbaine et ni dans les registres de la station d'épuration.

En ce qui concerne l'azote ammoniacal nous observons aussi de grandes variations surtout pour les échantillons prélevés au cours de la journée et les valeurs mesurées sont comprises entre 22 et 53 mg  $\text{NH}_4^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'ammonium a présenté des concentrations plus élevées entre 9h et 12h de la journée.

Enfin, afin de mieux évaluer le profil de la variabilité hebdomadaire de cette station de traitement, il est impératif de réaliser un autre suivi de mesures des échantillons horaires.

### 4.3.3. Rapport de la Biodégradabilité de la DCO

Nous avons comparé les rapports de biodégradabilité de la pollution organique mesurés pour les eaux usées brutes originaires des installations de traitement de Pont-à-Mousson et de Nancy-Maxéville. Nous avons calculé les rapports entre les paramètres *DCO* soluble (*DCOS*), *DBO*<sub>5</sub> avec la *DCO* totale (*DCOT*). Le rapport de la *DCOT* avec l'azote ammoniacal a également été calculé. Nous avons vérifié aussi le rapport entre les valeurs de la *DBO*<sub>5</sub> et la *DCO* biodégradable totale. Par définition, la *DBO*<sub>5</sub> correspond à la fraction biodégradable totale de la matière organique carbonée (et une petite fraction de la pollution azotée si la réaction se produit sans ajout d'inhibiteur de nitrification) dégradée en 5 jours de l'analyse. La *DCO* biodégradable totale (*DCOT bio*) peut être définie en terme des variables du modèle ASM1 comme la somme du contenu de la pollution organique rapidement biodégradable (*S*<sub>S</sub>) et lentement biodégradable (*X*<sub>S</sub>). Nous pouvons donc associer les résultats de la *DCO* biodégradable totale et la *DBO*<sub>5</sub> qui en principe sont équivalents par définition. Tous ces rapports sont présentés dans le tableau 4.9.

**Tableau 4.9.** Rapport de biodégradabilité pour les eaux usées brutes analysés dans les campagnes réalisées [moyenne ; (écart type)].

| Etude | <i>DBO</i> <sub>5</sub> : <i>DCOT</i> | <i>DCOS</i> : <i>DCOT</i> | <i>DBO</i> <sub>5</sub> : <i>DCOT bio</i> | <i>DCOT</i> : <i>N-NH</i> <sub>4</sub> |
|-------|---------------------------------------|---------------------------|---|--|
| 1     | <b>0.24</b> (0.17)                    | <b>0.28</b> (0.07)        | <b>0.42</b> (0.032)                       | <b>10</b> (2.8)                        |
| 2     | <b>0.09</b> (0.12)                    | <b>0.22</b> (0.05)        | <b>0.15</b> (0.23)                        | <b>12</b> (4.4)                        |
| 3     | <b>0.26</b> (0.09)                    | <b>0.35</b> (0.07)        | <b>0.31</b> (0.09)                        | <b>13</b> (3.2)                        |
| 4     | -                                     | <b>0.28</b> (0.05)        | -   | <b>12</b> (2.0)                        |
| 5     | <b>0.44</b> (0.02)                    | <b>0.26</b> (0.05)        | <b>0.58</b> (0.12)                        | -                                      |
| 6     | <b>0.39</b> (0.15)                    | <b>0.30</b> (0.07)        | <b>0.50</b> (0.21)                        | <b>16</b> (2.9)                        |

Le rapport moyen *DBO*<sub>5</sub> : *DCOT* calculé pour les études (études 1 à 5) menées avec les eaux usées provenant de Nancy-Maxéville ont montré des variations entre eux. Néanmoins l'étude 5 a donné un ratio *DBO*<sub>5</sub> : *DCOT* dans la même gamme que la campagne 6 qui a été réalisée avec les échantillons de Pont-à-Mousson. L'étude 2 a présenté une valeur très faible pour ce rapport et qui semblait être des eaux usées non biodégradables. Nous avons remarqué le même comportement de variabilité pour le rapport moyen *DBO*<sub>5</sub> : *DCOT bio*. Les eaux usées de Pont-à-Mousson (étude 6) ont également présenté une moyenne semblable à celle de l'étude 5. Pour le rapport *DCOS* : *DCOT* nous observons des valeurs moyennes quasiment dans le même intervalle soit pour les eaux usées de Nancy-Maxéville soit pour les eaux usées de Pont-à-Mousson. Le ratio entre *DCOT* : *N-NH*<sub>4</sub> a toujours semblé être dans la même gamme de valeurs pour toutes les campagnes. Nous observons que ce rapport pour les échantillons de Pont-à-Mousson a été légèrement supérieur à ceux calculés pour Nancy-Maxéville.

### 4.3.4. Conclusions

De manière générale, et à l'exception de la  $DBO_5$  et des  $MS$ , les valeurs moyennes des paramètres globaux analysés des eaux usées brutes pour les études effectuées sont dans le même intervalle de grandeur. En évaluant chaque valeur isolément obtenue pour chaque échantillon horaire, nous observons une importante variabilité pour tous les paramètres mesurés et ce, au cours des différentes saisons. En effet, la matière organique carbonée ( $DCO$  totale et soluble) mesurée lors des campagnes a été plus concentrée pour les échantillons prélevés dans l'étude 3, durant l'hiver, tant pour la valeur maximale que pour la valeur moyenne. La concentration de l'azote ammoniacal mesurée dans les études a été semblable sauf pour les eaux usées brutes prélevées à Pont-à-Mousson qui sont dans la même gamme que les affluents primaires provenant de Nancy-Maxéville.

Les résultats que nous avons obtenus avec les échantillons regroupés en 2h/24h par rapport à ceux des premières études (études 1 et 2) regroupés en 4h/24h nous indiquent des similitudes et des valeurs voisines. Le regroupement 2h/24h des échantillons a permis de montrer plus aisément les fluctuations de concentrations au cours de la journée.

Conformément aux études sur la variabilité d'eaux usées urbaines réalisées précédemment, les horaires plus concentrés correspondent aux charges organiques les plus élevées par temps sec.

## 4.4. VARIABILITE DU FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE CARBONEE

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats trouvés lors des tests de biodégradabilité de la matière organique dans les eaux usées brutes et primaires prélevées par temps sec. Nous avons utilisé le protocole de fractionnement en réacteur fermé proposé par Stricker (2000). Les fractions composantes de la  $DCO$  ont été enregistrées comme des variables d'état. Les eaux usées domestiques analysées dans ces études ont été proviennent de Nancy-Maxéville et de Pont-à-Mousson.

### 4.4.1. Suivi des Systèmes des Mini-Réacteurs Pendant le Test de Biodégradabilité

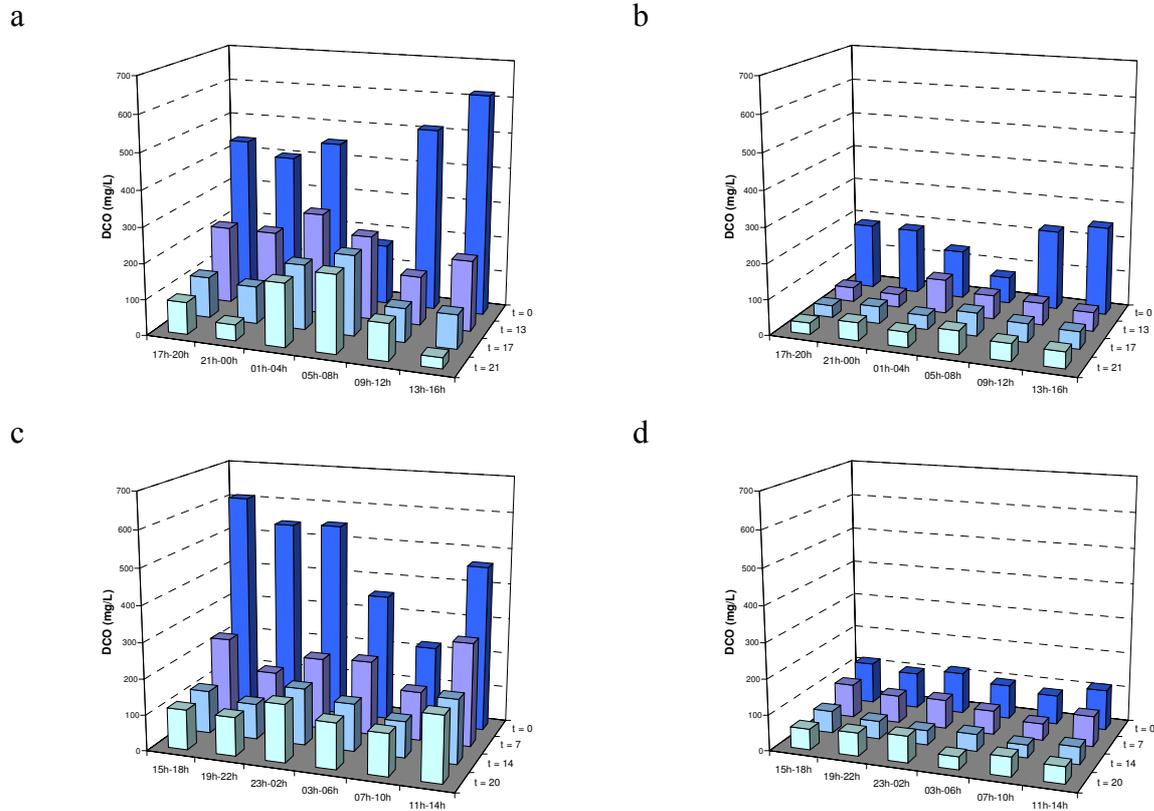
Durant le test de biodégradabilité mené, nous avons effectué le suivi du système afin d'observer l'évolution de la décomposition de la matière organique à partir de mesures régulières de la  $DCOT$  et des mesures spectroscopiques de l'absorbance  $UV/VIS$  et de fluorimétrie (ces résultats seront présentés et discutés dans la section 4.6).

Nous avons réalisé des mesures de la  $DCOT$  tous les sept jours en moyenne. Stricker (2000) recommande d'effectuer plus de mesures de la  $DCO$  à partir du 15<sup>ème</sup> jour de suivi de la manipulation et ce, jusqu'à la stabilisation de la  $DCO$ . Cette mesure assure l'arrêt de la manipulation dès la minéralisation totale de la matière organique.

Nous avons cependant effectué peu de mesures de  $DCO$ , car nous travaillons avec des réacteurs miniaturisés. Ainsi, les prises des échantillons ont été minimisées afin d'éviter la diminution du volume dans le réacteur. La conséquence directe dans le cas de diminution du volume d'échantillon dans le réacteur est l'incertitude dans le calcul du fractionnement et donc la surestimation des valeurs des fractions de la  $DCO$ .

#### 4.4.1.1. Les études réalisées avec échantillons regroupés 4h/24h

Les figures 4.13a à 4.13d représentent l'évolution au cours du temps de la *DCOT* dans les réacteursensemencés avec des eaux usées brutes (RB) et filtrées (RF) pour les études 1 et 2 réalisées avec les échantillons des eaux usées regroupés en 4h/24h.



**Figure 4.13.** Evolution de la *DCO* totale dans les réacteurs RB (a et c) et RF (b et d) au cours du temps pour les études 1 et 2.

La *DCOT* diminue par décomposition de la fraction biodégradable, puis se stabilise après environ 15 jours. Cette période est un peu plus longue que celle rapportée dans la littérature, qui indique une stabilisation de la *DCO* vers le 10<sup>ème</sup> jour. Pour l'étude 1, nous observons que les valeurs finales de la *DCOT* pour chaque couple RB et RF (figures 4.13a et 4.13b) ne sont pas toujours égales ou voisines, sauf pour les réacteursensemencés avec les échantillons 21-00h et 05-08h. Le même comportement a été signalé pour l'étude 2 où nous observons des différences entre tous les couples.

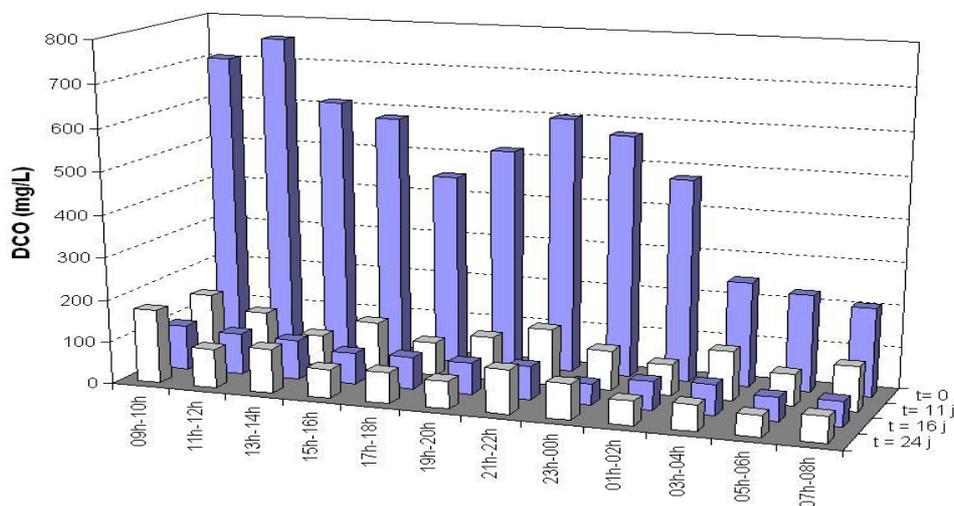
La figure 4.13d présente le suivi des réacteurs RF pour l'étude 2 : on y observe une augmentation anormale des valeurs de la *DCO* pour quelques échantillons (19h-22h, 23h-02h, 07h-10h et 11h-14h) en fin d'expérience. Ceci est peut-être dû à l'incertitude associée à l'analyse de la *DCO* notamment pour les valeurs les plus faibles. La reproductibilité de cette technique est assez limitée dans cette gamme de concentration car des écarts d'environ 30% peuvent être observés (La Para *et al.*, 2000). Au terme de l'expérience, nous avons trouvé des valeurs très faibles de la matière organique carbonée notamment pour les réacteurs RF et leurs échantillons filtrés.

## 4.4.1.2. Les études réalisées avec échantillons regroupés 2h/24h

Nous présentons dans cette partie deux exemples de suivi des systèmes lors des campagnes réalisées avec les eaux usées brutes regroupées en 2h/24h. Nous montrons les résultats de l'étude 3, avec les eaux usées de Nancy-Maxéville, et les résultats recueillis lors de la campagne 6, avec les échantillons de Pont-à-Mousson. Les résultats observés durant les 4 et 5 seront donnés dans l'Annexe 4.

L'évolution au cours du temps de la *DCO* totale dans les réacteurs ensemencés des eaux usées brutes et filtrées (systèmes *RB* et *RF* respectivement) pour l'étude 4 est représentée dans les figures 4.14a et 4.14b. Le test de biodégradabilité a duré 21 jours jusqu'à stabilisation de la matière organique carbonée déterminée à partir de la *DCOT*. Les analyses de la *DCOT* ont été réalisées en moyenne tous les 8 jours pour toutes les campagnes, mais pour celle menées en juillet (étude 5), les échantillons ensemencés dans les réacteurs *RB* et *RF* systèmes ont été analysés uniquement au début et à la fin du test de biodégradabilité (cf les figures A.2 dans les Annexes 4).

a



b

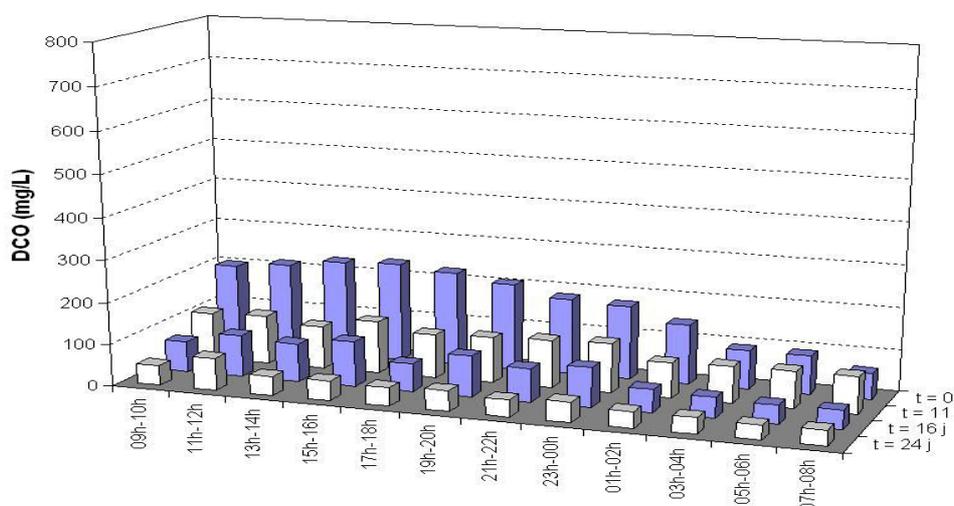
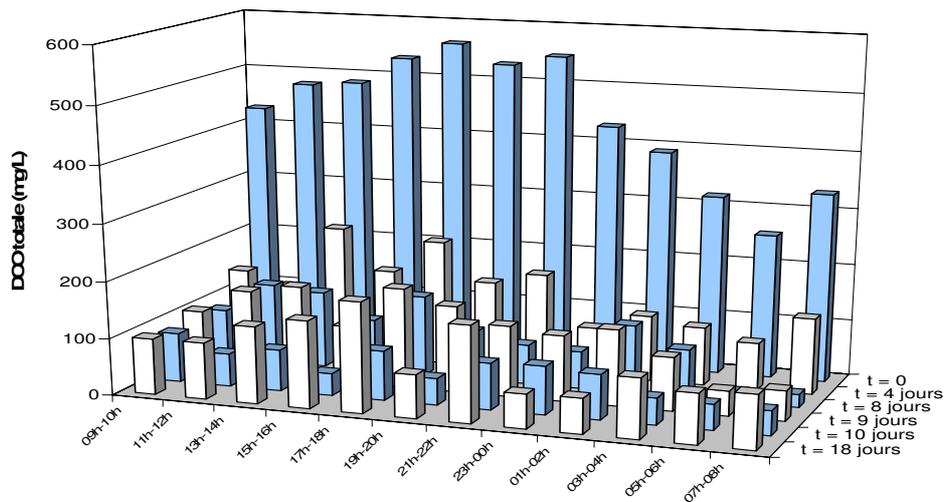


Figure 4.14. Evolution de la *DCO* totale dans les réacteurs *RB* (a) et *RF* (b) au cours du temps pour l'étude 3 effectuée à Nancy-Maxéville.

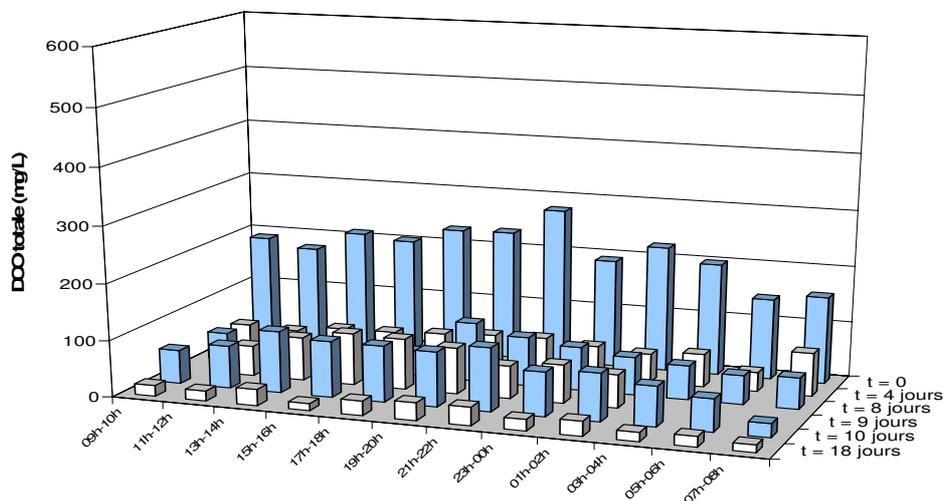
Nous observons que l'évolution de la *DCO* semble être plus lente que celle rapportée dans la littérature, car même après 15 jours de dégradation dans les réacteurs, la valeur de la *DCOT* mesurée n'est pas stabilisée. Les valeurs finales de la *DCO* pour les couples des réacteurs *RB* et *RF* ne sont pas voisines et pour certains échantillons des *RB*, les valeurs sont beaucoup plus élevées par rapport à ceux des *RF*. Ce fait met en évidence les différences dans les contenus en matériel inerte, qu'il soit soluble ou particulaire pour les couples.

Le test de fractionnement effectué avec les échantillons provenant de la STEP de Pont-à-Mousson a eu une durée de 18 jours et la mesure de la *DCOT* a été réalisée avec une périodicité de 4 jours pour la première dizaine et au final du test. Le suivi de la *DCO* réalisé dans les deux systèmes réactionnels est présenté dans la figure 4.15a et 4.15b.

a



b



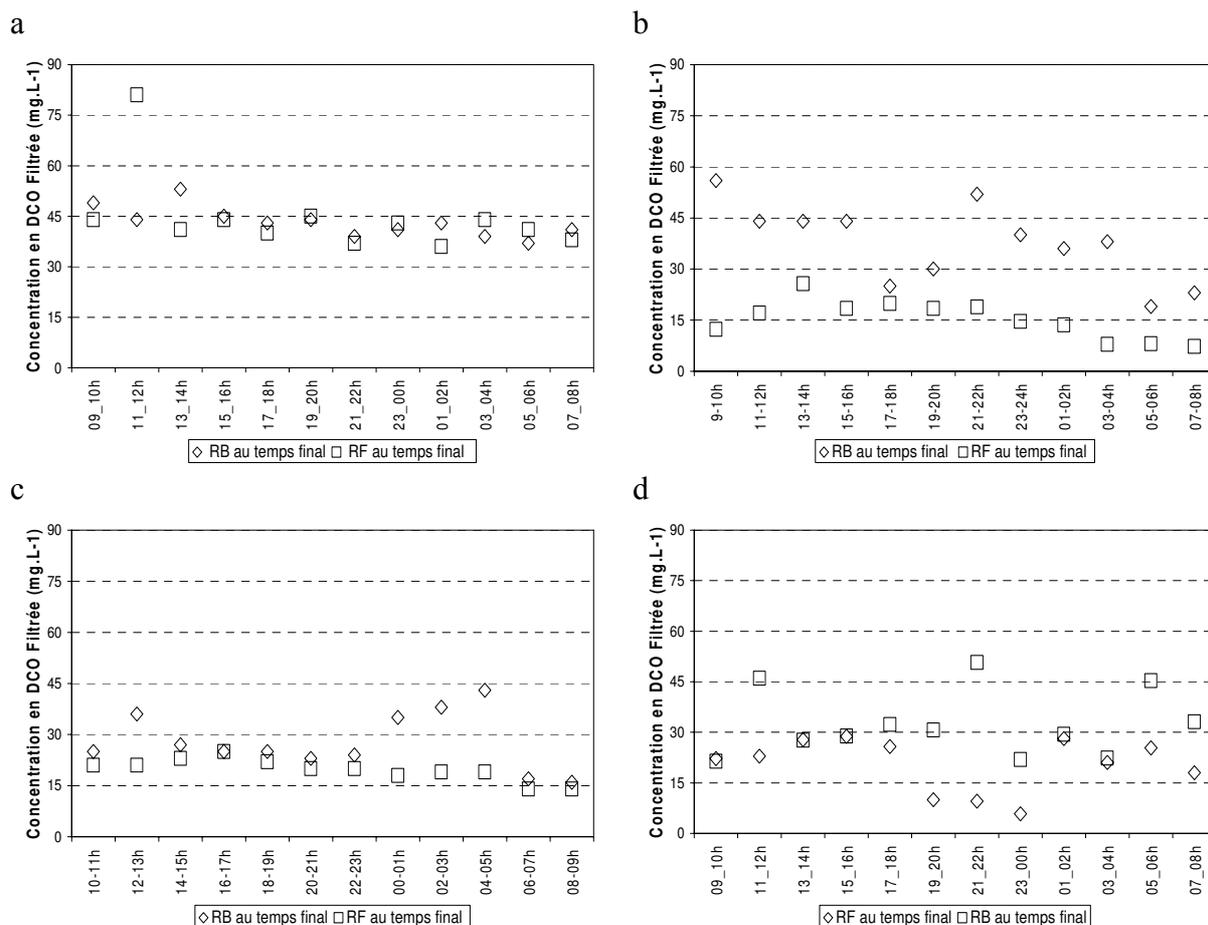
**Figure 4.15.** Evolution de la *DCO* totale dans les réacteurs *RB* (a) et *RF* (b) au cours du temps pour l'étude 6 effectuée à Pont-à-Mousson.

En ce qui concerne cette manipulation, nous avons décidé de concentrer les mesures de la *DCO* autour du dixième jour car nous souhaitons avoir une meilleure visualisation de la stabilisation de la matière organique carbonée. Nous avons donc effectué des mesures au huitième, neuvième et dixième jours. Le degré de minéralisation de la matière organique au dernier jour du test calculé pour chaque réacteur a été supérieur à 0.65 et 0.86 respectivement

#### 4.4 Variabilité du Fractionnement de la Matière Organique Carbonée

pour les réacteurs *RB* et *RF*. Selon les résultats, nous observons que la *DCOT* semble se stabiliser autour du 10<sup>ème</sup> jour pour la plupart des échantillons et ce fait est en concordance avec la littérature. En revanche, les échantillons provenant de la STEP Nancy-Maxéville ont eu tendance à prendre plus de temps pour atteindre une complète décomposition de la pollution. Les eaux usées brutes qui arrivent au canal d'entrée de la STEP de Pont-à-Mousson ne subissent pas de mélanges avec des substances provenant du curage des fosses septiques, des eaux d'exhaure issues du traitement des boues et des eaux de lavages de sables comme à la STEP de Nancy-Maxéville. Ceci peut donner une explication raisonnable pour la stabilisation à une période de temps plus courte observée lors de cette manipulation.

Dans les figures 4.16a à 4.16d nous comparons les valeurs au dernier jour ( $t = 21$  jours) de la *DCO* des échantillons filtrés sur membrane de porosité  $1.20 \mu\text{m}$  (*DCO F*) pour les couples des réacteurs *RB* et *RF*. D'après notre hypothèse de départ (conformément à la description dans la partie 3.3.4), la filtration à  $1.20 \mu\text{m}$  permet à la fin de la manipulation de séparer les fractions particulières inertes et les produits de la biomasse ( $X_I$  et  $X_P$ ) de la fraction  $S_I$  pour chaque ensemble des réacteurs *RB* et *RF*. Ainsi nous observons que cette hypothèse a été validée de façon générale pour les manipulations réalisées en février et juillet 2006 (études 3 et 5) mais nous avons trouvé pour les études 4 et 6 des restrictions puisqu'elles présentent des écarts plus élevés pour les valeurs entre les couples. Dans l'étude 6, nous observons une concordance entre les valeurs pour les deux systèmes mais il y a d'importants écarts (environ supérieurs à 40 %) comme pour les échantillons 11h-12h, 19h-20h, 21h-22h, 23h-00h, 05h-06h et 07h-08h.

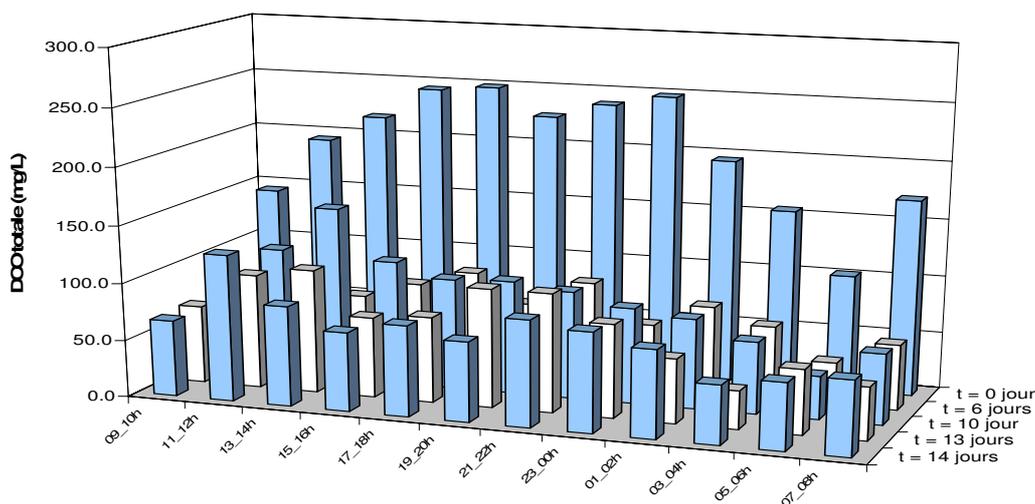


**Figure 4.16.** *DCO filtrée mesurée dans les réacteurs RB et RF au temps final des essais de l'étude 3 (a), l'étude 4 (b), l'étude 5 (c) et l'étude 6 (d).*

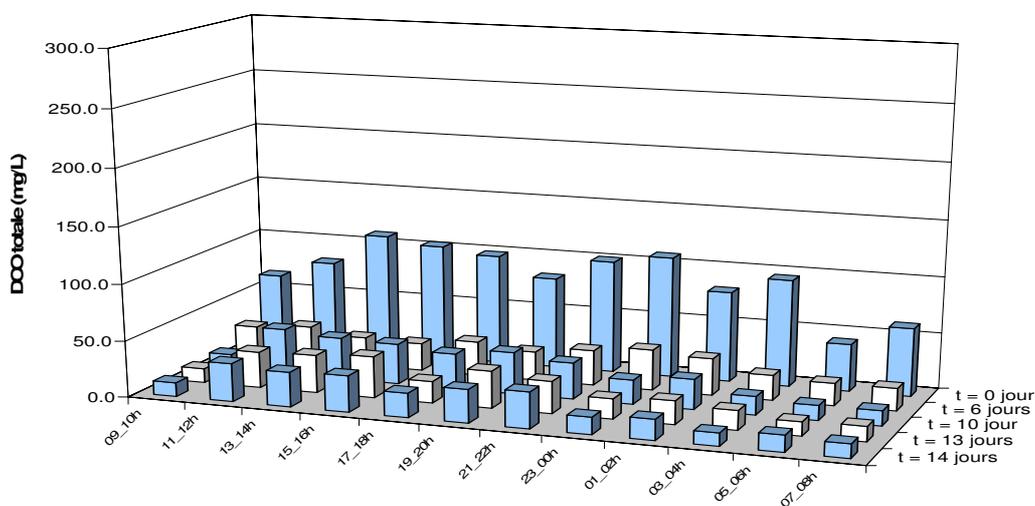
#### 4.4.1.3. Les études réalisées avec les eaux usées primaires

Pour l'étude 7 (novembre 2006), la durée du test a été de 14 jours et nous avons mené des analyses de suivi en moyenne tous les cinq jours et aux derniers jours de la manipulation ( $t = 13$  et  $t = 14$  jours). Le suivi des systèmes réactionnels effectué durant le test est présenté dans la figure 4.17a et 4.17b.

a



b

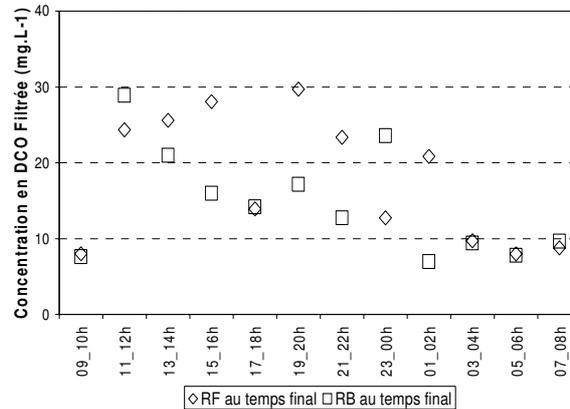


**Figure 4.17.** Evolution de la DCO totale dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 7.

Le suivi de la *DCOT* a permis de mettre en évidence la stabilisation plus rapide de la matière organique conformément à ce qui est montré dans les graphiques. Les réacteurs RF à partir du 10<sup>ème</sup> jour ont présenté des résultats qui ont mis en évidence la minéralisation de la matière organique alors que la *DCO* a demandé dans les réacteurs RB une période plus longue. Ce fait peut être expliqué par la diminution des charges de la pollution en suspension puisqu'il va diminuer aussi la concentration du matériel plus lentement hydrolysable. Nous rappelons que les échantillons analysés dans ce test proviennent du décanteur primaire. C'est

seulement après avoir comparé les résultats des 13<sup>ème</sup> et 14<sup>ème</sup> jours que nous avons été certains du processus de dégradation biologique.

En comparant les valeurs mesurées de la *DCO F* pour les deux couples de réacteurs *RB* et *RF* (figure 4.18) nous observons la concordance entre plusieurs échantillons. Toutefois les échantillons 15h-16h, 19h-20h, 21h-22h, 23h-00h et 01h-02h ont montré des écarts importants pour les valeurs des réacteurs *RB* et *RF*. Les résultats de certains échantillons ont donné des valeurs de réacteurs *RF* supérieures à celles trouvées pour les *RB*.



**Figure 4.18.** DCO filtrée mesurée dans les réacteurs *RB* et *RF* au temps final de l'étude 7.

Ce comportement variable entre les valeurs finales de la *DCO* mesurée dans les couples a été observé pour les essais ultérieurs (l'influence négative de l'imprécision du protocole d'analyse de la *DCO* est à nouveau mise en évidence).

#### 4.4.2. Le Fractionnement de la MO Carbonée des Eaux Usées Domestiques

Cette section nous dévoilera les résultats obtenus dans les tests de biodégradabilité en vue de déterminer les fractions de la *DCO* selon les variables d'état du modèle *ASMI*. Nous discuterons du calcul du rendement apparent ( $\rho_a$ ) pour les échantillons d'eau usée analysés par rapport aux lieux d'échantillonnage (station d'épuration et origine de l'affluent). Nous présentons enfin la variabilité observée concernant la composition biodégradable et inerte des *EUR* analysées.

##### 4.4.2.1. Détermination du rendement apparent

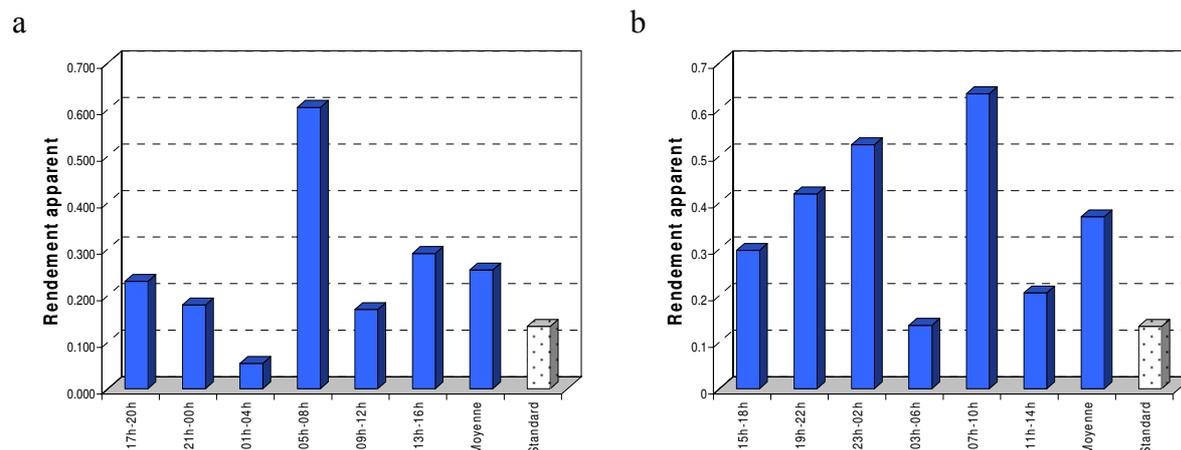
Dans le calcul de la fraction lentement biodégradable de la *DCO* ( $X_S$ ) il est nécessaire de connaître au préalable la valeur du rendement apparent. Le rendement apparent est le produit entre le rendement cellulaire des hétérotrophes –  $Y_H$  – et la fraction de la biomasse produisant de la matière particulaire inerte selon le concept de respiration endogène –  $f_p$  – conformément à l'équation en-dessous (cf équation 3.5 dans le chapitre 3).

$$\rho_a = \frac{DCO_T(t_f) - DCO_{F1,2}(t_f)}{DCO_{F1,2}(t_0) - S_I} \quad (4.3)$$

Nous pouvons utiliser la valeur par défaut donné par Henze et al. (1987) ou faire sa détermination expérimentale à partir des mesures de la *DCO* dans les réacteurs filtrés d'après

le protocole utilisé. Le point faible de notre protocole est la surestimation de  $X_S$  et une valeur négative pour la fraction inerte particulaire ( $X_I$ ). Nous avons donc utilisé premièrement la valeur par défaut du rendement apparent ( $\rho_a = 0.134$ ) dans le calcul de  $X_S$ . Si nous obtenons des valeurs négatives de  $X_I$  dans le bilan de matériel de la *DCO*, nous calculons la valeur expérimentale moyenne de  $\rho_a$ .

Ainsi, dans les études 1 et 2, nous avons calculé le  $X_S$  avec la valeur par défaut de  $\rho_a$  car le rendement expérimental moyen donnait des valeurs négatives pour les  $X_I$ . Les figures 4.19a et 4.19b nous présentent les valeurs de  $\rho_a$  pour ces études. Nous observons que les  $\rho_a$  expérimentaux sont de 2 à 5 fois plus élevés que le rendement par défaut.



**Figure 4.19.** Comparaison entre la valeur standardisée et les valeurs expérimentales du rendement apparent obtenu dans chaque réacteur RF dans les études 1 (a) et 2 (b).

En ce qui concerne les autres études, nous avons utilisé la valeur moyenne expérimentale de  $\rho_a$ . La moyenne de  $\rho_a$  a été calculée à partir des résultats significatifs de la *DCO* filtrée sur membrane 1.20  $\mu\text{m}$  ( $DCO_{F1,2}$ ) mesurée dans les RF au début et en fin de manipulations. Nous avons donc exclu les valeurs de la  $DCO_{F1,2}$  qui présentaient la même mesure (ou une moindre différence) entre les mesures initiales et finales. Dans le tableau 4.10 sont donnés les résultats issus du calcul des  $\rho_a$  expérimentaux dans les études de 3 à 7.

**Tableau 4.10.** Résultats du rendement apparent expérimental pour les études 3 à 7.

| Etude | Nombre d'échantillons utilisés | $\rho_a$ (sans dimension) |         |            |
|-------|--------------------------------|---------------------------|---------|------------|
|       |                                | Gamme                     | Moyenne | Ecart-type |
| 3     | 11                             | 0.021-0.150               | 0.051   | 0.040      |
| 4     | 9                              | 0.082-0.242               | 0.132   | 0.062      |
| 5     | 7                              | 0.023-0.188               | 0.063   | 0.067      |
| 6     | 11                             | 0.038-0.146               | 0.082   | 0.040      |
| 7     | 6                              | 0.090-0.353               | 0.204   | 0.132      |

D'après les résultats présentés nous pouvons conclure que les échantillons provenant de la sortie du traitement primaire à Nancy-Maxéville ont le  $\rho_a$  expérimental moyen le plus élevé. Le rendement moyen calculé d'après les échantillons de Pont-à-Mousson est dans la même gamme que ceux observés dans les eaux usées brutes de Nancy-Maxéville. Les écarts types calculés importants confirment le large intervalle observé pour chaque échantillon d'eau usée filtrée.

### 4.4.2.2. Résultats globaux des tests de biodégradabilité

Le tableau 4.11 présente les valeurs moyennes de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle *ASMI* calculées pour les échantillons dans les études réalisées par temps sec. Les résultats du fractionnement de la *DCO* calculés pour chaque échantillon sont donnés séparément dans les Annexes 5. La variabilité du fractionnement de la *DCO* dans l'eau d'entrée en variables du modèle *ASMI* est présentée dans le tableau 4.12 à partir des valeurs moyennes de concentration en pourcentage pour chaque étude.

**Tableau 4.11.** Valeurs moyennes de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 (variables exprimées en mgDCO.L<sup>-1</sup> de la DCO totale à t<sub>0</sub>) calculées pour les échantillons analysés dans les tests de biodégradabilité réalisés par temps sec.

| STEP | Etude            | Paramètres (mg.L <sup>-1</sup> ) |          | Variables d'état (mg.L <sup>-1</sup> ) |    |    |                |    |    |                |     |    |                |     |     |
|------|------------------|----------------------------------|----------|--|----|----|----------------|----|----|----------------|-----|----|----------------|-----|-----|
|      |                  | DCOT                             | DCOS     | S <sub>I</sub>                         |    |    | X <sub>I</sub> |    |    | S <sub>S</sub> |     |    | X <sub>S</sub> |     |     |
|      |                  |                                  |          | Gamme                                  | μ  | s  | Gamme          | μ  | s  | Gamme          | μ   | s  | Gamme          | μ   | s   |
| A    | 1 <sup>a</sup>   | 432 (150) <sup>†</sup>           | 114 (23) | 24-34                                  | 30 | 4  | 2-121          | 43 | 51 | 44-99          | 84  | 20 | 99-371         | 276 | 94  |
|      | 2 <sup>b</sup>   | 457 (145)                        | 96 (19)  | 26-41                                  | 34 | 5  | 1-99           | 50 | 40 | 37-78          | 61  | 16 | 84-499         | 312 | 153 |
|      | 3 <sup>c</sup>   | 497 (183)                        | 156 (45) | 37-53                                  | 43 | 4  | 0-118          | 27 | 29 | 38-148         | 113 | 43 | 117-469        | 314 | 123 |
|      | 4 <sup>d</sup>   | 424 (97)                         | 121 (42) | 19-56                                  | 38 | 11 | 8-101          | 53 | 34 | 14-130         | 84  | 38 | 199-319        | 249 | 41  |
|      | 5 <sup>a</sup>   | 384 (175)                        | 94 (30)  | 16-43                                  | 28 | 8  | 0-187          | 53 | 60 | 19-103         | 66  | 30 | 45-520         | 235 | 122 |
| B    | 6 <sup>b</sup>   | 441 (100)                        | 131 (38) | 21-51                                  | 32 | 10 | 3-128          | 61 | 39 | 58-173         | 99  | 34 | 125-332        | 249 | 65  |
| A    | 7 <sup>b,*</sup> | 199 (48)                         | 34 (8)   | 7-29                                   | 15 | 7  | 8-82           | 32 | 20 | 7-38           | 19  | 9  | 45-199         | 133 | 52  |

a : été ; b : automne ; c : hiver ; d : printemps.

<sup>†</sup>Valeur moyenne et l'écart type entre ( ) recueillis dans chaque étude.

\* Eau usée primaire

A : Nancy-Maxéville ; B : Pont-à-Mousson

#### 4.4 Variabilité du Fractionnement de la Matière Organique Carbonée

**Tableau 4.12.** Valeurs moyennes de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASMI (variables exprimées en pourcentage de la DCO totale à  $t_0$ ) calculées pour les échantillons analysés dans les tests de biodégradabilité réalisés par temps sec.

| STEP | Etude            | Paramètres (mg.L <sup>-1</sup> ) |          | Variables d'état (%) |       |     |          |       |      |           |       |     |           |       |      |
|------|------------------|----------------------------------|----------|----------------------|-------|-----|----------|-------|------|-----------|-------|-----|-----------|-------|------|
|      |                  | DCOT                             | DCOS     | $S_I$                |       |     | $X_I$    |       |      | $S_S$     |       |     | $X_S$     |       |      |
|      |                  |                                  |          | Gamme                | $\mu$ | s   | Gamme    | $\mu$ | s    | Gamme     | $\mu$ | s   | Gamme     | $\mu$ | s    |
| A    | 1 <sup>a</sup>   | 432 (150) <sup>†</sup>           | 114 (23) | 5.5-14.2             | 7.7   | 3.3 | 1.2-19.6 | 8.0   | 8.5  | 14.9-26.0 | 20.5  | 4.3 | 58.3672.0 | 63.7  | 5.7  |
|      | 2 <sup>b</sup>   | 457 (145)                        | 96 (19)  | 5.6-14.4             | 8.3   | 3.2 | 0.2-31.0 | 13.9  | 12.2 | 12.4-16.7 | 13.7  | 1.6 | 37.9-81.8 | 64.1  | 16.3 |
|      | 3 <sup>c</sup>   | 497 (183)                        | 156 (45) | 5.8-19.7             | 10.0  | 4.5 | 0-15.5   | 5.0   | 5.1  | 13.0-32.2 | 23.0  | 5.0 | 54.5-67.4 | 62    | 4.6  |
|      | 4 <sup>d</sup>   | 424 (97)                         | 121 (42) | 4.9-12.9             | 9.0   | 2.4 | 1.3618.3 | 11.6  | 6.3  | 4.5-29.6  | 19.0  | 6.9 | 49.3-74.7 | 60.4  | 9.3  |
|      | 5 <sup>a</sup>   | 384 (175)                        | 94 (30)  | 3.0-18.9             | 8.5   | 4.1 | 0-37.0   | 13.8  | 12.5 | 8.3-28.4  | 17.9  | 6.0 | 32.0-77.1 | 59.8  | 13.6 |
| B    | 6 <sup>b</sup>   | 441 (100)                        | 131 (38) | 5.0-17.8             | 7.8   | 3.6 | 0.7-22.7 | 13.3  | 6.8  | 12.6-31.6 | 22.5  | 5.2 | 43.8-66.8 | 56.4  | 8.5  |
| A    | 7 <sup>b,*</sup> | 199 (48)                         | 34 (8)   | 4.0-10.0             | 7.3   | 3.0 | 3.2-27.1 | 17.7  | 12.4 | 4.0-27.0  | 10.2  | 5.8 | 39.2-81.5 | 64.9  | 15.1 |

a : été ; b : automne ; c : hiver ; d : printemps.

<sup>†</sup>Valeur moyenne et l'écart type entre ( ) recueillis dans chaque étude.

\* Eau usée primaire

A : Nancy-Maxéville ; B : Pont-à-Mousson

Nous observons que les valeurs mesurées pour la *DCO* sont du même ordre de grandeur tant pour les échantillons des eaux usées brutes de la STEP de Nancy-Maxéville que pour ceux de la STEP de Pont-à-Mousson. L'étude 7 a été effectuée avec des échantillons d'eaux usées primaires et la valeur moyenne de la *DCO* a diminué approximativement de plus de 50% par rapport aux autres moyennes.

Les fractions mesurées en terme de concentration de la *DCO* ont effectivement montré des valeurs plus proches et semblables pour les fractions inertes, mais les fractions biodégradables ont été plus variables. Nous pouvons affirmer que les fractions inertes semblent avoir les mêmes composants dans leur composition et ceci est confirmé par des valeurs quasiment semblables, sauf pour l'étude 3 où nous observons une diminution pour la fraction  $X_I$ . Nous avons trouvé néanmoins pour cette campagne les charges plus élevées pour les fractions  $S_S$  et  $X_S$ . En ce qui concerne les teneurs en pourcentage de chaque fraction dans les études, nous vérifions que la fraction la plus stable dans les eaux usées domestiques brutes est la inerte soluble ( $S_I$ ) et que la fraction inerte particulaire ( $X_I$ ) a présenté plus de variations entre les moyennes de chaque étude. Les fractions biodégradables ont montré quasiment les mêmes valeurs moyennes. Pour l'étude 7, la diminution de la moyenne de la fraction rapidement biodégradable est clairement visible ; cependant, pour les autres fractions, les valeurs sont presque les mêmes. La campagne 3 a été celle qu'effectivement ont donnée des valeurs plus élevées pour les valeurs en concentration de la *DCO* (sauf le  $X_I$ ) mais pour les teneurs en pourcentage nous observons des différences pour les  $X_I$  et  $X_S$ .

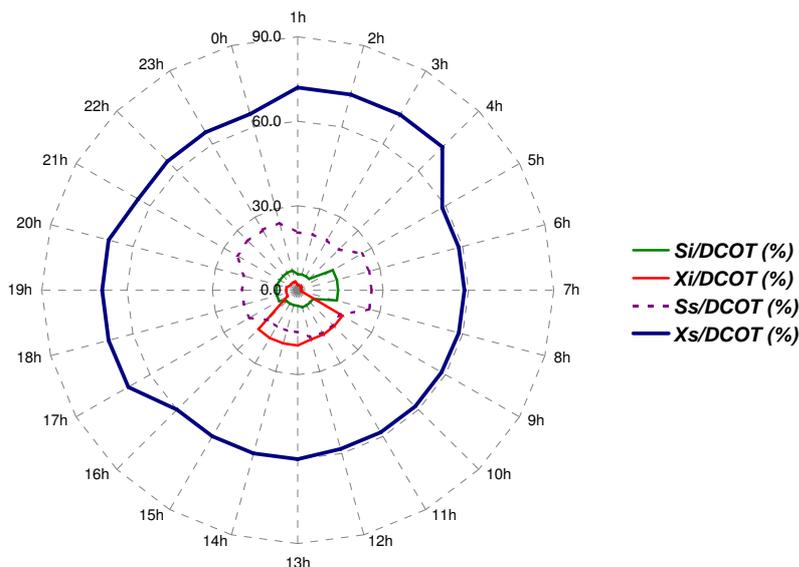
#### ***4.4.2.3. Comparaison entre les échantillons individuellement***

##### **Les échantillons regroupés 4h/24h**

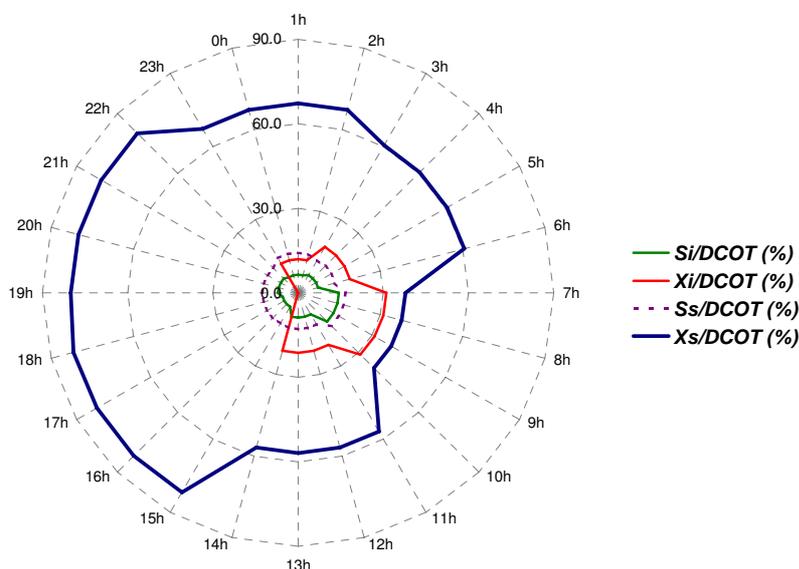
Les figures 4.20a et 4.20b présentent les résultats obtenus pour le fractionnement de la matière organique carbonée. On s'aperçoit d'une importante variation entre les valeurs de chaque échantillon. Ceci a été observé principalement pour les fractions de la matière organique carbonée particulaire inerte et lentement biodégradable ( $X_I$  et  $X_S$ ) ainsi que pour la fraction de la matière organique carbonée soluble inerte ( $S_I$ ).

En comparant les deux campagnes, on note que les fractions biodégradables sont les plus importantes dans tous les échantillons : elles représentent 80 % en moyenne de la *DCO* totale. Néanmoins, lors de la campagne d'automne, on a observé une valeur minimale de la fraction biodégradable d'environ 55 % pour l'échantillon 07h-10h. La fraction inerte observée dans les deux campagnes varie de 5 à 40 % et présente des différences importantes suivant la campagne : pour celle de juin, la valeur moyenne est égale à 15 % et pour celle de novembre – d'environ de 22 %. Ce résultat pour la campagne de novembre est à rapprocher des valeurs obtenues pour les matières sèches des échantillons bruts.

a



b



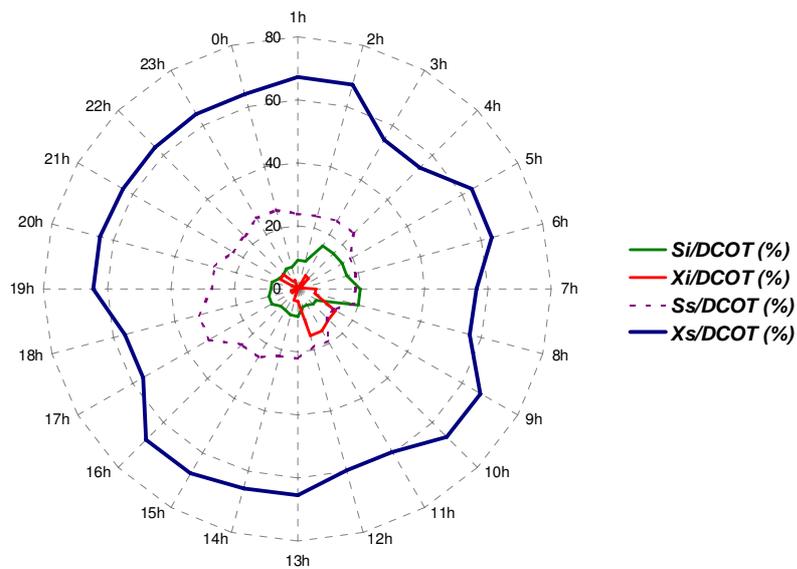
**Figure 4.20.** Fractionnement de la DCOT totale en concentration de pourcentage pour les études 1 et 2.

#### Les échantillons d'eau usée brute regroupés 4h/24h

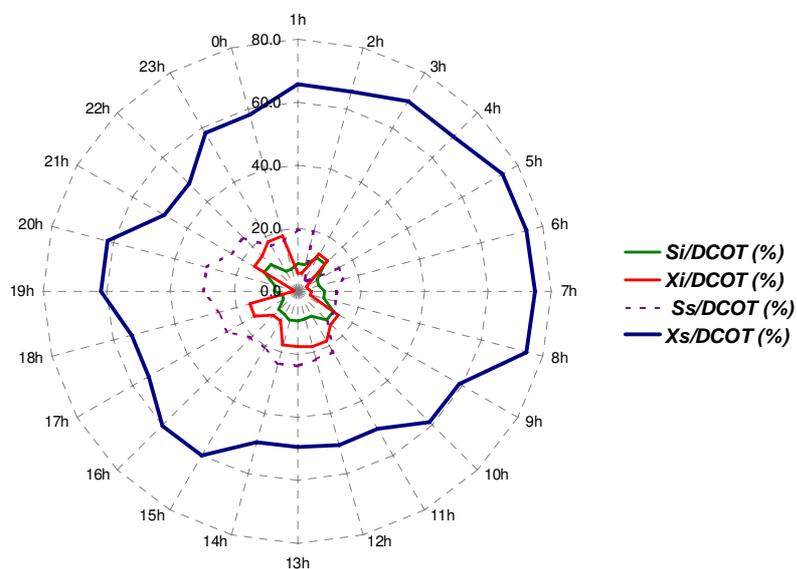
Penchons-nous à présent sur les résultats obtenus lors des tests de biodégradabilité de la MO des eaux usées brutes dans les quatre études réalisées. Les figures 4.21a à 4.21d présentent les variations des contenus biodégradable et inerte dans les eaux usées au cours de la journée. Nous nous apercevons d'une importante variabilité pour les échantillons analysés pour toute étude effectuée.

Nous remarquons que le regroupage en 2h/24h a mieux permis de discerner les variations au cours de la journée dans des concentrations des eaux usées urbaines à l'entrée de STEP par rapport à ceux de 4h/24h. Comme on peut le voir dans la figure 4.21, les études réalisées ont permis de montrer de grandes variations pour les fractions biodégradables et inertes, tant au cours de la journée que durant la nuit.

a



b



c

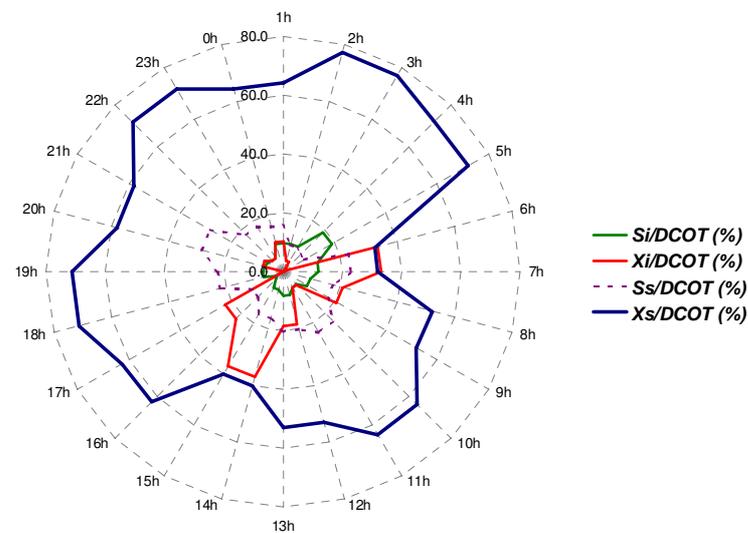
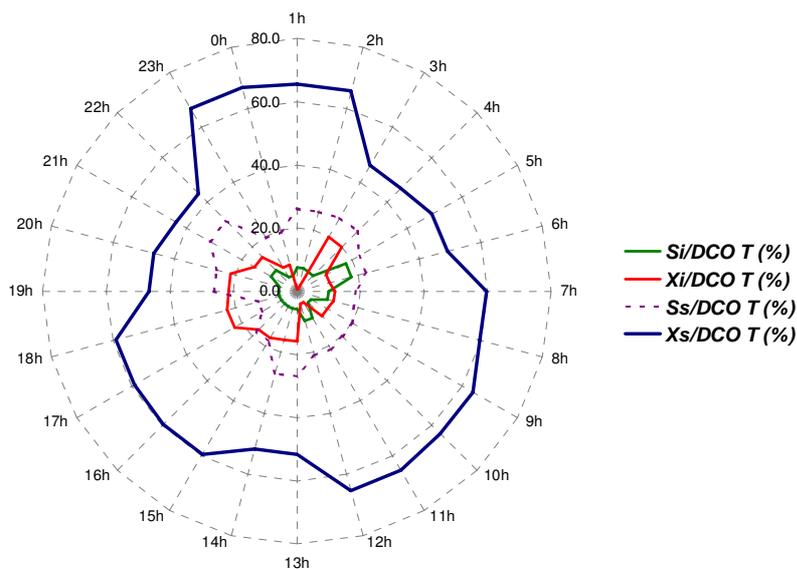


Figure 4.21. Fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées domestiques pour les campagnes 3 (a), 4 (b), 5 (c) et (6).

d



**Figure 4.21(suite)** . Fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées domestiques pour les campagnes 3 (a), 4 (b), 5 (c) et (6).

La fraction biodégradable est de loin la plus importante dans les eaux usées domestiques pour toutes les manipulations réalisées et nous observons des grandeurs semblables aux résultats recueillis dans les essais préliminaires. La moyenne générale calculée pour cette fraction s'élève à 81.1 %, la fraction lentement biodégradable ( $X_S$ ) représentent 61.2 % de la moyenne générale. En analysant la concentration de  $X_S$ , nous observons d'importants écarts au cours de la journée. Selon les échantillons analysés, ceux prélevés en été ont présenté de plus hautes charges en pollution organique carbonée. Pour la fraction rapidement biodégradable ( $S_S$ ), les plus faibles concentrations de la pollution organique sont observées durant la nuit et montrent de façon générale un comportement croissant au cours de la journée.

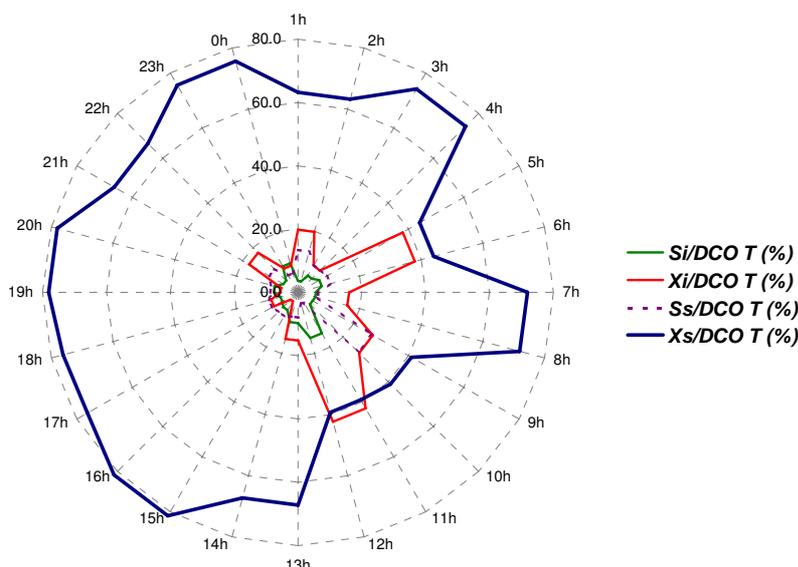
Les fractions inertes solubles et particulières (respectivement  $S_I$  et  $X_I$ ) ont présenté des comportements très différents entre elles. La fraction inerte soluble a montré une gamme de grandeurs identiques peu d'exceptions de concentrations plus élevées. En revanche, en ce qui concerne la fraction de matière organique carbonée en suspension nous n'avons pas constaté de cycle journalier habituel, les valeurs ayant varié toute la journée. Cette fraction a donné également des valeurs très différentes et parfois certains échantillons ont présenté des concentrations négligeables par rapport aux autres fractions. Ensemble ces deux fractions ont donné une moyenne globale égale à 19.7 % où tant  $X_I$  que  $S_I$  possèdent la même teneur moyenne globale, la première avec 8.8 % et la seconde avec 10.9 % de la valeur de la DCO totale.

La fraction inerte soluble ( $S_I$ ) peut être désignée comme étant la plus stable, alors qu'elle ne présente pas de gros écarts dans les concentrations de la DCO mesurées dans les échantillons prélevés au cours de la journée. La moyenne globale calculée de  $S_I$  à partir des échantillons analysés a été égale à 9.2 % et celle-ci étant la fraction la plus faible par rapport aux autres. La fraction inerte particulière mérite des commentaires spécifiques car elle a été la seule obtenue à partir de calculs en utilisant la valeur expérimentale du rendement apparent. Les campagnes de février et de juillet ont fourni des valeurs négatives de concentration de la DCO ; c'est pour cela que nous avons avancé pour ces échantillons des valeurs pouvant être considérées comme négligeables ( $X_I = 0$ ). Pour l'étude 3, nous observons les concentrations les plus faibles de  $X_I$ ; néanmoins la campagne réalisée durant l'été (étude 5) a présenté des valeurs plus élevées pour les échantillons 14h-15h et 16h-17h. De façon générale, le  $X_I$  a

présenté des valeurs faibles ou élevées aussi bien pendant la journée qu'au cours de la nuit et il semble difficile de voir un profil ou cycle journalier caractéristique.

### Les échantillons d'eau usée primaire regroupés 2h/24h

Les variations des valeurs trouvées pour les variables à l'entrée de la STEP données en pourcentage (%) de la *DCO* totale sont présentées dans la figure 4.22.



**Figure 4.22.** Fractionnement de la matière organique carbonée dans les eaux usées primaires dans l'étude 7.

De façon générale nous observons que les échantillons des eaux usées primaires analysées ont présenté une diminution dans la composition de toutes les fractions inertes et biodégradables. En effet, une importante quantité de la *DCO* particulaire est enlevée (environ 50%) dans le décanteur primaire par la sédimentation par gravité (Orhon *et al.*, 2002 ; Vanrolleghem *et al.*, 2003). Nous observons aussi une diminution de l'ordre de 50% pour les MES et MS par rapport aux résultats des eaux usées brutes. Mais, les fractions biodégradables restent les plus importantes par rapport aux inertes en composant 75 % en moyenne de la valeur de la *DCO* totale. La fraction  $S_S$  a subi une remarquable diminution dans la composition de la *DCO* (voir les tableaux 4.11 et 4.12). Ceci peut arriver dans les décanteurs primaires en raison de l'activité de la biomasse hétérotrophe présente dans les eaux usées qui conduisent aux processus biologiques (fermentation, acidification et ammonification) en dépendant des conditions environnementales dans le système (Gernaey *et al.*, 2001). Comme remarqué dans les autres campagnes de fractionnement, la fraction biodégradable ( $X_S$ ) a été la plus concentrée.

Les fractions inertes en terme de concentration ont présenté aussi des diminutions dans les valeurs trouvées au cours de la journée et ceci est représenté pour un total moyen d'environ 47 mgDCO.L<sup>-1</sup>. La fraction inerte soluble a exhibé un profil fortement visible des valeurs les plus chargées au cours de la journée et les valeurs les plus faibles déterminées pendant la nuit. La fraction inerte particulaire a donné des résultats plus constants par rapport aux autres expériences effectuées ultérieurement, exception faite pour l'échantillon 11h-12h. Le  $X_I$  a présenté une moyenne égale à 32 mgDCO.L<sup>-1</sup> et il semble difficile d'y voir un cycle car il se montre très variable soit pour les échantillons de la journée soit pour les échantillons de la nuit. Ces résultats confirment la diminution du contenu de la pollution particulaire mesurée sur la

forme de  $X_I$ . Nous observons aussi la concordance de nos résultats avec le bilan de matériel des fractions de la DCO totale.

##### 4.4.2.4. Comparaison avec les valeurs de la littérature

Les valeurs les plus courantes dans la littérature pour les variables carbonées selon le modèle ASM1 sont présentées dans le tableau 4.13. Les méthodes utilisées pour déterminer les variables carbonées dans le test de fractionnement ont été les respirométriques, la filtration-coagulation et le test de biodégradabilité préconisé par Stricker (2000). Ces études ont été réalisées avec des échantillons ponctuels (période pointe par temps sec) ou moyens (24 heures d'échantillonnage). Les valeurs présentées montrent des similitudes même si ces échantillons d'eau usée brute sont provenant de stations d'épuration de différentes régions de France et de l'Europe.

**Tableau 4.13.** Comparaison des valeurs moyennes des variables carbonées (exprimées en pourcentage de la DCO totale) obtenues pour l'eau usée domestique d'entrée de la STEP de Nancy-Maxéville aux valeurs de la bibliographie (tous les échantillons prélevés par temps sec).

| Référence                      | Type d'affluent   | S <sub>I</sub> X <sub>I</sub> S <sub>S</sub> X <sub>S</sub> X <sub>B,H</sub> |       |       |       |       |
|--------------------------------|---|--|-------|-------|-------|-------|
|                                |   | (%)  |       |       |       |       |
| Nancy-Maxéville                | Eau usée brute (12 échantillons moyens 4h/24h)  | 8  | 11    | 17    | 64    | ---   |
| Nancy-Maxéville                | Eau usée brute (36 échantillons moyens 2h/24h)  | 9  | 10    | 20    | 61    | ---   |
| Pont-à-Mousson                 | Eau usée brute (12 échantillons moyens 2h/24h)  | 8  | 13    | 23    | 56    | ---   |
| Casellas (2002)                | Eau usée prétraitée (échantillon ponctuel : 9h du matin)                                  | 6  | 9     | 23    | 62    | ---   |
| Stricker (2000)                | Eau usée brute (moyen 24h)  | 4  | 15    | 31    | 50    | ---   |
|                                | Eau usée brute (échantillon pointe temps sec : 3h)  | 4  | 3     | 10    | 83    | ---   |
| Henze <i>et al.</i> (1987)     |   | 8-11   | 11-20 | 24-32 | 43-49 | ---   |
| BSM1 (d'après Copp, 2001)      |   | 8.5  | 12.8  | 17.4  | 53.9  | 7.4   |
| Lagarde <i>et al.</i> (2005)   | Eau usée brute (valeurs moyennes : six échantillon ponctuels et un échantillon moyen 24h) | ---  |       | 30    | 35    | 10    |
| Spérandio <i>et al.</i> (2001) | Eau usée brute (échantillons moyens 24h provenant de sept STEP de France)                 | ---  |       | 6     | 44    | 9     |
| Valeurs les plus fréquentes    |   | 6-13   | 8-13  | 7-30  | 40-60 | 15-20 |
| Valeurs extrêmes               |   | 3-20   | 4-26  | 1-54  | 15-80 | 3-20  |

Les variables inertes sont les plus faibles, la soluble est la plus stable et la particulaire est toujours plus variable comme le met en évidence l'étude de Stricker pour les eaux usées

par temps sec. Nos valeurs ont présenté cette variation importante pour les valeurs de la variable  $X_I$  remarquables aussi bien pendant le jour que durant la nuit.

Les variables biodégradables sont les plus représentatives dans les eaux usées pour toutes les études effectuées en composant au moins 50% de la composition de la *DCO* totale. La fraction lentement biodégradable est la plus concentrée dans les eaux usées urbaines et parmi les valeurs présentées dans le tableau 4.13 nous observons une prédominance de valeurs supérieures à 50 % de la composition de la *DCO*. Néanmoins les études menées par respirométrie donnent des valeurs de  $X_S$  plus faibles (Lagarde *et al.*, 2005 ; Spérandio *et al.*, 2001) entre 35% et 44%. Les variables rapidement biodégradables ont présenté une importante variabilité parmi les valeurs observées avec des extrêmes de 6 à 31 % de la *DCO* dans les eaux usées domestiques.

#### 4.4.2.5. Conclusions

Selon les valeurs trouvées durant les études de biodégradabilité de la *DCO* pour les eaux usées domestiques nous pouvons affirmer que ces échantillons sont très riches en pollution lentement biodégradable et présentent de faibles teneurs en pollution inerte soluble. Malgré toutes les incertitudes de la méthode expérimentale proposée, nous avons trouvé des valeurs de variables carbonées en concordance avec celles trouvées souvent dans la bibliographie. Néanmoins, lorsqu'on compare nos valeurs avec celles de la bibliographie, le protocole utilisé semble surestimer la valeur de  $X_S$  et sous-estimer celle de  $X_I$ . Ceci peut nous motiver à émettre certains doutes sur la validité de la définition de ces variables, c'est-à-dire la biodégradabilité basée sur une différence de solubilité dans les eaux usées. D'un autre côté, un point important est le manque de standardisation d'un protocole de fractionnement puisque la comparaison entre valeurs obtenues par différentes méthodes n'est pas représentative.

### 4.5. APPLICATION DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES DANS LA CARACTERISATION RAPIDE DES EAUX USEES DOMESTIQUES

Les méthodes spectroscopiques ont été utilisées en parallèle des tests de biodégradabilité car elles permettent de suivre rapidement certains traits de la composition d'un échantillon. Selon Vaillant *et al.*, 2002 des mesures de spectres *UV/VIS* et de fluorescence synchrone sont rapides et donnent des informations additionnelles sur la composition qualitative des *EUR*. Ces différents types d'analyse nous ont permis de faire des corrélations avec les paramètres classiques de caractérisation de la qualité des eaux usées.

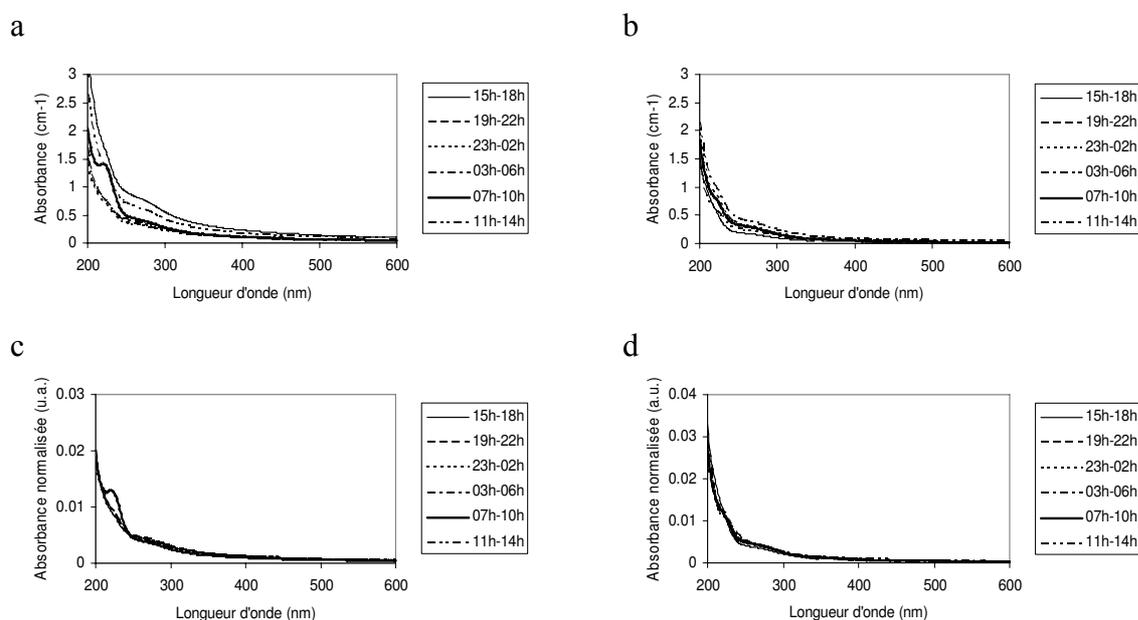
#### 4.5.1. Spectroscopie UV-Visible

Nous avons réalisé des mesures des spectres de *UV/VIS* sur des échantillons filtrés et parfois selon la nécessité ils ont été dilués pour éviter la saturation de l'intensité du signal de l'absorbance. Nous avons évalué les spectres *UV/VIS* directs et normalisés. Les différences entre les spectres tiennent à la fois en leur composition et en leur concentration. Afin de mieux visualiser l'effet de dilution de la pollution, les spectres ont été normalisés, de telle sorte que l'aire sous chaque spectre soit égale à 1. La présence de points isobestiques (Pouët *et al.*, 2004) permet de mieux décerner les différences de composition, car les spectres normalisés sont supposés être représentatifs de la même quantité de matière absorbante (sous l'hypothèse que les espèces présentes aient la même absorptivité).

Comme exemple de l'observation des spectres *UV/VIS* nous allons présenter les résultats obtenus dans les études 2 et 3, pour les eaux usées brutes, et l'étude 7, pour les eaux usées primaires. Les autres résultats du suivi de la spectroscopie *UV/VIS* seront disponibles dans les Annexes 6.

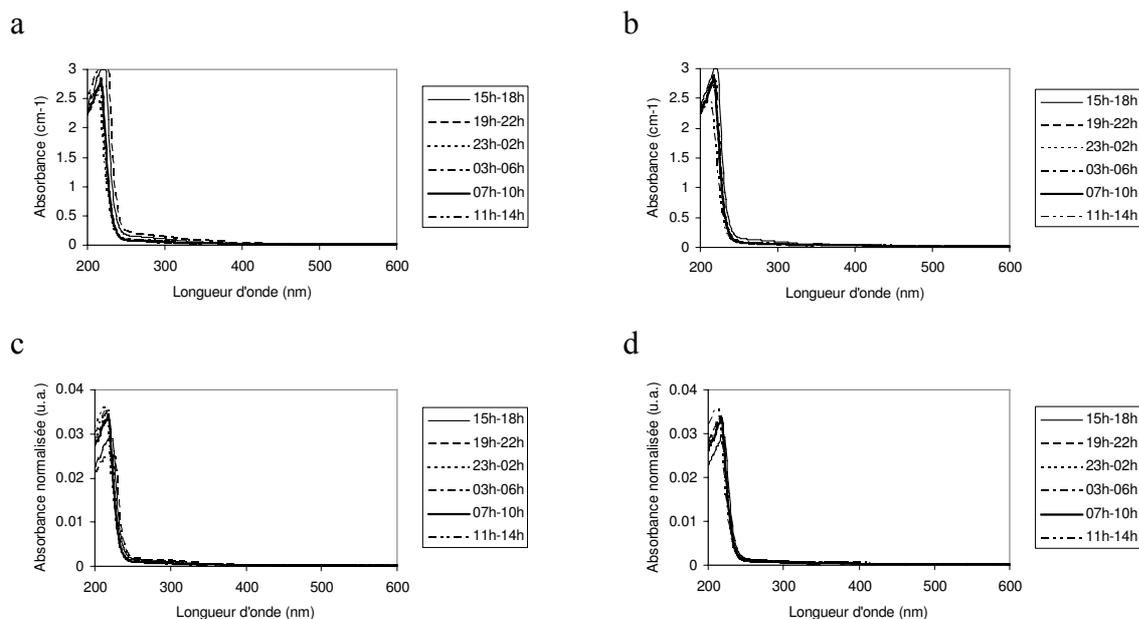
##### 4.5.1.1. Evolution de la spectroscopie *UV/VIS* pendant l'étude 2

Les spectres directs *UV/VIS* obtenus au début du test de biodégradabilité pour les réacteurs d'eau brute (*RB*) et d'eau filtré (*RF*) dans l'étude 2 sont présentés respectivement dans les figures 4.23a et 4.23b. Ces spectres ont été obtenus pour des échantillons d'eau usée filtrés et non dilués. En ce qui concerne les échantillons d'eau brute, un échantillon, celui correspondant à la tranche 7h-10h, se distingue des autres dont les spectres normalisés se superposent. Les différences entre les spectres, qu'ils soient directs ou normalisés, provenant d'échantillons filtrés sont faibles. Ceci confirme l'importance des matières particulières retenues lors de la filtration.



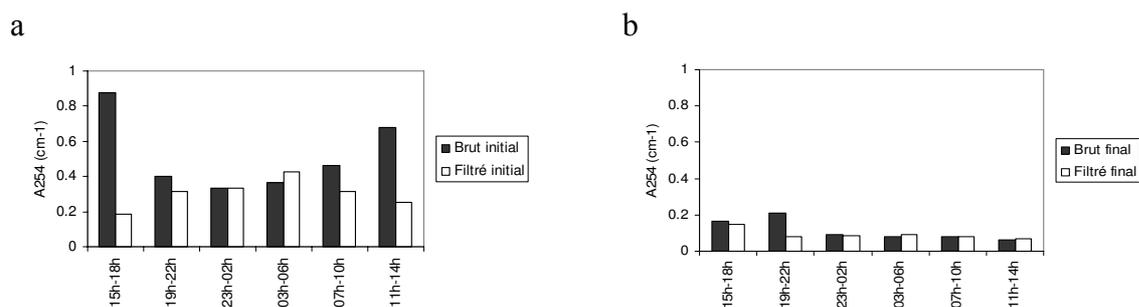
**Figure 4.23.** Spectres *UV/Vis* directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 2 au début du test de biodégradabilité.

Concernant les spectres des échantillons bruts et filtrés en fin de test de biodégradabilité (figures 4.24a et 4.24b), on observe nettement la présence d'un pic vers 218 nm, dû aux nitrates formés à partir de l'ammonium et de l'azote organique présents dans les échantillons initiaux. Les spectres normalisés n'apportent guère d'information supplémentaire par rapport aux spectres directs, la différence de composition étant due principalement à des teneurs différentes en nitrates dans les réacteurs en fin d'expérience.



**Figure 4.24.** Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 2 à la fin du test de biodégradabilité.

La figure 4.25 montre les différentes valeurs d'absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) observées sur les échantillons d'eau brute et filtrée en début (figure 4.25a) et en fin (figure 4.25b) du test de biodégradabilité en novembre 2005 (étude 2). Les échantillons d'eau filtrée présentent une absorbance initiale beaucoup plus faible que les échantillons non filtrés. Si l'échantillon brut de la plage horaire 15h-18h présente à la fois la plus forte  $DCOT$  et la plus forte absorbance  $A_{254}$ , il n'y a pas de relation linéaire entre ces deux paramètres pour les autres tranches horaires. Ceci reflète des différences de composition des échantillons, notamment en ce qui concerne la fraction particulaire. A la fin du test de biodégradabilité, les absorbances à 254 nm sont très faibles pour l'ensemble des échantillons.

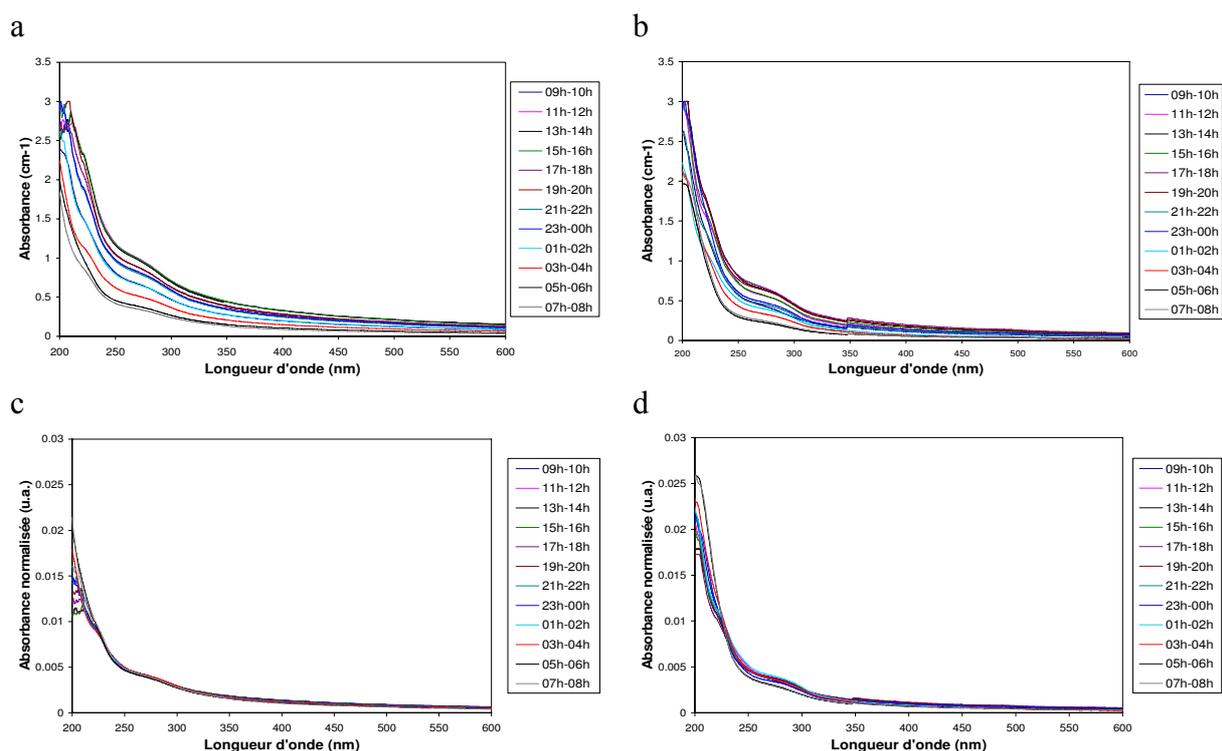


**Figure 4.25.** Absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 2.

#### 4.5.1.2. Evolution de la spectroscopie UV/VIS pendant l'étude 3

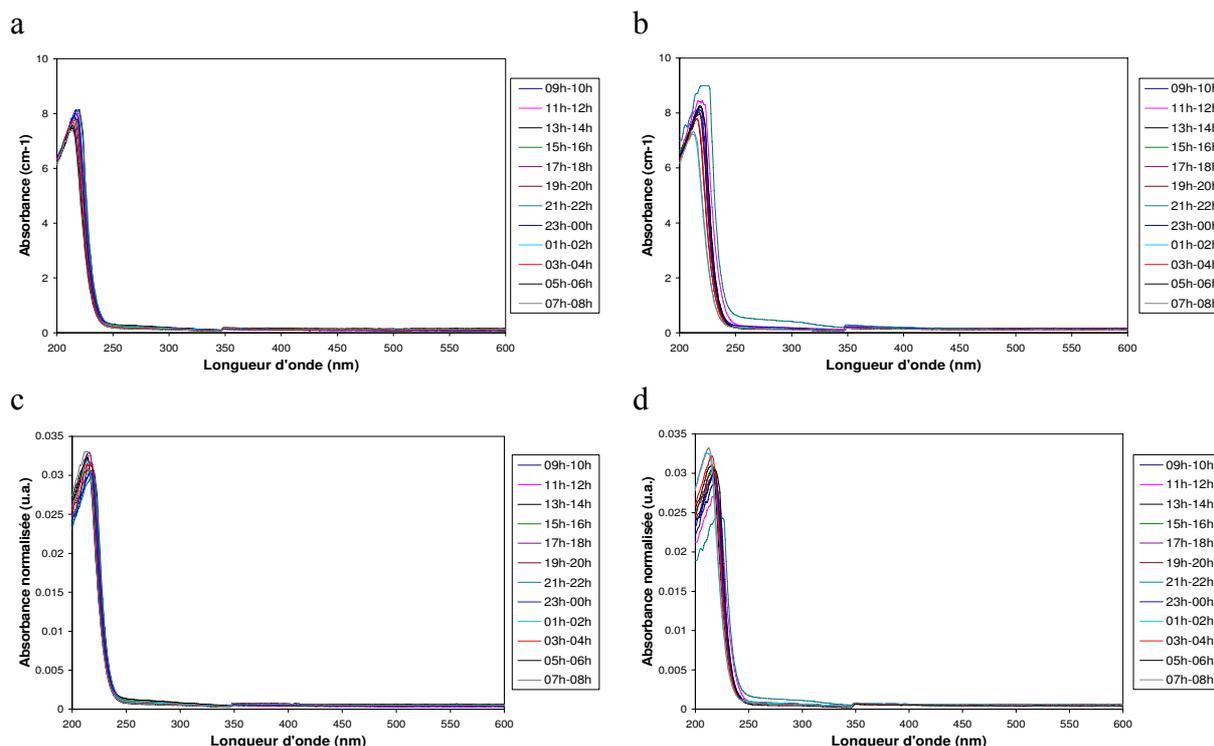
L'observation des spectres directs des échantillons bruts nous montre des différences dans les intensités des absorbances mesurées au début du test de biodégradabilité (figure 4.26a). Ceci est surtout visible sur les spectres directs mesurés pour les échantillons entre 11h

et 00h présentant des fluctuations pour les plus faibles longueurs d'onde (inférieures à  $\lambda = 220$  nm). Néanmoins, les spectres directs mesurés pour les mêmes échantillons des eaux usées filtrées (figure 4.26b) n'ont pas présenté ces fluctuations et les intensités des absorbances mesurées ont même été légèrement supérieures à celles des échantillons bruts. La mesure des spectres de *UV/VIS* a été réalisée avec les échantillons non dilués et la présence de la matière en suspension peut provoquer l'effet de dispersion de la lumière en produisant les fluctuations remarquées. Les échantillons bruts plus concentrés en *DCOT* ont présenté les mêmes fluctuations. Les spectres normalisés des échantillons bruts (figure 4.26c) ont présenté les mêmes fluctuations pour les faibles longueurs d'onde mais ils se superposent à partir de 220 nm. Parmi les spectres directs ou normalisés provenant des échantillons filtrés on ne perçoit pas de différences importantes.



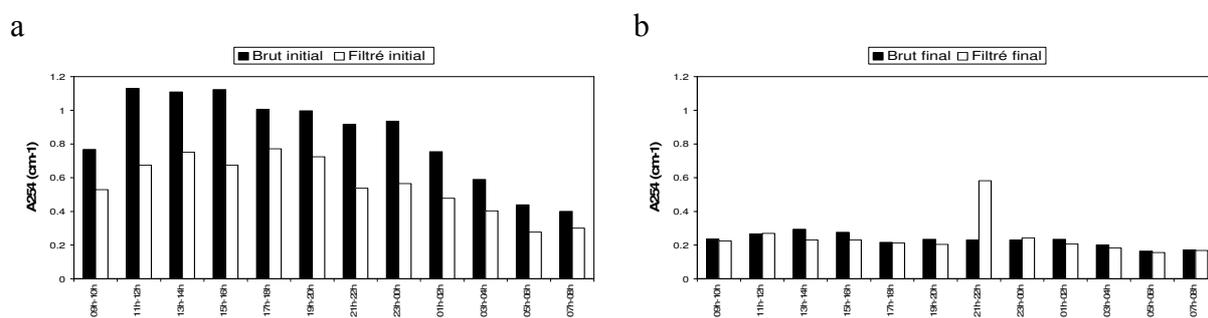
**Figure 4.26.** Spectres *UV/Vis* directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 3 au début du test de biodégradabilité.

Afin de mesurer les spectres des échantillons bruts et filtrés en fin du test de fractionnement, nous avons dilué les échantillons (facteur de dilution = 3) car nous avons observé des saturations aux longueurs d'onde plus faibles. Nous observons une forte intensité vers 218 nm qui correspond aux nitrates produits à partir de l'ammonium et l'azote organique présents initialement dans les eaux usées analysées (figures 4.27a à 4.27d). Les informations données pour les spectres directs et normalisés pour les échantillons d'eau usée brute et filtrée sont donc les mêmes et la seule remarque est faite pour cette différence de concentration dans les teneurs en nitrates pour les réacteurs *RB* et *RF* en fin d'expérience.



**Figure 4.27.** Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 3 à la fin du test de biodégradabilité.

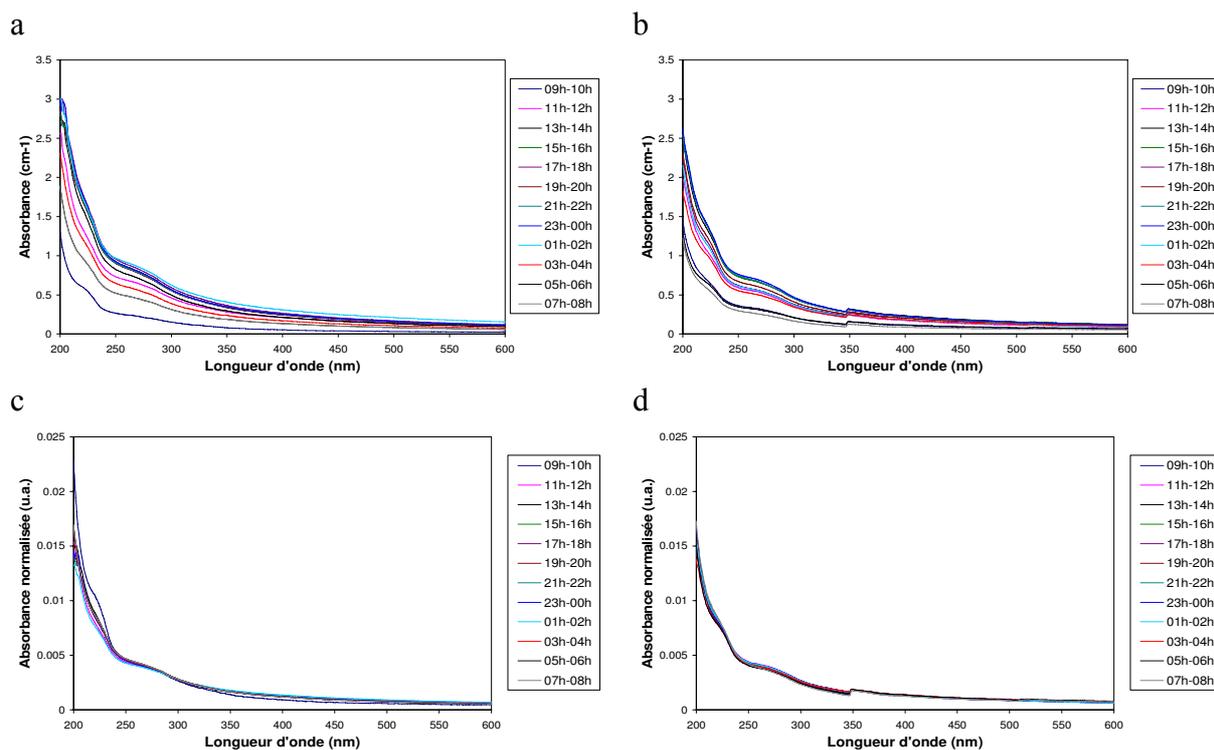
La différence de l'absorbance mesurée à 254 nm ( $A_{254}$ ) des échantillons bruts et filtrés en début et en fin de test de biodégradabilité est présentée dans les figures 4.28a et 4.28b. Les absorbances initiales des échantillons d'eaux filtrées sont beaucoup plus faibles par rapport aux échantillons bruts (figure 4.28a). En ce qui concerne les valeurs initiales de ces échantillons nous avons trouvé une bonne valeur de corrélation linéaire entre les valeurs de l' $A_{254}$  et de la DCO totale ( $R^2 = 0.67$ ). A l'issue du test, les absorbances sont très faibles pour tout l'ensemble des échantillons, sauf pour la plage horaire 21h-22h qui a présenté une intensité de valeur voisine à celle mesurée initialement. Nous pouvons penser que la filtration faite pour cet échantillon avait des problèmes et elle a laissé passer des particules en suspension.



**Figure 4.28.** Absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 3.

## 4.5.1.3. Evolution de la spectroscopie UV/VIS pendant l'étude 7

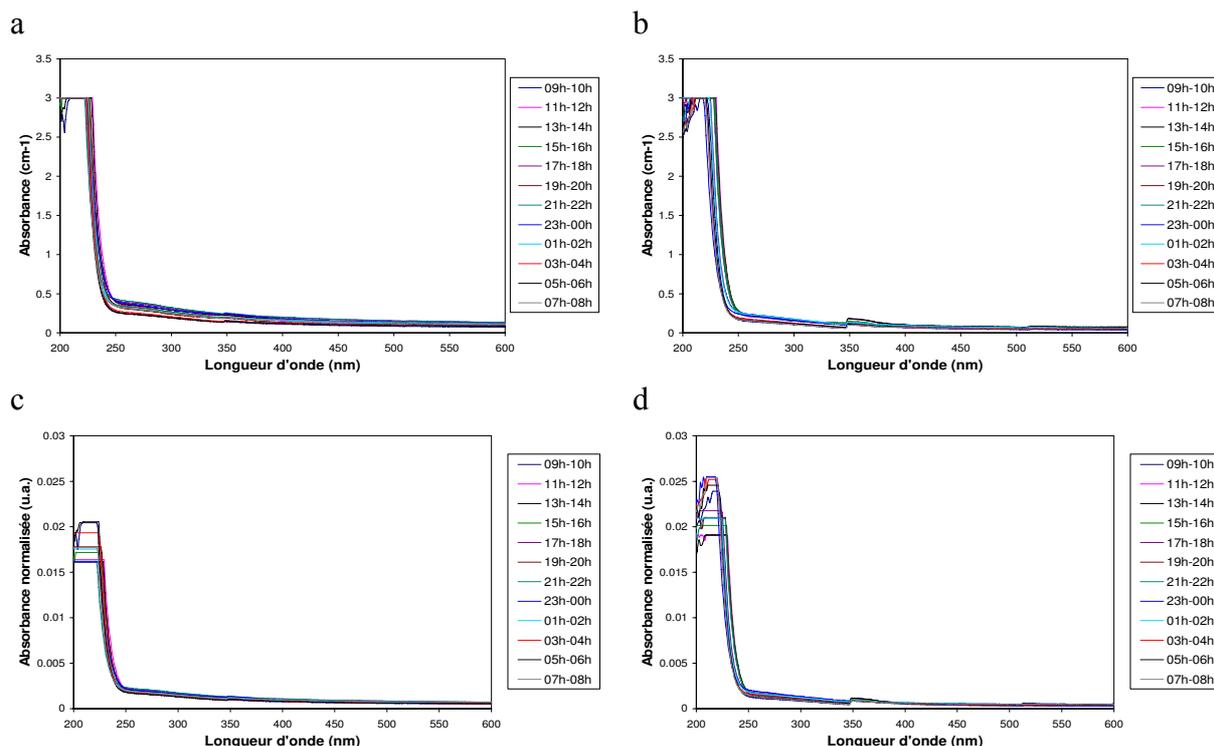
Les spectres *UV/VIS* directs obtenus pour les échantillons d'eaux usées primaires brutes et filtrées présentent, comme différence la plus remarquable, la diminution du signal de l'absorbance pour les échantillons prélevés en fin de nuit et en matinée surtout pour l'échantillon 09h-10h (figures 4.29a et 4.29b). Cependant, les spectres normalisés des eaux usées primaires filtrées (figure 4.29c) et brutes (figure 4.29d) confirment l'homogénéité de la composition de tous les échantillons, sauf pour l'échantillon 09h-10h qui a présenté un comportement différencié des autres.



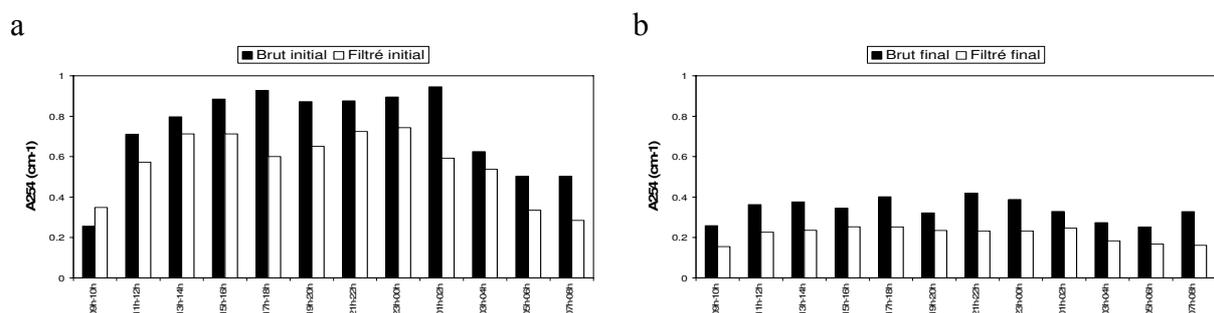
**Figure 4.29.** Spectres *UV/VIS* directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 7 au début du test de biodégradabilité.

En fin du test de biodégradabilité, nous observons dans les spectres directs et normalisés le même comportement dans la région de l'absorption des nitrates ( $\lambda = 218$  nm) avec l'augmentation brutale des valeurs de l'absorbance pour les échantillons des réacteurs *RB* et *RF* (figures 4.30a à 4.30d).

Nous notons une claire diminution dans les valeurs de l' $A_{254}$  par rapport aux eaux usées brutes, du fait de l'interférence de la pollution particulaire enlevée dans cette étape du processus d'épuration (figure 4.31). Mais, les différences entre les échantillons primaires filtrés et non filtrés sont parfaitement remarquables dû notamment à la présence importante de matières colloïdales qui restent même après la filtration.



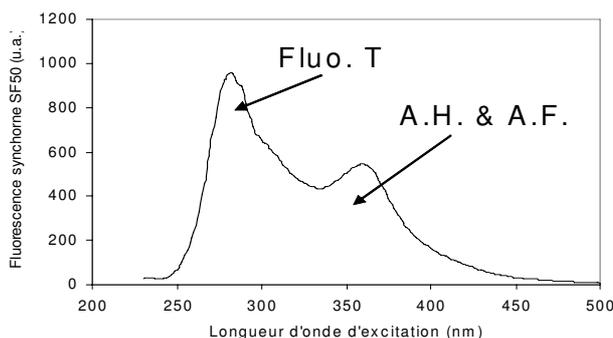
**Figure 4.30.** Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 7 à la fin du test de biodégradabilité.



**Figure 4.31.** Absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 7.

#### 4.5.2. Fluorescence Sychrone

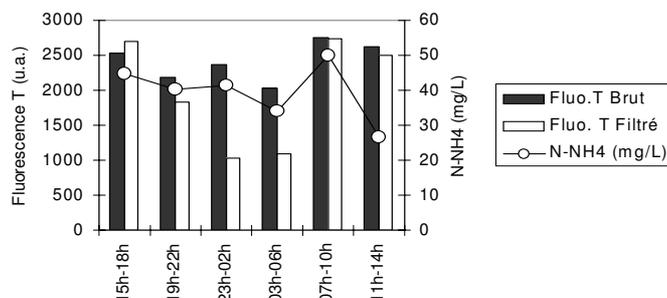
Les différences observées quant aux les teneurs finales en nitrates sont liées aux teneurs initiales en azote ammoniacal et en azote organique. La fluorescence permet de suivre l'évolution d'une partie de cet azote organique, notamment celui lié au métabolisme humain. Dans le spectre de fluorescence synchrone d'un échantillon d'eau usée domestique obtenu pour une différence de 50 nm entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission, la bande correspondant à une longueur d'onde d'excitation centrée sur 280 nm est représentative d'un ensemble de molécules similaires au tryptophane et issues en grande partie de l'urine. La seconde bande est liée notamment à la présence d'acides humiques et fulviques dans la matière organique dissoute. La figure 4.32 présente le spectre de fluorescence synchrone d'une eau usée domestique où l'on peut voir clairement les pics des molécules de type tryptophane (Fluo T) et des acides humiques et fulviques (A.H. et A.F.).



**Figure 4.32.** Spectre de fluorescence synchrone (SF50) obtenue sur un échantillon d'eau usée domestique.

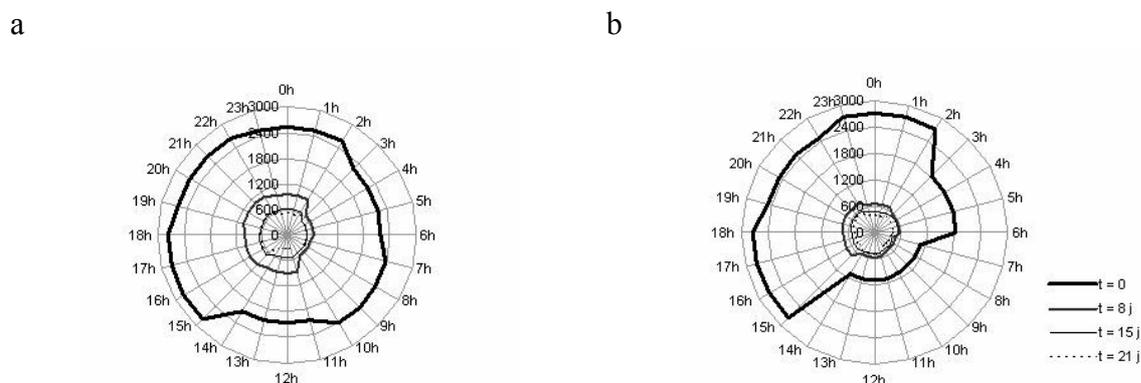
#### 4.5.2.1. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 2

La figure 4.33 montre que les échantillons bruts et filtrés de la plage horaire 7h-10h sont effectivement riches en azote ammoniacal et en composés de type tryptophane. En milieu de journée, la fluorescence de type tryptophane « soluble » diminue fortement alors que celle des échantillons bruts reste élevée, indiquant une forte contribution de la pollution particulaire.



**Figure 4.33.** Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 2.

La dégradation progressive de l'azote organique au cours du test de biodégradabilité est illustrée par la décroissance de la fluorescence de type tryptophane, à la fois sur les échantillons bruts et sur les échantillons filtrés, comme le montre la figure 4.34.

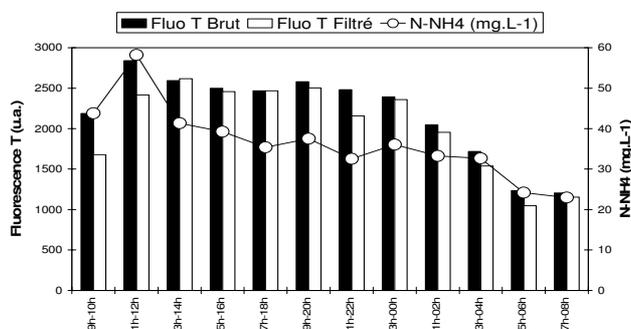


**Figure 4.34.** Evolution de la fluorescence de type tryptophane pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pendant l'étude 2.

#### 4.5.2.2. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 3

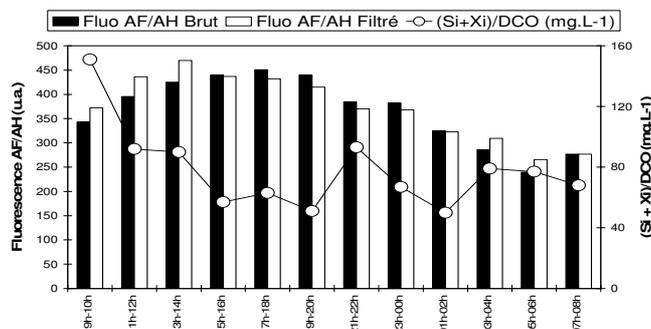
Le spectre de fluorescence synchrone d'un échantillon d'eau usée domestique obtenue pour une différence de 50 nm (SF50) entre la longueur d'onde d'excitation et d'émission, la bande correspondant à une longueur d'onde centrée sur 280 nm est représentative d'un ensemble de molécules similaires au tryptophane. La seconde bande centrée sur 360 nm est liée à la présence d'acide humiques et fulviques. Ces substances sont liées aux substances mesurées comme la matière organique inerte. Nous pouvons la comparer avec la fraction inerte de la matière organique carbonée.

La figure 4.35 montre la comparaison entre les valeurs de la SF50 avec les teneurs de l'azote ammoniacale obtenus pour les échantillons bruts et filtrés au temps initial du test de biodégradabilité réalisé en février 2006. Nous constatons que l'échantillon d'eau usée brute 11h-12h est le plus riche en terme d'azote et en substances de type tryptophane. Les autres échantillons d'eau usée brute et filtrée ont présenté les mêmes teneurs en azote organique, mesuré comme Fluo T, et des teneurs de l'ammonium durant toute la journée. Les échantillons de début de matinée (échantillons 05h-06h et 07h-08h) voient une forte diminution de la fluorescence et de la concentration de l'azote ammoniacal.



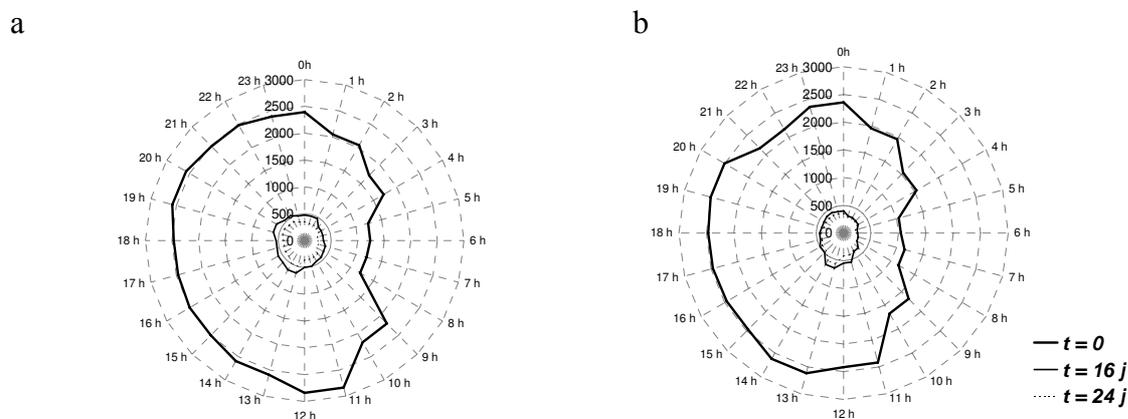
**Figure 4.35.** Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 3.

La figure 4.36 présente la comparaison entre les valeurs de la SF50 avec la somme des quantités des fractions inertes obtenues pour les échantillons bruts et filtrés en début du test de biodégradabilité réalisé aussi en février 2006. Pour ces échantillons, nous n'observons pas de corrélations entre les fractions inertes avec la Fluo AF/AH. L'échantillon dans la plage horaire 9h-10h a présenté la plus forte charge en fractions inertes solubles et particulaires. Mais la fluorescence AF/AH se montre sans variations importantes au cours de la journée, avec pour seule exception les échantillons en début de matinée qui présentent les plus faibles concentrations en fractions inertes et de fluorescence des substances fulviques et humiques.



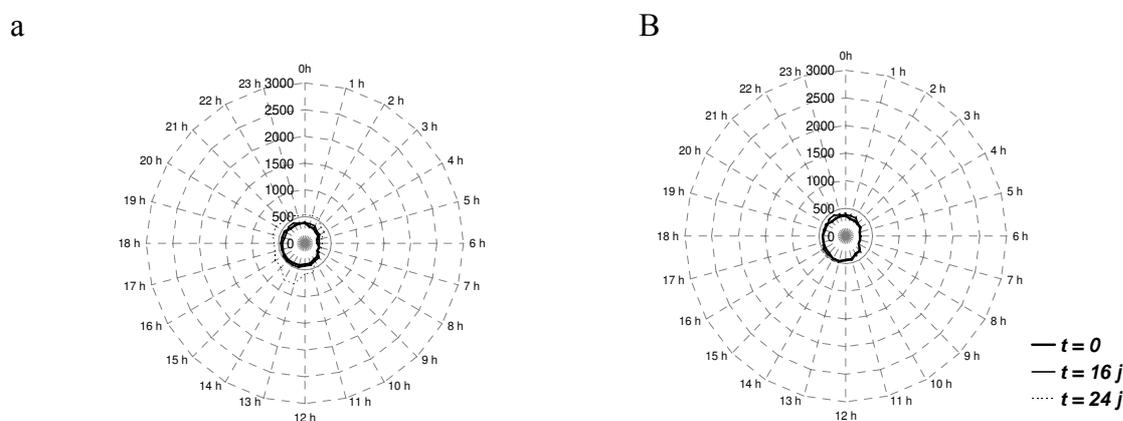
**Figure 4.36.** Fluorescence des composés des acides fulviques et humiques (Fluo AF/AH) et fractions inertes des échantillons d'eau brute et filtrée pour l'étude 3.

La décomposition de la matière organique azotée au cours du test de biodégradabilité est représentée par la décroissance de la fluorescence de composés de type tryptophane pour les échantillons d'eau usée brute et filtrée (figure 4.37).



**Figure 4.37.** Evolution de la fluorescence de type tryptophane durant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pendant l'étude 3.

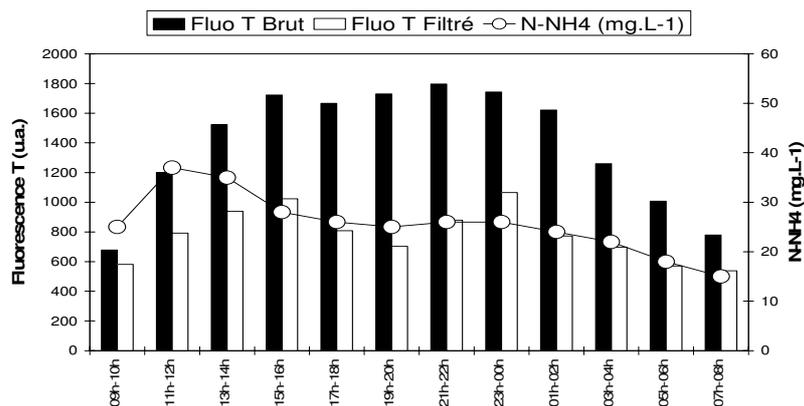
L'évolution de la fluorescence synchrone des substances humiques et fulviques est illustrée dans la figure 4.38 où nous observons qu'effectivement elle reste constante au cours du test de biodégradabilité pour les échantillons bruts et filtrés lors de la campagne de février 2006. Les substances humiques e fulviques sont des molécules organiques qui subsistent dans le traitement des eaux usées et peuvent être quantifiées dans les eaux naturelles de surface ou dans les eaux épurées à la sortie des STEP.



**Figure 4.38.** Evolution de la fluorescence de type des acides fulviques et humiques durant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (a) et filtrée (b) pour l'étude 3.

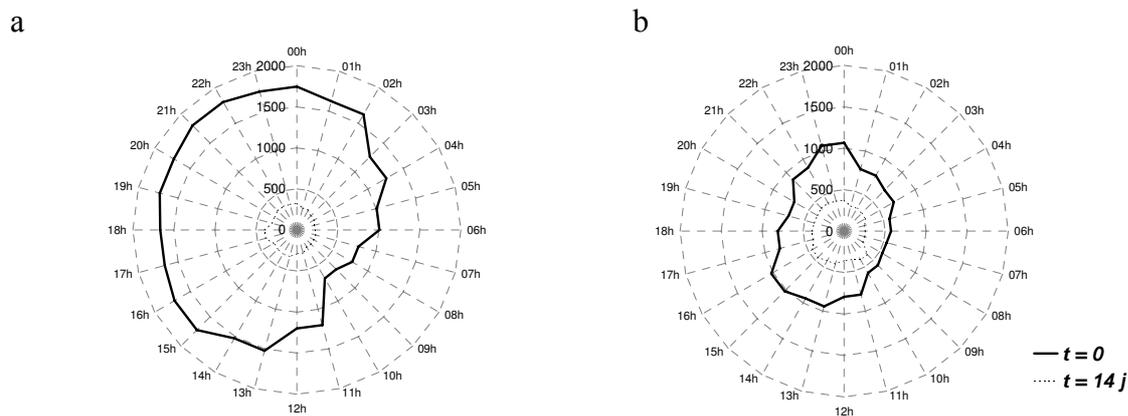
#### 4.5.2.3. Evolution de la fluorescence synchrone pour l'étude 7

La figure 4.39 montre que les échantillons les plus concentrés en azote ammoniacal se situent dans la plage de 11h à 14h. La fluorescence de type tryptophane des échantillons non filtrés a subi une légère diminution dans l'intensité des absorbances par rapports aux autres campagnes et reste toujours élevée en milieu de journée. Malgré tout la fluorescence T « soluble » a montré une forte tendance à diminuer au milieu de la journée et de la nuit.



**Figure 4.39.** Fluorescence de type tryptophane (Fluo T) et azote ammoniacal des échantillons non filtrés et filtrés d'eau usée primaire pour l'étude 7.

L'évolution de la dégradation de l'azote organique est mise en évidence à partir de la décroissance de la fluorescence T, au cours du test de fractionnement de la campagne de novembre, pour les deux types d'échantillons non filtrés et filtrés (figures 4.38a et 4.38b).



**Figure 4.38.** Evolution de la fluorescence de type tryptophane pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée primaire non filtrée (a) et filtrée (b) pour l'étude 7.

### 4.6. CONCLUSIONS

D'après les résultats de fractionnement obtenus nous pouvons conclure que le protocole proposé a permis de façon satisfaisante la détermination complète du matériel organique à partir de la méthode biologique de plusieurs échantillons. Le test de biodégradabilité, par rapport aux autres protocoles développés pour fractionner la DCO, montre un clair avantage : il permet, en une seule manipulation, de déterminer les quatre principales fractions qui composent la DCO. Le seul inconvénient réside dans le fait de la détermination de la fraction lentement biodégradable laquelle est directement dépendante de la mesure du rendement apparent obtenu à l'issue du test. La variabilité observée pour les échantillons mesurés a montré de considérables différences concernant les saisons et les jours.

Conformément aux résultats obtenus pour les échantillons provenant de Nancy-Maxéville et de Pont-à-Mousson, nous observons que les fractions biodégradables ( $X_S$  et  $S_S$ ) sont les plus importantes en terme de concentration au cours de la journée. Le contenu de la pollution organique mesurée comme fraction inerte a été la moins chargée cependant l'effet qu'elle provoque dans le fonctionnement de la station ne peut être négligeable.

---

---

# CHAPITRE 5

---

---

## **Effet de la Variabilité du Fractionnement de la *DCO* en Variables du Modèle *ASMI* dans la Simulation des Systèmes de Traitement par Boues Activées**

« Si c'est possible, c'est fait ; si c'est impossible, cela se fera. »

---

Charles Alexandre Calonne (1787)

*(Homme politique français)*

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

La première partie est consacrée à la simulation du fonctionnement des réacteurs utilisés lors de la phase expérimentale en utilisant les variables d'état relatives à la pollution carbonée obtenues au cours des tests de biodégradabilité.

Dans la seconde partie nous étudions l'effet de la variabilité du fractionnement organique dans les systèmes de traitement des eaux usées domestiques à l'aide du Benchmark Simulation Model N°1 (*BSM1*).

## 5.1. ETUDE CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU SUBSTRAT ORGANIQUE DANS DES MINI-REACTEURS DISCONTINUS

Dans cette partie nous présenterons les résultats des simulations réalisées pour l'étude cinétique dans les mini-réacteurs batch durant les tests de biodégradabilité des eaux usées. Les simulations ont été exécutées en utilisant les variables d'état carbonées, selon le modèle *ASMI*, calculées à partir des tests de fractionnement de la *DCO* des échantillons des eaux usées brutes et primaires.

### 5.1.1 Présentation des Conditions des Simulations

La simulation a été effectuée à l'aide d'un programme qui représente les processus cinétiques de décomposition des substrats organiques carboné et azoté dans des réacteurs discontinus au cours du test. Le programme a été développé en *FORTRAN*. Il permet des modifications des valeurs initiales des variables d'état et des paramètres cinétiques et stœchiométriques.

Nos simulations considèrent une période de réaction de 30 jours, ce qui est suffisant pour la décomposition complète des substrats organiques. Les valeurs des variables d'état carbonées appliquées dans ces simulations sont celles présentées dans les annexes 5. Toutes les routines ont été effectuées avec une concentration constante en azote total ( $S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} = 55 \text{ mg N.L}^{-1}$ ). Nous avons considéré que les valeurs de la biomasse  $X_{B,H}$  et  $X_{B,A}$  au départ sont telles que  $X_{B,H}$  et  $X_{B,A} = 1 \text{ mgDCO.L}^{-1}$  avec  $X_{B,A} = 10\%$  de la biomasse totale. Tous les tests de biodégradabilité ont été réalisés pour une température constante de 20 °C et les vitesses de réactions en tiennent compte. Le coefficient de transfert d'oxygène a été choisi de telle sorte que l'oxygène dissous ne soit pas un paramètre limitant.

Les valeurs par défaut des paramètres stœchiométriques et cinétiques ont été utilisées dans les routines de simulations (cf dans le tableau 3.3). Néanmoins, certains paramètres cinétiques ont dû être ajustés au préalable. Le tableau 5.1 présente les ajustements réalisés dans le calage de ces paramètres.

**Tableau 5.1.** Valeurs des paramètres cinétiques du modèle *ASMI* avec ajustements utilisés dans les routines de simulation de décompositions de la *DCO* dans les réacteurs discontinus.

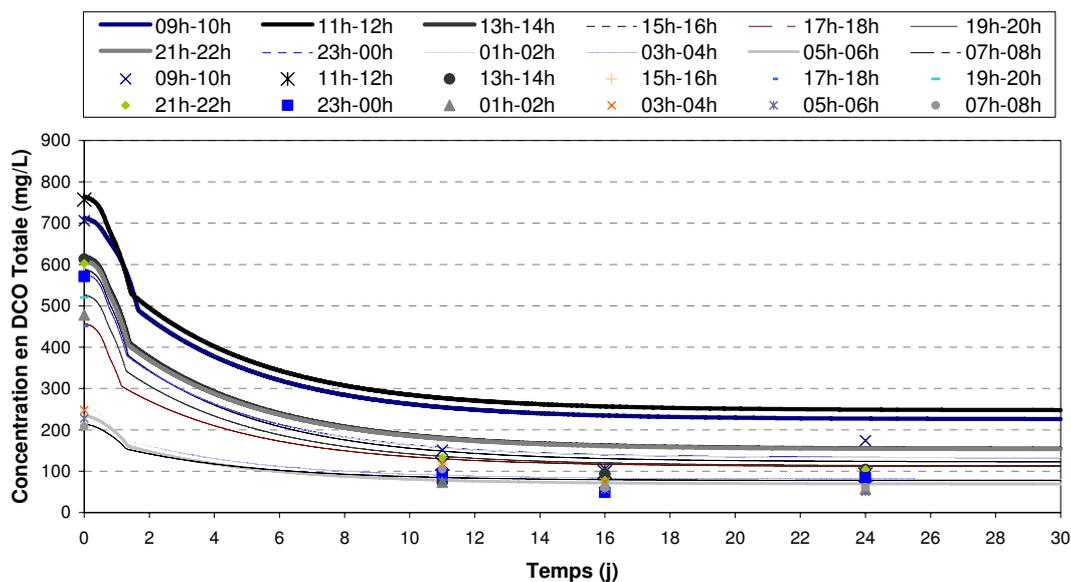
| Paramètre    | Valeur par défaut | Valeur choisie | Unité  |
|--------------|-------------------|----------------|--|
| $\mu_{Hmax}$ | 6.0               | 5.3            | 1/j  |
| $b_H$        | 0.62              | 0.45           | 1/j  |
| $k_h$        | 3.0               | 3.6            | g DCO lentement biodégradable/g DCO cellulaire.j |
| $\mu_{Amax}$ | 0.8               | 0.83           | Sans dimension                                   |
| $b_A$        | 0.05 à 0.15       | 0.08           | 1/j  |
| $k_a$        | 0.08              | 0.0625         | $\text{m}^3/\text{g DCO.j}$                      |

### 5.1.2. Simulations avec les Paramètres Cinétiques du Modèle *ASMI*

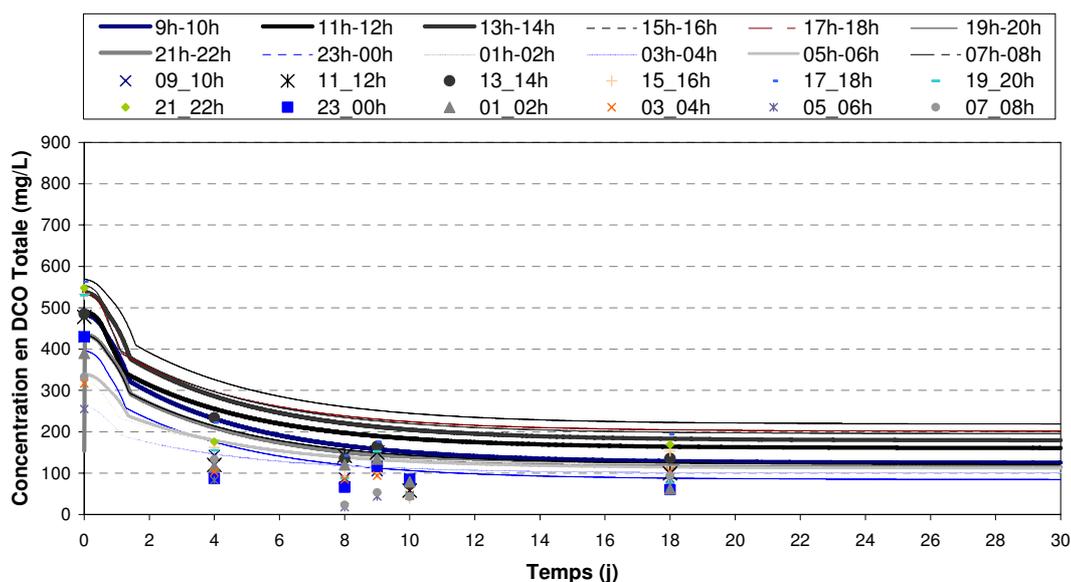
Notre premier but a été de visualiser le comportement de la décomposition du substrat organique en terme de la *DCO* biodégradable soluble et particulaire au cours du temps de la manipulation. Nous avons fait des comparaisons avec les données recueillies pour les échantillons de Nancy-Maxéville et de Pont-à-Mousson.

Dans les figures 5.1a et 5.1b est présenté le comportement de la concentration de la DCO totale pour les études 3 (eaux usées brutes de Nancy-Maxéville) et 6 (eaux usées brutes de Pont-à-Mousson). Dans ces figures, nous observons que les courbes de décomposition obtenues de la simulation demeurent assez éloignées des résultats expérimentaux en dépit de nos essais de calage de paramètres. Il est vrai que le nombre de points expérimentaux que l'on peut obtenir avec les petits réacteurs est limité, puisque on cherche à ne pas trop diminuer le volume au cours du temps. Cependant la tendance générale est que l'on observe les premiers jours une décroissance rapide de la DCO totale due à une consommation rapide de la pollution soluble rapidement biodégradable. On peut se rendre compte de ce phénomène en observant la décroissance de la DCO dans les réacteurs de plus grand volume utilisés lors de la mise au point du protocole de fractionnement.

a



b



**Figure 5.1.** Comparaison des données simulées et expérimentales de l'évolution de la DCO pour chaque échantillon dans les réacteurs discontinus dans les études 3 (a) et 6 (b).

Ces réacteurs ont un volume réactionnel suffisant (5 L et 1.5 L) pour permettre la réalisation des plusieurs mesures sans compromettre le volume dans le réacteur discontinu au temps final. Le premier essai (MPI) a été réalisé en octobre 2004, pour un échantillon ponctuel d'eau usée brute prélevé un lundi à 13h à la STEP de Nancy-Maxéville. La seconde manipulation (MP2) a été menée en novembre 2004 avec un échantillon d'eau usée brute prélevé un lundi à 13h30. Les deux campagnes ont été réalisées par temps sec. Dans la figure 5.2 les variations de  $A_{254}$  en fonction du temps sont présentées pour les deux manipulations.

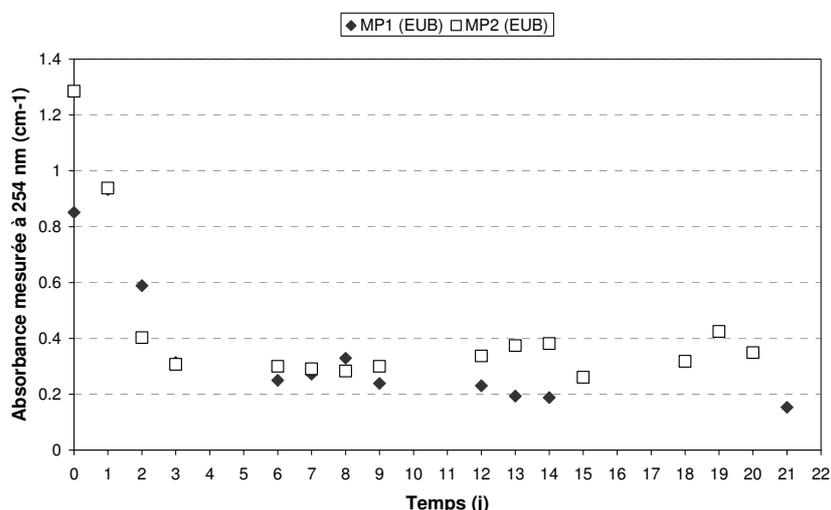


Figure 5.2. Evolution de l'absorbance à 254 nm pour les manipulations réalisées en octobre (MPI) et novembre 2004 (MP2).

Nous pouvons estimer les concentrations en DCO soluble de ces échantillons à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue pour différents échantillons d'eau usée brute collectés sur la station de Nancy-Maxéville. Dans la figure 5.3 est présentée la corrélation calculée pour 80 échantillons prélevés en quatre campagnes d'échantillonnage horaire durant 24 heures. Les campagnes ont été réalisées de mai à juillet 2006. Le coefficient de corrélation de 0.7 reflète la variabilité de la nature de l'eau usée mais permet d'avoir une estimation de la DCO soluble.

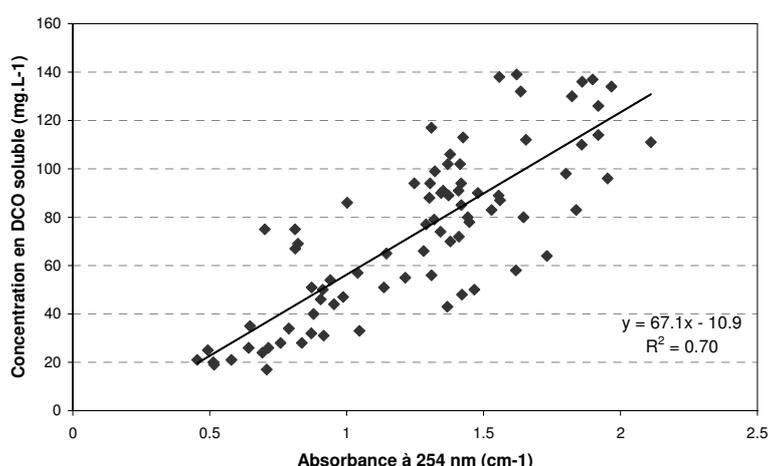
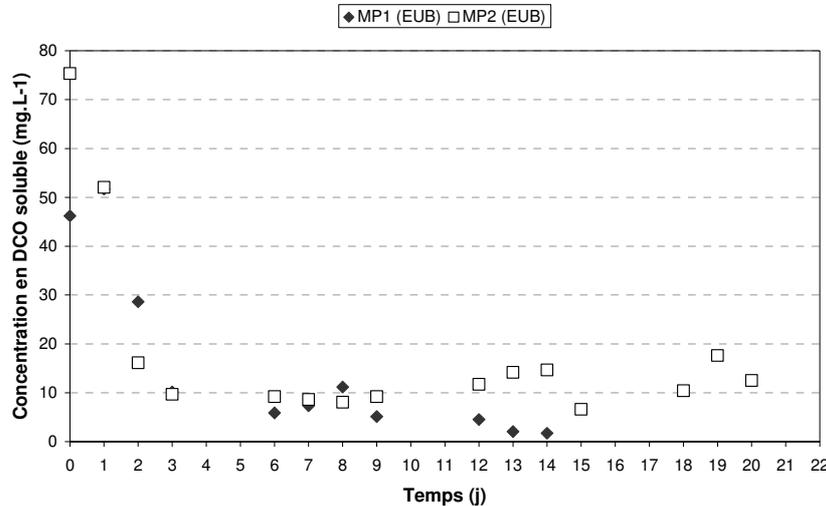


Figure 5.3. Corrélation calculée entre l'absorbance de l'UV/VIS mesurée à 254 nm ( $A_{254}$ ) et la DCO soluble.

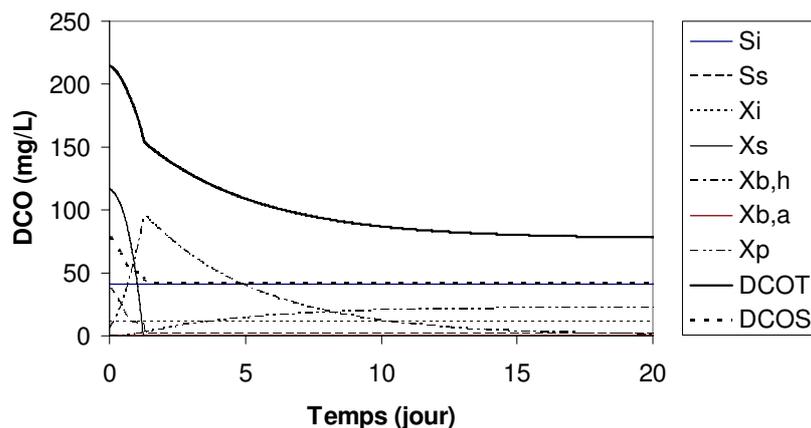
Les concentrations estimées pour la DCOS sont présentées dans la figure 5.4. On observe une décroissance brutale de la DCOS qui correspond certes à celle de la pollution

carbonée rapidement biodégradable ( $S_S$ ) mais aussi sans doute à une partie de pollution carbonée lentement biodégradable ( $X_S$ ). Dans le modèle *ASMI*, la pollution lentement biodégradable est considérée comme particulaire mais la distinction est sans doute floue dans la réalité, certaines macromolécules « solubles » pouvant nécessiter une étape d'hydrolyse pour être assimilées par les bactéries et donc répondre au critère de biodégradabilité lente.



**Figure 5.4.** Suivi de la DCO soluble estimée à partir de la courbe de calibration.

La figure 5.5 présente un exemple de l'évolution des différentes fractions dans un des réacteurs discontinus de l'expérience 3. On observe une rapide diminution de la pollution soluble biodégradable, conformément à ce qui a été observé expérimentalement dans les expériences *MP1* et *MP2*, ainsi que de la pollution particulaire biodégradable. D'après le modèle *ASMI*, la plus grande partie de la traîne est due à la mort cellulaire des bactéries produites durant la consommation de la pollution biodégradable. Il est cependant difficile de vérifier cela expérimentalement.



**Figure 5.5.** Simulation de l'évolution des différentes fractions de la DCO au cours d'un test de biodégradabilité.

On s'aperçoit donc qu'il est difficile de comparer les dynamiques expérimentales et théoriques des réacteurs de fractionnement. Les calculs permettant d'obtenir le fractionnement initial n'utilisent qu'un nombre restreint des paramètres de *BSMI* ( $f_p$ ,  $Y_H$ ) et ne sont basés que sur l'état final. Un suivi plus fin des réacteurs de fractionnement permettrait de mieux prendre

en compte les cinétiques de dégradation. Mais cela nécessiterait des volumes réactionnels plus importants.

## 5.2. ETUDE DE LA VARIABILITE DU FRACTIONNEMENT DE LA DCO SUR LE BENCHMARK SIMULATION MODEL N° 1 (BSMI)

Les systèmes d'épuration par boues activées sont sensibles à tout changement en charge et composition de la *MO* contenue dans les eaux usées urbaines. L'évaluation des situations critiques en charges élevées ou faibles qui entraînent des modifications de la répartition en substrats biodégradables et substances inertes peut être un aspect important pour optimiser le fonctionnement des installations de traitement.

Le Benchmark Simulation Model N°1 (*BSMI*) permet l'analyse d'une installation de traitement dans des conditions de régime permanent et/ou dynamique. Afin de vérifier l'effet de la variabilité du fractionnement de la *DCO*, nous avons réalisé des simulations en modifiant le fractionnement de la *DCO*.

Une étude systématique de l'effet du fractionnement sur les performances de l'installation virtuelle est plus délicate que dans le cas d'autres variables telles qu'un débit ou un volume. En effet dans le fractionnement la somme totale de toutes les fractions reste constante. Cela signifie que lorsque l'on teste l'effet de la variation d'une fraction particulière, il faut compenser cette variation sur les autres fractions. La situation est encore plus compliquée lorsqu'il s'agit d'examiner l'effet de la variabilité temporelle du fractionnement. Nous avons tout d'abord testé l'effet du fractionnement en régime stationnaire, pour des variations du fractionnement qui demeurent faibles par rapport aux valeurs de base utilisées dans *BSMI*, avant d'étudier le comportement de *BSMI* face à des fractionnements variables dans le temps et issus de nos fractionnements expérimentaux.

Toutes les simulations ont été réalisées en boucle ouverte, c'est-à-dire avec des débits de recyclage et des coefficients de transfert d'oxygène constants (valeurs de référence de *BSMI* pour le débit de recyclage interne (55338 m<sup>3</sup>/j), le débit de recyclage externe (18556 m<sup>3</sup>/j), le débit de soutirage (385 m<sup>3</sup>/j) et les coefficients de transfert d'oxygène de 10h<sup>-1</sup> dans les deux premiers compartiments aérés et 3.5 h<sup>-1</sup> dans le dernier).

### 5.2.1. Sensibilité au Fractionnement en Régime Stationnaire

La sensibilité au fractionnement a été étudiée en faisant varier les fractions autour des valeurs de base de *BSMI* (tableau 5.2). Les calculs ont été effectués pour une valeur de la *DCOT* égale à 382 mg/L. Toutes les autres variables décrivant la composition de l'eau usée ont été maintenues constantes, à savoir  $S_{NH} = 31.56$  mgN/L,  $S_{ND} = 6.95$  mgN/L,  $X_{ND} = 10.59$  mgN/L,  $S_{ALK} = 0.007$  mole/L et  $S_{NO} = 0$ . gN/L. Les paramètres globaux en sortie sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$MES_e = 0.75(X_{S,e} + X_{BH,e} + X_{BA,e} + X_{P,e} + X_{I,e}) \quad (5.1)$$

$$DCO_e = S_{S,e} + S_{I,e} + X_{S,e} + X_{BH,e} + X_{BA,e} + X_{P,e} + X_{I,e} \quad (5.2)$$

$$DBO_{5,e} = 0.25(S_{S,e} + X_{S,e} + (1 - f_p)(X_{BH,e} + X_{BA,e})) \quad (5.3)$$

$$NTK_e = S_{NH,e} + S_{ND,e} + X_{ND,e} + i_{XB}(X_{BH,e} + X_{BA,e}) + i_{XP}(X_{P,e} + X_{I,e}) \quad (5.4)$$

$$NGL_e = NTK_e + S_{NO,e} \quad (5.5)$$

**Tableau 5.2.** Valeurs de base du fractionnement stationnaire des variables d'état de BSM1.

| Variable  | % DCOT | Valeur (mg/L) |
|-----------|--------|---------------|
| $DCOT$    | 100.   | 382.          |
| $S_I$     | 7.87   | 30            |
| $S_S$     | 18.23  | 69.5          |
| $X_I$     | 13.43  | 51.2          |
| $X_S$     | 53.08  | 202.32        |
| $X_{B,H}$ | 7.39   | 28.17         |
| $X_{B,A}$ | 0.     | 0.            |
| $X_P$     | 0.     | 0.            |

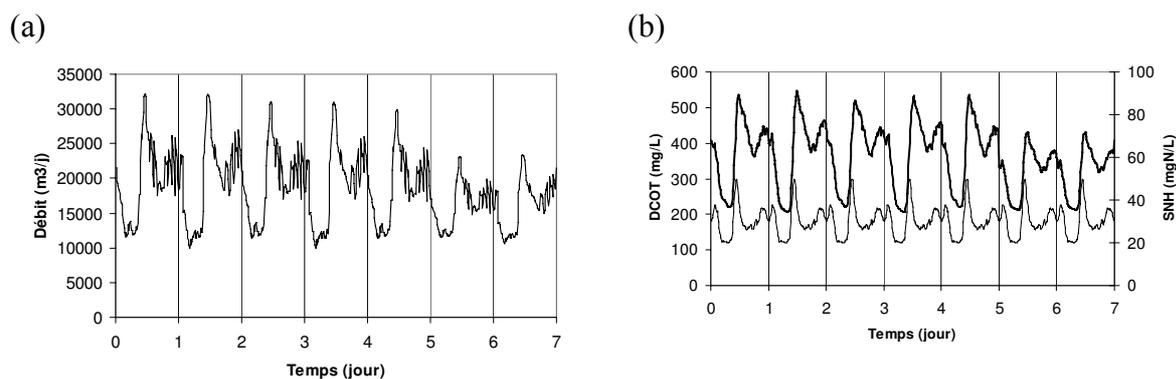
Le pourcentage de  $DCOT$  relatif à la biomasse hétérotrophe dans l'eau usée a été maintenu constant. La fraction relative à la pollution particulaire lentement biodégradable a été ajustée de façon à maintenir la somme des fractions égale à 100. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 5.3. On s'aperçoit que s'il est normal que la  $DCO$  de l'effluent soit affectée par le fractionnement, notamment par les variations des fractions non biodégradables, la concentration en nitrates ainsi qu'en azote total est très sensible au fractionnement. Cela vient du fait que la pollution biodégradable, notamment en solution, est largement utilisée dans les compartiments en anoxie pour la dénitrification.

**Tableau 5.3.** Effet de la variabilité du fractionnement en régime stationnaire sur la qualité de l'effluent de l'installation.

| Paramètres / Variables d'état | %DCOT |       | Concentration (mg.L <sup>-1</sup> ) |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------|-------|
|                               | max   | min   | BSMI                                | max   | min   |
| $S_I$                         | 15    | 5     | 7.87                                | 57.18 | 19.06 |
| $S_S$                         | 20    | 15    | 18.23                               | 76.24 | 57.18 |
| $X_I$                         | 15    | 10    | 13.43                               | 57.18 | 38.12 |
| $X_S$                         | 62.61 | 42.61 | 53.08                               | 238.7 | 162.4 |
| $X_{B,H}$                     | 7.39  | 7.39  | 7.39                                | 28.17 | 28.17 |
| $DCO_e$                       | -     | -     | 47.58                               | 74.40 | 36.55 |
| $NTK_e$                       | -     | -     | 3.33                                | 3.77  | 3.01  |
| $NGL_e$                       | -     | -     | 13.75                               | 18.12 | 11.51 |
| $S_{NH_e}$                    | -     | -     | 1.71                                | 2.12  | 1.42  |
| $S_{NO_e}$                    | -     | -     | 10.43                               | 15.03 | 7.80  |

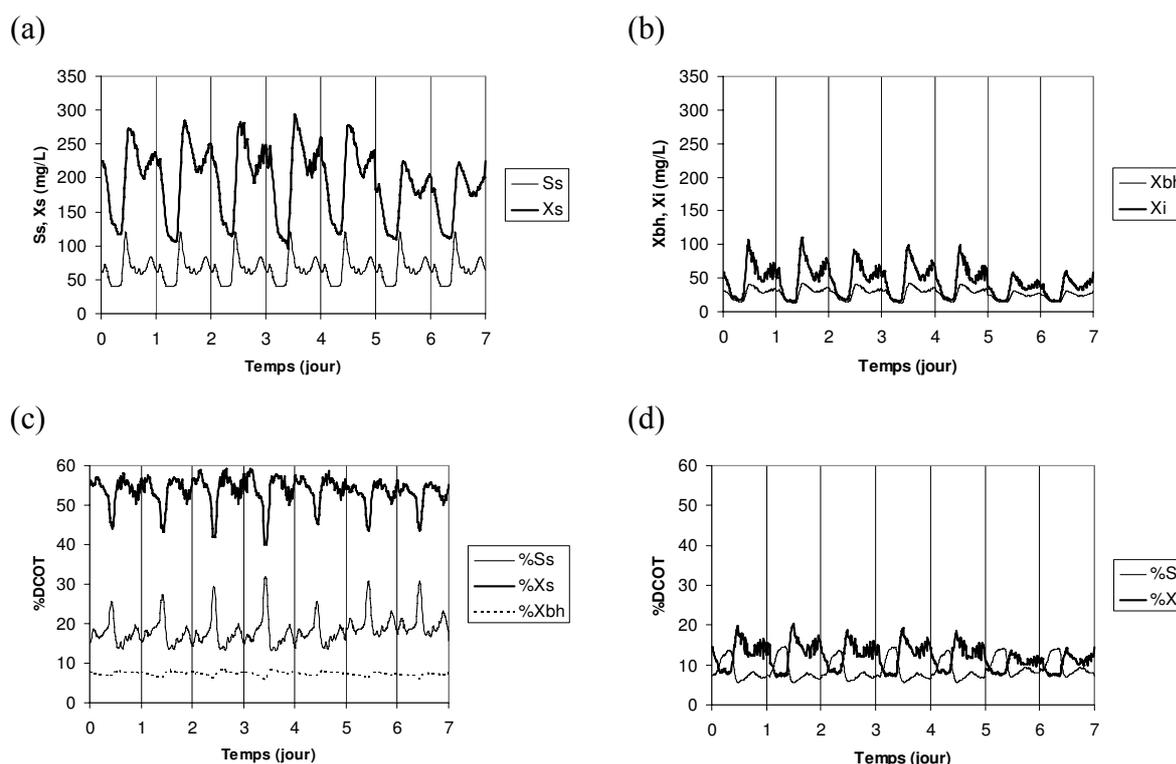
### 5.2.2. Composition de l'Eau Usée de Base dans BSM1

Avant d'étudier la sensibilité au fractionnement en régime dynamique, nous allons examiner les variations temporelles du fractionnement dans BSM1. La figure 5.6 présente les variations du débit, de la  $DCO$  totale et de l'azote ammoniacal pendant une semaine de temps sec. Ces données sont issues du fichier « temps sec » de BSM1. L'instant 0 correspond à minuit le lundi matin.



**Figure 5.6.** Variations du débit (a) de la DCO totale (trait épais) et de l'azote ammoniacal ( $S_{NH}$  en trait fin) (b) lors d'une semaine de temps sec pour BSM1.

La figure 5.7 montre de façon plus détaillée les variations des différentes fractions de la DCO totale pendant cette semaine de temps sec, à la fois en terme de concentration (sauf pour  $S_I$  qui est constant et égal à 30 mg/L) (figures 5.7a et b) et de pourcentage (figures 5.7c et d). Les deux fractions les plus importantes sont  $X_S$  (54% en moyenne) et  $S_S$  (17.4 % en moyenne). On remarque sur la figure 5.7c que  $\%X_S$  est minimal quand  $\%S_S$  est maximal, à la mi-journée.



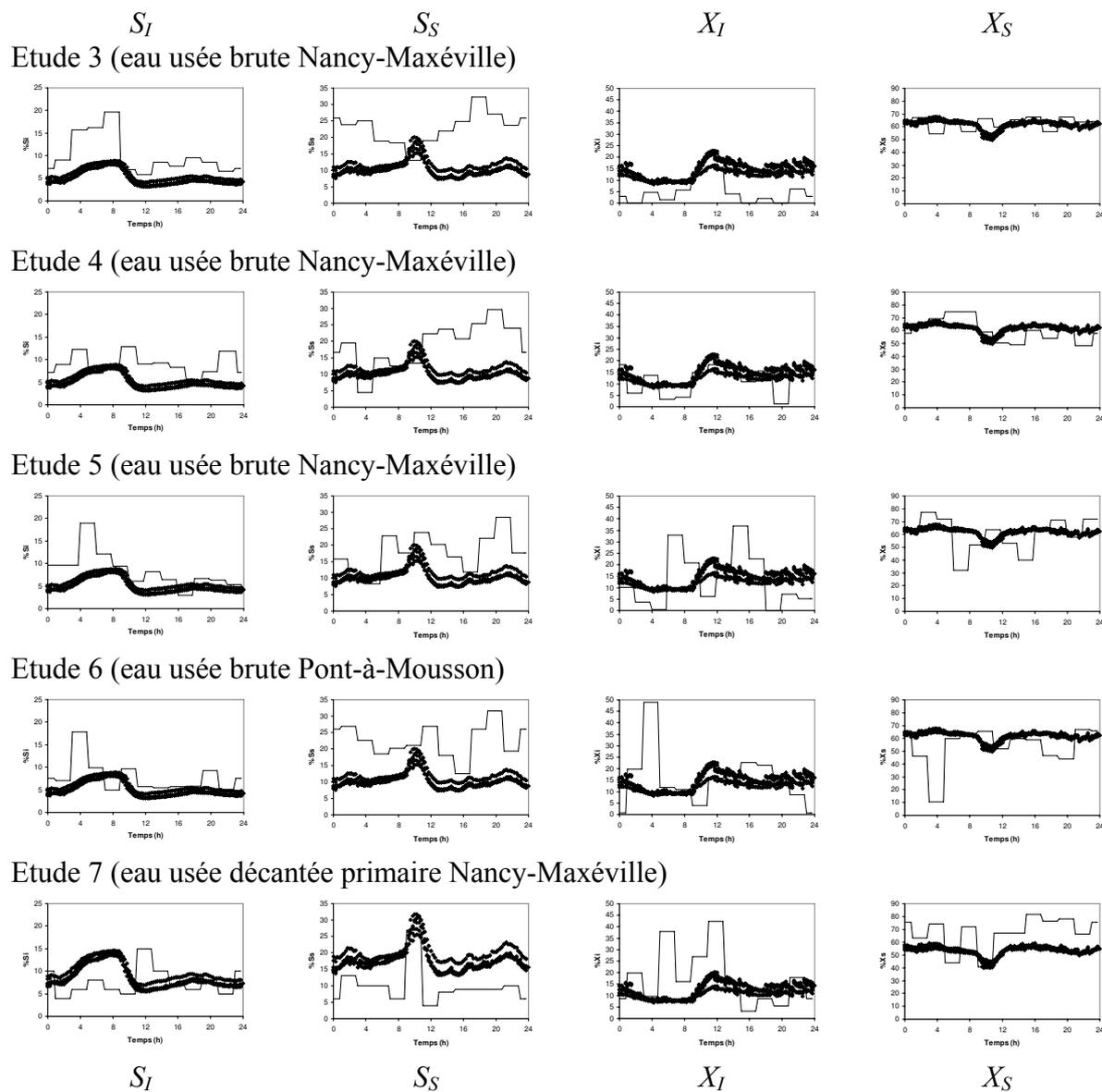
**Figure 5.7.** Variations des différentes fractions de la pollution carbonée lors d'une semaine de temps sec de BSM1 en terme de concentration (a et b) et de pourcentage (c et d).

### 5.2.3. Comparaison avec les Fractionnements Expérimentaux

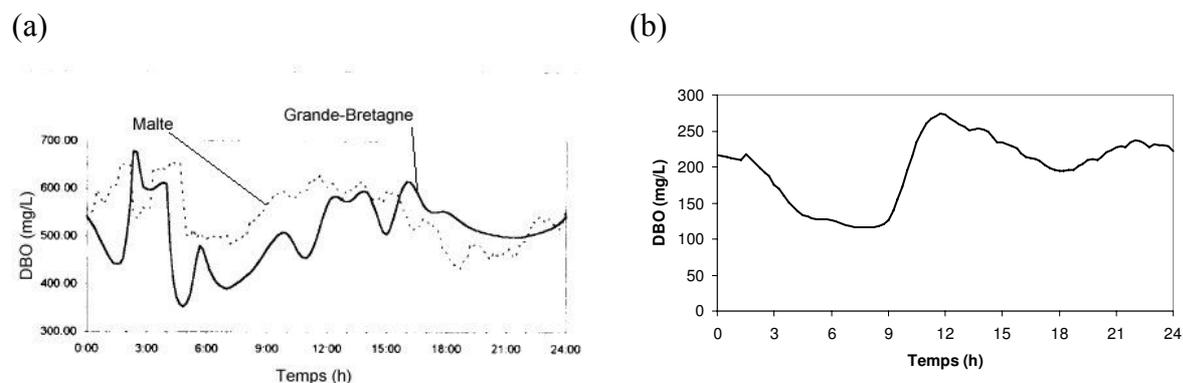
Nous allons dans un premier temps comparer les variations journalières des fractionnements obtenus lors de nos différentes campagnes avec celles de temps sec de BSM1.

Tout d'abord, comme on peut le voir sur la figure 5.7, le fractionnement de *BSM1* n'est pas identique pour tous les jours de la semaine, notamment en terme de  $\%X_i$  pour le samedi et le dimanche. Dans la figure 5.8, les courbes avec points représentent le faisceau de courbes de fractionnement issues du fichier de *BSM1* pour les différents jours de la semaine. Ensuite l'eau usée entrant dans *BSM1* correspond en fait à une eau décantée primaire, alors que la plupart de nos expériences ont été réalisées sur des eaux brutes. Pour pouvoir faire une comparaison nous devons tenir compte de l'élimination de matières en suspension et donc de *DCO* particulaire dans le décanteur primaire. Compte tenu de nos observations un rendement de 50% peut être appliqué dans le cas de Nancy-Maxéville. Ce rendement a été considéré comme étant constant bien que cette hypothèse n'ai pas donnée lieu à une vérification expérimentale. Sauf pour l'expérience 7, on a recalculé un fractionnement de *BSM1* pré-décanteur primaire en tenant compte de ce rendement de 50%. Le  $X_{B,H}$ , qui n'est pas identifié expérimentalement, a été inclus dans  $X_S$ .

Même si l'ordre de grandeur des fractions est en accord avec ce qui est proposé dans *BSM1*, on s'aperçoit que la variabilité au cours de la journée est très différente. Elle est aussi beaucoup plus fluctuante. On observe cependant que les données expérimentales de Butler *et al.* (1996) qui ont servi de base pour la création des fichiers de *BSM1* montre aussi une fluctuation importante (figure 5.9) entre les heures de la journée, même si on distingue la variabilité journalière attendu. La question que l'on peut se poser est de savoir si cette variabilité différente affecte la performance de l'installation *BSM1*.



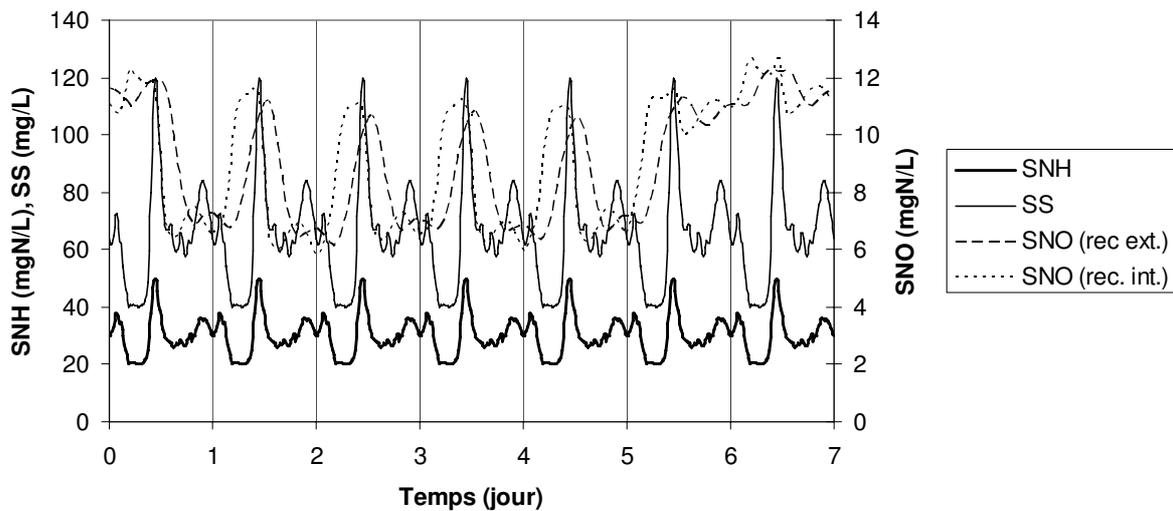
**Figure 5.8.** Comparaison du fractionnement de BSM1 avec les fractionnements expérimentaux. Les expériences 3 à 6, on a tenu de la présence dans BSM1 d'un décanteur primaire ayant un rendement moyen constant de 50% par rapport à la pollution particulaire.



**Figure 5.9.** Comparaison des profils journaliers de DBO en Grande-Bretagne et à Malte (Butler et al., 1995)(a) et dans le fichier de référence de temps sec de BSM1 (cas du lundi)(b).

#### 5.2.4. Effet de la variabilité du fractionnement sur les performances de BSM1

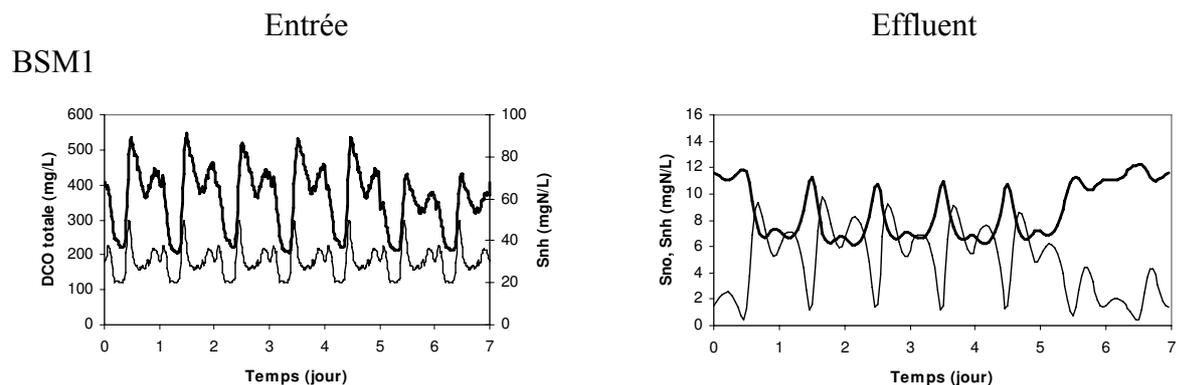
La figure 5.10 présente les variations de la *DCO* rapidement biodégradable et de l'azote ammoniacal dans l'eau usée entrant dans *BSM1* ainsi que les concentrations en nitrate présentes dans le recyclage externe (en provenance du clarificateur) et dans le recyclage interne (en provenance du dernier compartiment aéré du réacteur biologique). Le fichier « temps sec » de *BSM1* a été utilisé. On observe que, globalement, la concentration en pollution rapidement biodégradable est maximale quand la concentration en nitrates l'est également.



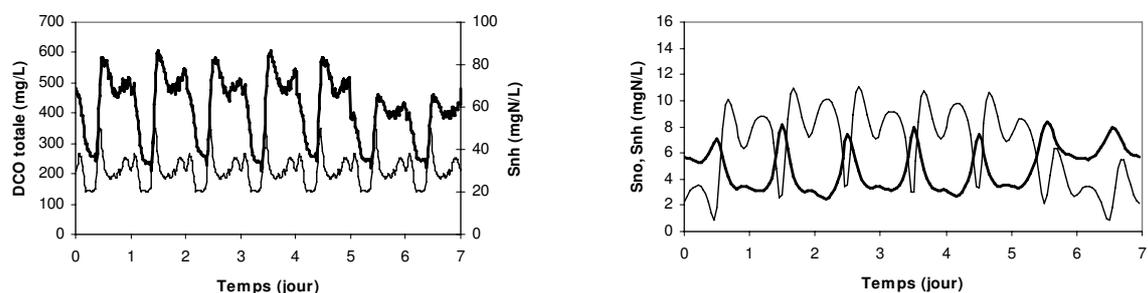
**Figure 5.10.** Variations au cours d'une semaine de temps sec de l'azote ammoniacal ( $S_{NH}$ ) et de la pollution soluble rapidement biodégradable ( $S_S$ ) dans l'eau usée entrant dans le premier compartiment anoxique de *BSM1*, ainsi que des concentrations en nitrates issus du recyclage externe et du recyclage interne.

Des fichiers de simulation de type temps sec ont été recalculés en utilisant les fractionnements expérimentaux et en tenant compte d'un décanteur primaire pour les fractionnements correspondant aux expériences 3 à 6. Les autres variables d'état, en particulier celles relatives à l'azote ont été conservées comme dans le fichier de référence de *BSM1*. En ce qui concerne  $X_{B,H}$ , 10 % de la valeur de  $X_S$  a été affectée à cette variable non identifiée expérimentalement.

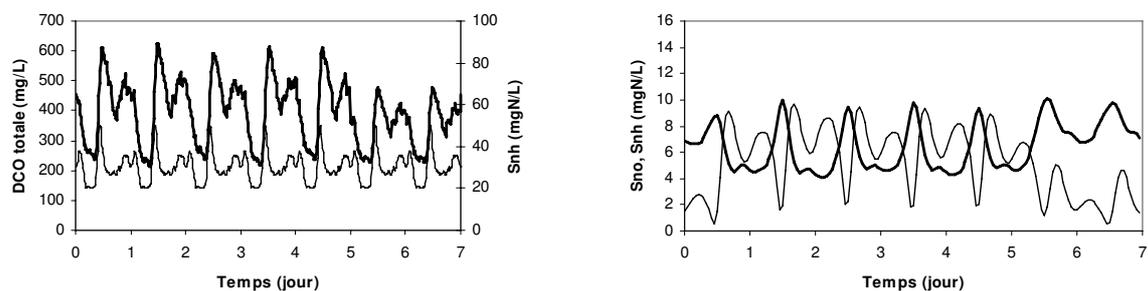
Dans la figure 5.11 on compare la *DCO* totale et l'azote ammoniacal dans l'eau usée alimentant le système de traitement et l'azote ammoniacal et les nitrates dans l'effluent rejeté au milieu naturel. Il n'est pas facile d'obtenir une adéquation parfaite entre les *DCO* totales des différentes simulations. Le tableau 5.4 récapitule les erreurs moyennes sur la *DCOT* journalière pour les différents jours de la semaine et les différents fractionnements. L'erreur moyenne pour les fractionnements pour lesquels on a du introduire un décanteur primaire est de 12.4 % alors qu'il n'est que de 4.4 % pour l'expérience 7 qui peut être mise en relation directe avec le fichier de référence de *BSM1*.



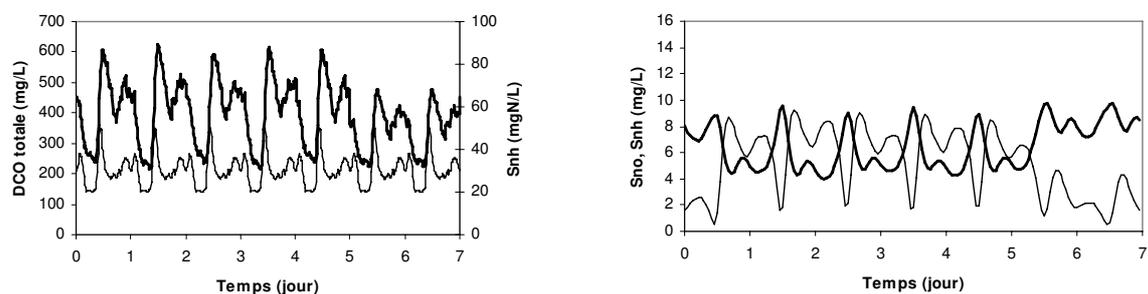
Etude 3 (eau usée brute Nancy-Maxéville + décanteur primaire)



Etude 4 (eau usée brute Nancy-Maxéville + décanteur primaire)



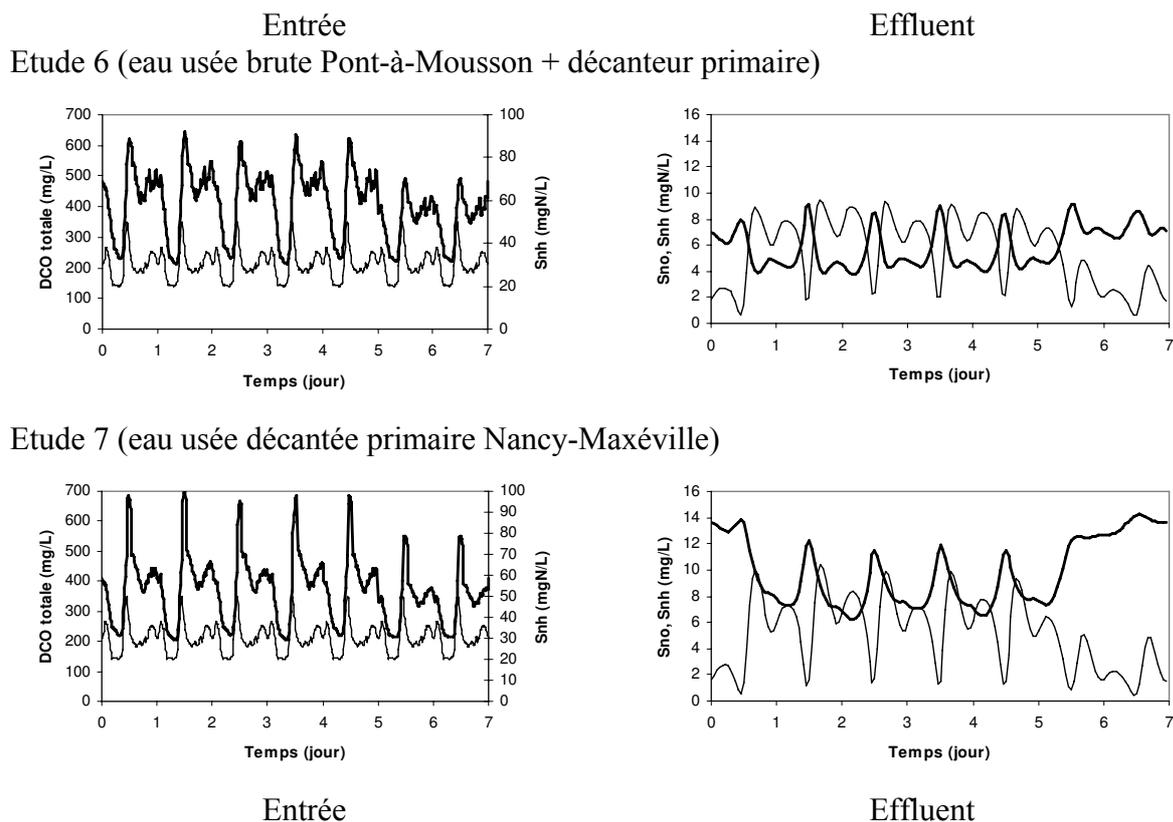
Etude 5 (eau usée brute Nancy-Maxéville + décanteur primaire)



Entrée

Effluent

**Figure 5.11.** Variations de la DCO totale (trait épais) et de l'azote ammoniacal (trait fin) à l'entrée du système et de l'azote ammoniacal et des nitrates (trait épais) dans le rejet pour les différents fractionnements testés.



**Figure 5.11 (suite).** Variations de la DCO totale (trait épais) et de l'azote ammoniacal (trait fin) à entrée du système et de l'azote ammoniacal et des nitrates (trait épais) dans le rejet pour les différents fractionnements testés.

**Tableau 5.4.** Pourcentage d'erreur (%) sur la DCO totale journalière pour les fichiers de temps sec recalculés à partir des fractionnements expérimentaux par rapport au fichier de référence de BSM1.

| Jour de la semaine | Manip3 | Manip4 | Manip5 | Manip6 | Manip7 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1                  | 15.0   | 13.5   | 10.6   | 13.7   | 4.6    |
| 2                  | 15.2   | 13.9   | 10.7   | 13.9   | 4.7    |
| 3                  | 15.1   | 13.3   | 10.4   | 13.6   | 4.4    |
| 4                  | 15.3   | 13.6   | 10.3   | 13.6   | 4.4    |
| 5                  | 15.1   | 13.5   | 10.6   | 13.8   | 4.5    |
| 6                  | 12.5   | 10.3   | 7.7    | 10.9   | 4.0    |
| 7                  | 12.6   | 10.4   | 7.8    | 11.0   | 4.1    |
| $\mu$              | 14.4   | 12.6   | 9.7    | 12.9   | 4.4    |

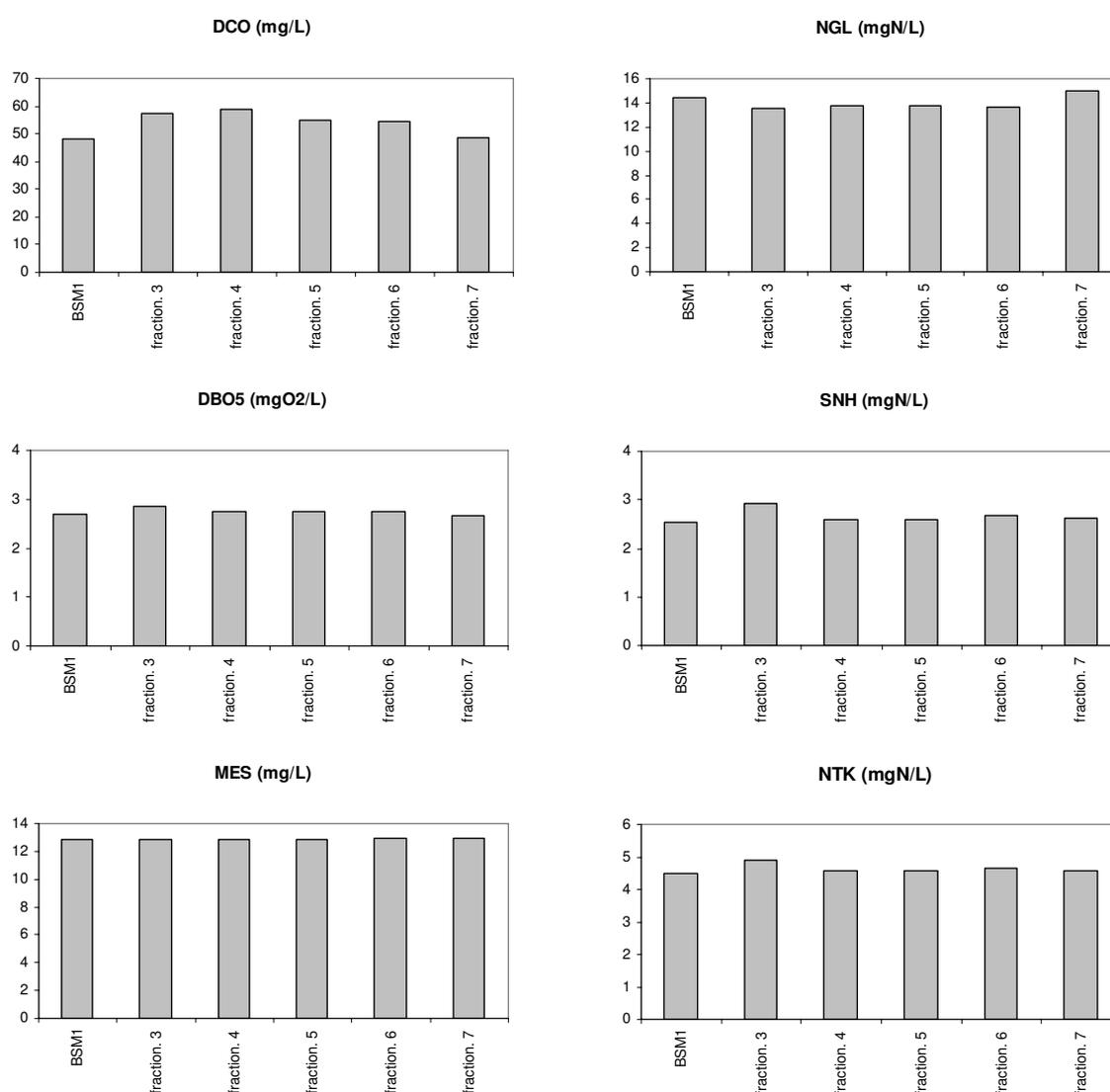
Les variations en fonction du temps observées pour les concentrations en azote ammoniacal et en nitrates dans l'effluent diffèrent en fonction du fractionnement. Cependant le fractionnement obtenu lors de l'expérience 7 et qui le plus directement comparable avec ce qui est obtenu avec le fichier de référence de BSM1 donne un profil assez semblable à celui obtenu avec ce dernier, notamment en ce qui concerne la fin de semaine. Les profils obtenus avec les fractionnements résultant des expériences 3 à 6 sont différents de celui obtenu avec le fichier de référence de BSM1 mais sont assez similaires entre eux, sauf pour le profil issu du fractionnement de l'expérience 3. Dans ce cas, la concentration en nitrates dans l'effluent est plus faible et celle en azote ammoniacal plus élevée. Cela conduit cependant globalement sur

la semaine de temps sec à un rejet en azote total un peu moins élevé que pour les autres scénarios. Le tableau 5.5 compare les écarts relatifs obtenus avec les différents fractionnements par rapport au fractionnement de référence de *BSM1* pour les valeurs moyennes des paramètres globaux (moyennes pondérées par le débit).

La figure 5.12 rassemble les valeurs absolues de ces paramètres. Les écarts les plus importants sont observés pour la *DCO* et les fractionnements 3 à 6, ce qui est compréhensible du fait des écarts sur la *DCOT* en entrée.

**Tableau 5.5.** Ecarts par rapport à *BSM1* obtenus avec les différents fractionnements pour les paramètres globaux moyens définissant la qualité de l'effluent

| Paramètre   | <i>DCO</i> | <i>MES</i> | <i>DBO<sub>5</sub></i> | <i>NGL</i> | <i>SNH</i> | <i>NTK</i> |
|---|------------|------------|------------------------|------------|------------|------------|
| Moyenne des écarts obtenus avec les fractionnements 3 à 6 / <i>BSM1</i> (%) | 17.2       | 0.16       | 2.91                   | 4.24       | 6.31       | 5.28       |
| Ecarts obtenus avec le fractionnement 7 / <i>BSM1</i> (%)                   | 1.44       | 0.93       | 1.37                   | 1.96       | 3.30       | 3.39       |



**Figure 5.12.** Comparaison des valeurs moyennes des paramètres globaux sur une semaine de temps sec pour les différents fractionnements testés.

### 5.3 CONCLUSIONS

Les simulations ont permis de vérifier l'importance de l'effet de la variabilité du fractionnement du substrat organique sur une installation de traitement des eaux usées utilisant un schéma classique de traitement du carbone et de l'azote comme *BSM1*.

Les concentrations en *DCO* dans l'effluent sont affectées par le rapport entre fraction dégradable et fraction biodégradable, mais restent dans une limite acceptable par rapport aux normes de rejet (tableau 2.2). La situation est différente et plus délicate pour les rejets en matières azotées (tableau 2.3) car on est proche des limites fixées par la réglementation. L'analyse de sensibilité a été effectuée en boucle ouverte et il conviendrait maintenant de regarder ce qui se passe dans le cas de l'utilisation de boucles de régulation.

---

---

# CHAPITRE 6

---

---

## Conclusion Générale et Perspectives

«Virtus et fides.»

(Force et foi).

---

*Devise de la ville de Récife (Brésil).*

L'objectif de cette étude était de développer une méthode miniaturisée de fractionnement de la pollution carbonée présente dans les eaux usées qui puisse nous aider à répondre à deux questions : existe-t-il une variabilité à court terme de ce fractionnement et cela a-t-il une influence sur le comportement des installations de traitement des eaux usées par boues activées.

### **Le protocole de fractionnement proposé**

Le test miniaturisé de biodégradabilité en réacteur fermé proposé dans notre étude a permis de déterminer les différentes fractions de la *DCO*, en termes de variables d'état du modèle *ASMI*, de plusieurs échantillons en parallèle. Son principe s'inspire des travaux de la littérature mais l'utilisation de petits volumes réactionnels (500 mL) qui a été tentée présente à la fois des avantages et des inconvénients. Le principal avantage est rendre possible la détermination de la variabilité éventuelle du fractionnement de la matière organique dans les eaux usées domestiques pour les échantillons prélevés sur 24 heures. En une seule opération nous avons pu déterminer les quatre fractions biodégradable et inerte de la *DCO* (soluble et particulaire biodégradable et non biodégradable) avec une fréquence de prélèvement de deux heures. Les volumes mis en œuvre permettent d'utiliser les préleveurs automatiques habituellement employés, avec des volumes de prélèvement d'un litre. La logistique de préparation des échantillons et notamment leur filtration sont certes lourdes mais cela reste réalisable dans un temps correct. Outre le coût de réacteurs plus grands, le prélèvement et le conditionnement de volumes plus importants deviendraient problématiques en terme de délai. Une grande rigueur opératoire est nécessaire et la duplication d'une expérience est difficile. Le principal inconvénient du protocole est lié au faible volume employé, qui limite le nombre d'échantillons pouvant être prélevés pour assurer un suivi correct des réacteurs sur une vingtaine de jours et notamment la détermination du rendement apparent. D'autre part les incertitudes qui affectent le dosage des faibles teneurs en *DCO* rendent la détection de la fin de l'expérience délicate : il doublement voir un triplement des points expérimentaux est nécessaire. L'utilisation de méthodes optiques (spectrométrie UV-visible et fluorescence) peut permettre de résoudre ces difficultés dans une certaine mesure. Mais elles ne s'appliquent qu'à la pollution soluble. Enfin une certaine automatisation pourrait être apportée, notamment

concernant la stabilité de l'aération, pour prévenir tout accident au cours des 20 jours nécessaires. Son coût ne serait pas négligeable.

### **La variabilité du fractionnement des eaux usées domestiques**

Le protocole a été appliqué sur sept séries d'échantillons provenant de deux stations de traitement d'eaux résiduaires urbaines. Globalement et en accord avec les données de la littérature, nous observons que les fractions biodégradables (soluble et particulaire) sont les plus importantes en terme de concentration au cours de la journée. Une variabilité du fractionnement a été observée au cours de la journée, sans qu'il soit possible de dégager des tendances particulières indiquant la prééminence de telle ou telle fraction sur certaines plages horaires. L'existence d'une telle prééminence aurait pu être mise en relation avec les habitudes de la population.

### **L'effet de la variabilité du fractionnement dans le fonctionnement des systèmes par boues activées**

L'effet de la variabilité du fractionnement sur le fonctionnement d'une installation de traitement d'eaux résiduaires par boues activées a été analysé en utilisant le « Benchmark Simulation Model n°1 » (*BSMI*). Le fractionnement présent par défaut dans les fichiers décrivant l'eau usée brute dans *BSMI* ne repose pas sur des données expérimentales de fractionnement. Nous avons préféré baser notre analyse sur des fractionnements expérimentaux plutôt que de tenter une étude numérique systématique, afin de rester dans des conditions réalistes. Les simulations ont permis de vérifier l'importance de la variabilité du fractionnement de la matière organique carbonée sur une *STEP* des eaux usées utilisant un schéma classique d'épuration du carbone et de l'azote comme *BSMI*. Les concentrations en *DCO* dans l'effluent sont affectées par le rapport entre la fraction biodégradable et la fraction non biodégradable, mais restent dans une limite acceptable par rapport aux normes de rejet. La situation est différente et plus délicate pour les rejets en matières azotées car on est proche des limites fixées par la réglementation. L'analyse de sensibilité a été effectuée en boucle ouverte et il conviendrait maintenant de regarder ce qui se passe dans le cas de l'utilisation de boucles de régulation.

### **Quelques perspectives**

Le protocole de fractionnement du substrat organique sous forme de la *DCO* proposé dans cette étude a montré son potentiel pour sa mise en oeuvre en parallèle sur plusieurs échantillons d'eau usée. La méthode peut être utilisée facilement dans tout laboratoire de fait de sa simplicité et de l'appareillage peu coûteux mis en place. Il n'est pas restreint à l'étude de la variabilité journalière par temps sec mais peut s'appliquer à des événements pluvieux ou à des échantillons moyens journaliers collectés sur plusieurs jours consécutifs.

Nous avons focalisé notre travail sur le fractionnement du substrat organique carboné. Dans le futur il serait intéressant d'appliquer le même protocole à la détermination des fractions azotées dans les eaux usées domestiques. Cependant la détermination en simultané des fractionnements en matières carbonées et azotées semble délicate du fait des volumes à prélever, à moins d'augmenter le volume. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous nous sommes limités au seul fractionnement du substrat carboné.

## 6. Conclusion Générale et Perspectives

---

L'importance du fractionnement sur le fonctionnement d'une installation a été mis en évidence par simulation mais en boucle ouverte, c'est-à-dire en l'absence de toute boucle de régulation, notamment celle visant à manipuler le débit d'une source de carbone facilement biodégradable pour améliorer le rendement de dénitrification. L'étude de l'influence en boucle fermée devrait être la prochaine étape, avant une validation expérimentale.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

**Ahmad S.R., Reynolds D.M.** (1995) *Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents*. Water Science and Technology, 29(6), p. 1599-1602.

**Alighardashi A.** (2007) *Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. I. Analyse bibliographique. II. Effet de deux antibiotiques de type macrolide sur les boues activées*. Thèse INPL, Nancy.

**American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, Water Pollution Control Federation** (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>th</sup> ed., Washington, DC.

**Andreottola G., Bortone G., Tilche A.** (1997) *Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors*. Water Science and Technology, 35(1), p. 113-120.

**Andreottola G., Foladori P., Nardelli P., Denicolo A.** (2005) *Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor*. Water Science and Technology, 51 (1), p. 71-79.

**Arslan A., Ayberk S.** (2003) *Characterisation and biological treatability of « Izmit industrial and domestic wastewater treatment plant » wastewater*. Water SA, 29(4), p.451-456. Available on website <http://www.wrc.org.za>

**Arthur R.M., Doug M.** (1993) *On-line respirometry*. Advances in Instrumentation and Control, 48, p. 83-90.

**Baban A., Yediler A., Ciliz N., Kettrup A.** (2004) *Biodegradability oriented treatability studies on high strength segregated wastewater of a woolen textile dyeing plant*. Chemosphere, 57, p. 731-738.

**Balmat J.L.** (1957) *Biochemical oxidation of various particulate fractions of sewage*. Sew. Ind. Waste, 29 (7), p. 757-761.

**Baker A.** (2001) *Fluorescence excitatio-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers*. Environmental Science and Technology, 35(5), p. 948-953.

**Baker A., Inverarity R., Charlton M, Richmond S.** (2003) *Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry case studies from the Ouseburn, NE England*. Environmental Pollution, 124, p. 57-70.

**Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Paviostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A.** (2002) *The IWA anaerobic digestion model n°1 (ADMI)*. Water Science and Technology, 45(10), p. 65-73.

**Böhnke B., Pöppinghaus K.** (1990) *Technologie des eaux résiduaires*. Springer-Verlag, France.

**Boursier H., Béline F., Paul E.** (2005) *Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design*. *Bioresource Technology*, 96, p. 351-358.

**Bremond R., Perrodon C.** (1979) *Paramètres de la qualité des eaux*. 2<sup>ème</sup> édition, Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie, 259p.

**Brookman S.K.E.** (1997) *Estimation of biochemical oxygen demand in slurry and effluents using ultra-violet spectrophotometry*. *Water Research*, 31 (2), p. 372-374.

**Brouwer H., Klapwijk A., Keesman K.J.** (1998) *Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch-experiments*. *Water Research*, 32(4), p. 1240-1254.

**Brouzes P.** (1973) *Précis d'épuration biologique*. Technique et Documentation, Paris.

**Buffle J., Wilkinson K.L., Stoll S., Filella M., Zhang J.** (1988) *A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach*. *Environmental Science and Technology*, 32, p. 2887-2889.

**Burgot G., Burgot J-L.** (2006) *Méthodes Instrumentales d'Analyse Chimique et Applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales*. 2<sup>ème</sup> édition, Lavoisier, Paris. ISBN 2-7430-0878-4.

**Butler D., Friedler E., Gatt K.** (1995) *Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows*. *Water Science and Technology*, 31(7), p. 13-24.

**Chachuat B.** (2001a) *Méthodologie d'optimisation dynamique et de commande optimale des petites stations d'épuration à boues activées*. Thèse INPL, Nancy.

**Chachuat B., Roche N., Abderrazak M.** (2001) *Nouvelle approche pour la gestion optimale de l'aération des petites stations d'épuration par boues activées*. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 240, p. 53-59.

**Chavez-Mejia A. & Jimenez-Cisneros B.** (1996) *Treatment of Mexico City's wastewater for irrigation purposes*. In *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Biennial Conference and Exhibition of the International Association on Water Quality (IAWQ) at the Crossroads of Asia*, Singapore, 23-28 June 1996, p. 1-8.

**Cheremisinoff P.N.** (1995) *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*. Marcel Dekker, New York, p. 833. ISBN:0-8247-9277-7.

**Chudoba P. & Pannier M.** (1994) *Nitrification kinetics in activated sludge with both suspended and attached biomasses*. *Water Science and Technology*, 29(7), p.181-184.

**Copp J.B.** (2001). *The COST Simulation Benchmark: description and simulator manual (a product of COST Action 624 & Action 682)*. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research.

**D'Ans G., Kokotovic P., Gottlieb D.** (1971) *Nonlinear regulator problem for a model of biological waste treatment*. IEE Transactions on Automatic Control, 16, p. 341-347.

**D'Ans G., Kokotovic P., Gottlieb D.** (1971b) *Time optimal control for a model of bacterial growth*. Theory Applications, 7, p. 61-69.

**D'Ans G., Gottlieb D., Kokotovic P.** (1972) *Optimal control of bacterial growth*. Automatica, 8, p. 729-736.

**Da Motta M.** (2001) *Applications de l'analyse d'image à la caractérisation de la microfaune de stations d'épuration des eaux usées*, Thèse INPL, Nancy.

**Da Silva M.C.L.** (2006) Notes de travail.

**Daughton C.G., Ternes T.A.** (1999) *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?*. Environmental Health Perspectives, 107, p.907-938.

**Dégremont** (1989) *Memento technique de l'eau*. Volume 1, Lavoisier, Paris.

**Déronzier G., Schérite S., Racault Y., Canler J.P., Liénard A., Héduit A., Duchène P.** (2001) *Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités*. Document Technique FNDAE n°25, 2<sup>ème</sup> édition, Cemagref éditions, Antony. ISBN 2-85362-555-9.

**Déronzier G., Choubert J.M.** (2004) *Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées*. Document Technique FNDAE n° 29, 1<sup>ère</sup> édition, Cemagref éditions, Antony. ISBN 2-85362-630-X.

**Dobbs R.A., Wise R.H., Dean R.B.** (1972) *The use of ultraviolet absorbance or monitoring the total organic carbon content of water and wastewater*. Water Research, 6, p.1173-1180.

**Dold P.L., Ekama G.A., Marais G.vR.** (1980) *A general model for the activated sludge process*. Progress in the Water Technology, 12, p. 47-77.

**Duchene P., Derlet N.** (1994) *Carbone et azote réfractaires à l'épuration biologique*. Vers de futures analyses normalisées ? Informations techniques du Cémagref, 96, p.6-8.

**Eliosov B. & Argamon Y.** (1995) *Hydrolysis of particulate organics in activated sludge systems*. Water Research, 29(1), p. 155-163.

**El Khorassani H., Theraulaz F., Thomas O.** (1998) *Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 26 (5), p. 296-299.

**Ekama G.A., Dold P.L., Marais G.vR.** (1986) *Procedures for determining influent Cod fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems*. Water Science Technology, 18, p.91-114.

- Ekama G.A., Wentzel M.C.** (1999) *Denitrification kinetics in biological N and P removal activated sludge systems wastewaters*. Water Science and Technology, 39(6), p. 69-77.
- Escalas A., Drouguet M., Guadayol J.M., Caixach J.** (2003) *Estimating DOC regime in a wastewater treatment plant by UV deconcolution*. Water Research, 37, p. 2627-2635.
- Feinberg M.** (1996) *La Validation des Méthodes D'Analyse: une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire*. Sciences de l'Ingénieur, Série Chimie Analytique, Masson, Paris, p. 397. ISBN 2-225-85300-2.
- Ferrée M.A., Shannon R.D.** (2001) *Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples*. Water Research, 35 (1), p. 327-332.
- Galapate R.P., Baes A.U., Ito K., Mukai T., Shoto E., Okada M.** (1998) *Detection of domestic river using synchronous fluorescence spectroscopy*. Water Research, 32 (7), p. 2232-2239.
- Garuti G., Dohanyos M., Tilche A.** (1992) *Anaerobic-aerobic combined process for the treatment of sewage wit nutrient removal: the ananox process*. Water Science and Technology, 25, p. 383-394.
- Gromaire-Mertz M.C.** (1998) *La pollution des eaux usées pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire*. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Grau P., Sutton P.M., Henze M., Elmaleh S., Grady Jr. C.P.L, Gujer W., Koller J.** (1982) *Recommended notation for use in the description of biological wastewater treatment process*. Water Research, 16(11), p. 1501-1505.
- Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M.C.M.** (1999) *Activated sludge model no. 3*. Water Science and Technology, 39(1), p. 183-193.
- Hammer M.J., Hammer, Jr. M.J.** (2006) *Water and Wastewater Technology*, 5th edition, Prentice Hall of India, New Delhi, p. 540.
- Harris D.C.** (2001) *Análise Química Qualitativa*. 5<sup>a</sup> ed., LTC, Nova Iorque ISBN 85-216-1229-X (Portugais).
- Henze M., Grady C.P.L.Jr., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo T.** (1987) *Activated sludge model no. 1*. (IAWPRC Scientific and Technological Report, No. 1), IAWPRC, Londres.
- Henze M.** (1992) *Characterization of wastewaters for modelling of activated sludge process*. Water Science Technology, 25(6), p. 1-15.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R.** (1995) *Activated sludge model no. 2*. (IAWPRC Scientific and Technological Report, No. 3), IAWQ, Londres.
- Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R., van Loosdrecht M.C.M.** (1999) *Activated sludge model no. 2d*. Water Science and Technology, 39(1), p. 165-182.

**Henze M., Gujer W., Mino T., Van Loosdrecht M.C.M.** (2000). *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Scientific and Technical Report No.9, London.

**Henze M., Harremöes P., la Cour Jansen J., Arvin E.** (2002) *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. 3. Edition, Springer-Verlag, Berlin. ISBN 3-540-42228-5.

**Henze M., Ledin A.** (2002) *Types, characteristics and quantities of classic, combined domestic wastewaters. Decentralised sanitation and reuse: concepts, systems and implementation*. IWA publishing ISBN: 19002222477, p.57-72.

**Howard A.G.** (1998) *Aquatic Environmental Chemistry*. Oxford Chemistry Primers; Vol. 57, Oxford, Avon. ISBN 0 19 850283 4 (Pbk).

**Hu Z., Chandran K., Smets B.F., Grasso D.** (2002) *Evaluation of a rapid physical-chemical method for the determination of extant soluble COD*. *Water Research*, 36, p.617-624.

**Huang L., Ju L-K** (2007) *Sludge setting and on-line NAD(P)H fluorescence profiles in wastewater treatment bioreactors operated at low dissolved oxygen concentration*. *Water Research*, 41(9), p. 1877-1884.

**Ianoul A., Coleman T., Asher S.A.** (2002) *UV resonance Raman spectroscopy detection of nitrate and nitrite in wastewater treatment process*. *Analytical Chemistry*, 74(6), p. 1458-1461.

**Insel G., De Pauw D., Lee D.S., Weijers S., Dovermann H., Vanrolleghem P.A.** (2003) *Identification and modeling of aerobic hydrolysis mechanism-application of optimal experimental design*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(4), p. 437-445.

**Institut Français de l'Environnement (IFEN)** (2006) *Les Synthèses*. IFEN.

**Jeppsson U., Pons M.N.** (2004) *The COST benchmark simulation model – current state and future perspective*. *Control Engineering Practice*, 12, p. 299-304.

**Karlsson M., Karlberg B., Olsson R.F.O.** (1995) *Determination of nitrate in municipal waste water by UV spectroscopy*. *Analytica Chimica Acta*, 312, p. 107-113.

**Kelton N., Molot L.A., Dillon P.J.** (2007) *Spectrofluometric properties of dissolved organic matter from Central and Southern Ontario streams and the influence of iron and irradiation*. *Water Research*, 41(3), p.638-646.

**Kobler D., Boller M.** (1997) *Particle removal in different filtration systems for tertiary wastewater treatment – a comparison*. *Water Science and Technology*, 36(4), P.259-267.

**Kümmerer K.** (2001) *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review*. *Chemosphere*, 45 (6-7), p. 957-969.

**Lagarde F., Tusseau-Vuillemin M-H., Lessard P., Héduit A., Dutrop F., Mouchel J-M.** (2006) *Variability estimation of urban wastewater biodegradable fractions by respirometry.* Water Research, 39, p. 4768-4778.

**Langergraber G., Fleischamnn N., Hofstaedter F.** (2003) *A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater.* Water Science and Technology, 47(2), p. 63-71.

**Langergraber G., Weingartner A., Fleischmann N.** (2004a) *Time-resolved delta spectrometry: a method to define alarm parameters from spectral data.* Water Science and Technology, 50 (11), p. 13-20.

**Langergraber G., Gupta J.K., PressL A., Hofstaedter F., Lettl W., Weingartner A., Fleischmann N.** (2004b) *On-line monitoring for control of a pilot-scale sequencing batch reactor using a submersible UV/VIS spectrometer.* Water Science Technology, 50(10), p. 73-80.

**Langergraber G., Fleischamnn N., Hofstaedter F., Weingartner A.** (2004c) *Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/VIS spectroscopy.* Water Science and Technology, 49(1), p. 9-14.

**Langergraber G., van den Broeke J., Lettl W., Weingartner A.** (2006) *Real-time detection of possible harmful events using UV/vis spectrometry.* Spectroscopy Europe, 18(4), p. 19-22.

**La Para T.M., Alleman J.E., Pope P.G.** (2000) *Miniaturized closed reflux, colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand.* Waste Management, 20, p. 295-298.

**Le Bonté S.** (2003) *Méthodes multivariées pour la caractérisation des eaux usées.* Thèse INPL, Nancy.

**Lee S.H., Vigneswaran S., Bajracharya K.** (1996) *Phosphorus transport in saturated slag columns: experiments and mathematical models.* Water Science Technology, 34(1-2), p. 153-160.

**Lesouef A., Payraudeau M., Rogalla F., Kleiber, B.** (1992) *Optimizing nitrogen removal reactor configurations by on-site calibration of the IAWPRC activated sludge model.* Water Science Technology, 25, p. 105-123.

**Lessard P., Beck M.B.** (1993) *Dynamic modelling of the activated sludge process: a case study.* Water Research, 27(6), p. 963-978.

**Levine, A.D., Tchobanoglous, G., Asano, T.** (1985) *Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater : treatment and reuse implications.* Journal WPCF, 57, p. 805-816.

**Levine A.D., Tchobanoglous G., Asano T.** (1991) *Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability.* Water Research, 25 (8), p. 911-922.

**Lynggaard-Jensen A.** (1999) *Trends in monitoring of waste water systems*. *Talanta*, 50 (1999), p. 707-716.

**Mrkva M.** (1983) *Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters*. *Water Research*, 17, p. 231-235.

**Neveux-Guilluy S.** (1993) *Influence des variations de flux polluants sur le fonctionnement d'une station d'épuration des eaux usées urbaines par boues activées: cas de la dégradation de la pollution soluble – expérimentation et modélisation*. Thèse INPL, Nancy.

**Neis U., Tiehm A.** (1997) *Particle size analysis in primary and secondary waste water effluents*. *Water Science and Technology*, 36 (4), p. 151-158.

**Pagga U., Günther W.** (1981) *The BASF taximeter – a helpful instrument to control and monitor biological wastewater treatment plants*. *Water Science and Technology*, 13, p.233-238.

**Petersack J.F., Smith R.G.** (1975) *Advanced automatic control strategies for the activated sludge treatment process*. Rapport du U.S. Environmental Protection Agency, EPA 67012-75-093.

**Pons M.N., Le Bonté S., Potier O.** (2004) *Spectral analyses and fingerprinting for biomedica characterisation*. *Journal of Biotechnology*, 113, p. 211-230.

**Pons M.N., Spanjers H., Baetens D., Nowak O., Gillot S., Nouwen J., Schutiinga N.** (2004b) *Wastewater characteristics in Europe – a survey*. European Water Management Online (Official Publication of the European Water Association – EWA), disponible dans le site: <http://www.ewaonline.de/journal/online.htm>.

**Pouly F., Touraud E., Buisson J-F., Thomas O.** (1999) *An alternative method for the measurement of mineral sulphur in wastewater*. *Talanta*, 50, p. 737-742.

**Pressl A., Winkler S., Gruber G.** (2004) *In-line river monitoring – new challenges and oportunities*. *Water Science and Technology*, 50(11), p. 67-72.

**Okutman D., Süleyman Ö., Orhon D.** (2001) *Hydrolysis of settleable substrate in domestic sewage*. *Biotechnology Letters*, 23, p. 1907-1914.

**Orhon D., Artan N.** (1994) *Experimental assessment of biological treatability*. In: *Modelling of activated sludge systems*. Technomic Publishing Company, Lancaster, USA, p. 537-582.

**Orhon D., Artan N., Ates E.** (1994) *A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61, p. 73-80.

**Orhon D., Yildiz G., Ubay Çokgör E., Sözen S.** (1995) *Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionary wastewater*. *Water Science and Technology*, 32(12), p. 11-19.

- Orhon D., Ates E., Sözen S., Ubay Çokgör E.** (1997) *Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters*. Environmental Pollution, 95(2), p. 191-204.
- Orhon D., Genceli E.A., Ubay Çokgör E.** (1999a) *Characterisation and modeling of activated sludge for tannery wastewater*. Water Environment Research, 71(1), p. 50-63.
- Orhon D., Ubay Çokgör E., Sözen S.** (1999b) *Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewater*. Water Science and Technology, 39(1), p. 87-95.
- Randall C.W., Barnard J.L. et Stensel H.D.** (1992) *Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal*. Editors Randall, C.W. Barnard, J.L. Stensel, H.D. Water Quality Management Library, vol. 5, TECHNOMIC, Lancaster.
- Reichert P., Borchardt D., Henze M., Rauch W., Shanahan P., Somlyódy L., Vanrolleghem P.A.** (2001) *River water quality model n°1*. IAWQ scientific and technical report n°12, edited by IWA Task Group on River Water Quality Modelling, IWA publishing, London, UK, 136 p.
- Rennie P.J., Sumner, A.M.** (1979) *Determination of nitrate in raw, potable and waste waters by ultraviolet spectroscopy*. Analyst, 104, p. 837-845.
- Reynolds D.M. et Ahmad S.R.** (1995) *The effect of metal ions on the fluorescence of sewage wastewater*. Water Science and Technology, 29(9), p. 2214-2216.
- Reynolds D.M., Ahmad S.R.** (1997) *Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique*. Water Research, 31 (8), p. 2012-2018.
- Reynolds D.M.** (2003) *Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous spectroscopy*. Water Research, 37, p. 3055-3060.
- Ribani M., Bottoli C.B.G., Collin C.H., Jardim I.C.S.F., Melo, L.F.C.** (2004) *Validation for chromatographic and eletrophoretic methods*. Quimica Nova, 27(5), p. XXX. In Portuguese.
- Rieger L., Langergraber G., Thomann M., Fleischmann N., Siegrist H.** (2004) *Spectral in-situ analysis of NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP*. Water Science and Technology, 50(11), p. 143-152.
- Rodier J.** (1978) *L'analyse de l'eau - eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie*. 6<sup>ème</sup> edition, Dunod Technique, Paris, 1136p. ISBN 2-04-010037-7.
- Roeleveld P.J. and Kruit J.** (1998). *Guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands*. Korrespondenz Abwasser, 45(3), p. 465–468 (English translation).
- Roig B., Gonzalez C., Thomas O.** (1999a) *Simple UV/UV-visible method for nitrogen and phosphorus measurement in wastewater*. Talanta, 50, p. 751-758.

**Roig B., Gonzalez C., Thomas O.** (1999b) *Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photooxidation with peroxodisulphate*. *Analytica Chimica Acta*, 389, p. 267-274.

**Rosen C., Jeppsson U., Vanrolleghem P.A.** (2004) *Towards a common benchmark for long-term process control and monitoring performance evaluation*. *Water Science and Technology*, 5(11), p. 41-49.

**Saadi I., Borisover M., Armon R., Laor Y.** (2006) *Monitoring of effluent DOM biodegradating using fluorescence, UV and DOC measurements*. *Chemosphere*, 63(3), p. 530-539.

**Sanz I. & Polanco F.** (1990) *Low temperature treatment of municipal sewage in anaerobic fluidized bed reactors*. *Water Research*, 24 (4), p.463-469.

**Sharma B., Ahlert R.C.** (1976) *Nitrification and nitrogen removal*. *Water Research*, 11, p. 897-925.

**Sallanko J., Hinkkanen M., Okkonen J.** (2006) *Fractionation of fresh wastewater and solubility of phosphorus in short-term storage*. *Journal of Environmental Science and Health (Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering)*, 41(6), p. 1183-1188.

**Santos H.R., Prado G.S., Vidal C.M.S., Moruzzi R.B., Campos J.R.** (2004) *Applicability of particle size measurements techniques in water and wastewater treatment systems*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 9(4), p. (en portugais).

**Sollfrank U. & Gujer W.** (1991) *Characterization of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process*. *Water Science and Technology*, 23 (4-6), p. 1057-1066.

**Sollfrank U., Kappeler J., Gujer W.** (1992) *Temperature effects on wastewater characterizaton and the release of soluble inert organic material*. *Water Science and Technology*, 25 (6), p. .

**Skoog D.A., West D.M., Holler F.J.** (1997) *Chimie Analytique*. 7ème édition, De Boeck Université, 870 p. ISBN 2-8041-2114-3.

**Spanjers H. & Vanrolleghem P** (1995) *Respirometry as a tool for rapid characterization wastewater and activated sludge*, *Water Science and Technology*, 23(2), p. 105-114.

**Sophonsiri C., Morgenroth E.** (2004) *Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial and agricultural wastewaters*. *Chemosphere*, 55, p. 691-703.

**Sotomayor O.A.Z., Park S.W., Garcia C.** (2001) *A simulation benchmark to evaluate the performance of advanced control techniques in biological wastewater treatment plants*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 18 (1), p. 81-101.

**Sotomayor O.A.Z., Park S.W., Garcia C.** (2002) *A reference model for evaluating control strategies in activated sludge wastewater treatment plants*. *Revue des Sciences de l'Eau*, 15 (2), p. 543-556.

**Sözen S., Ubay Çokgör E., Orhon D., Henze M.** (1998) *Respirometric analysis of activated sludge behaviour - II. Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions*. *Water Research*, 32(2), p. 476-488.

**Spérandio M., Paul E.** (2000) *Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various  $S_0/X_0$  ratios*. *Water Research*, 34(4), 1233-1246.

**Spérandio M., Urbain V., Ginestet P., Audic M.J., Paul E.** (2001) *Application of COD fractionation by a new combined technique : comparison of various wastewaters and sources of variability*. *Water Science Technology*, 43(1), p. 181-190.

**Stricker A.E.** (2000) *Application de la modélisation à l'étude du traitement de l'azote par boues activées en aération prolongée: comparaison des performances en temps sec et en temps de pluie*. Thèse Laboratoire des Systèmes Hydrauliques Urbaines, ENGEES, Université Strasbourg I – Louis Pasteur, Strasbourg.

**Takacs I., Patry G.G., Nolasco D.** (1991) *A dynamic model of the clarification-thickening process*. *Water Science Technology*, 25 (10), p. 1263-1271.

**Thomas O., Théraulaz F., Cerdà V., Constant D., Quevauviller P.** (1997) *Wastewater quality monitoring*. *Trends in Analytical Chemistry*, 16(7), p. 419-424.

**Thompson M., Ellison S.L.R., and Wood R.** (2002). *Harmonised guidelines for single laboratory validation of methods of analysis*. *Pure and Applied Chemistry*. 74: 835-855.

**Ubay Çokgör E., Sözen S., Orhon D., Henze M.** (1998) *Respirometric analysis of activated sludge behaviour – I. Assessment of the readily biodegradable substrate*. *Water Research*, 32 (2), p. 461-475.

**Vaillant S., Pouet M.F., Thomas O.** (1999) *Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater*. *Talanta*, 50, P. 729-736.

**Vaillant S., Pouet M.F., Thomas O.** (2002) *Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring*. *Urban Water*, 4, p. 273-281.

**Van Haandel A.C., Lettinga G.** (1994) *Tratamento anaeróbio de esgotos : um manual para regiões de clima quente*, Epgraf, Campina Grande (Brasil) (Portugais).

**Vanhooren H., Nguyen K.** (1996) *Development of a simulation protocol for evaluation of respirometry-based control strategies*. Rapport technique, BIOMATH, Université de Gand, Belgique

**Vanrolleghem P.A., Spanjers H., Petersen B., Ginestet P., Takacs I.** (1999) *Estimating (combinations of) activated sludge model no. 1 parameters and components by respirometry*. *Water Science and Technology*, 39(1), p. 195-214.

**Yong M., Yongzhen P., Jeppsson U.** (2006) *Dynamic evaluation of integrated control strategies for enhanced nitrogen removal in activated sludge process*. Control Engineering Practice, 14(11), pp. 1269-1278.

**Waggtto A., Butcher H.V.** (1976) *Analysis of the organic carbon content of sewage effluent - general and specific group analysis*. Technical Report. TR29. Water Research Centre. Swindon.

**Water Quality Management Library** (1992) Volume 1, Activated sludge process design and control: theory and practice, Editeurs W. Wesley Eckenfelder, Petr Grau, TECHNOMIC, Lancaster (Etats-Unis).

**Weiss B., Roche N., Potier O., Pons M.N., Gauthier S., Prost C.** (1998) *Apport des mesures respirométriques à la gestion d'une station d'épuration à boues activées*. Canadian Journal of Civil Engineering, 25, p. 353-359.

**Wentzel M.T., Mbewe A., Lakay M.T., Ekama G.A.** (1999) *Batch test of characterisation of the carbonaceous materials in municipal wastewaters*. Water SA, 25, p. 327-335.

**WHO World Health Organization** (2001) *Water for Health: taking charge*. World Health Organization, Geneva.

**WHO World Health Organization** (2003) *Joint monitoring programme for water supply & sanitation*. World Health Organization: UNICEF. Disponible sur World Web Wide: <<http://www.wssinfo.org/en/waterquery.html>>.

**Wos M., Pollard P.** (2006) *Sensitive and meaningful measures of bacterial metabolic activity using NADH fluorescence*. Water Research, 40(10), p.2084-2092.

**Wu J., Pons M.N., Potier O., Da Motta M., Oliveira de Arruda N., Vieira Alcântara C., Lins da Silva V.** (2005) *Caractérisation multi-spectrale des eaux urbaines*. Techniques Sciences Méthodes, 10, p. 97-103.

**Würsch AT** (2005) *Wastewaters: occurrence of pharmaceutical substances and genotoxicity*. Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.

**Xu S., Hasselblad S.** (1996) *A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater*. Water Research, 30(4), p. 1023-1025.

**Xu S., Hultman B.** (1996) *Experiences in wastewater characterisation and model calibration for the activated sludge process*. Water Science and Technology, 33(12), p. 89-98.

---

---

# ANNEXES

---

---

## LISTE DES ANNEXES

|   |     |
|---|-----|
| <b>ANNEXE 1</b> : L'évolution de l'azote total au cours du test de biodégradabilité.....  | 163 |
| <b>ANNEXE 2</b> : Protocoles d'analyse des protocoles globaux.....  | 166 |
| <b>ANNEXE 3</b> : Résultats recueillis dans la caractérisation globale pour chaque échantillon dans les études effectuées.....                                    | 168 |
| <b>ANNEXE 4</b> : Variabilité du fractionnement de la matière organique carbonée (suivi des systèmes des mini-réacteurs pendant le test de biodégradabilité)..... | 171 |
| <b>ANNEXE 5</b> : Le fractionnement de la <i>MO</i> carbonée des eaux usées domestiques   | 173 |
| <b>ANNEXE 6</b> : Application des analyses spectroscopiques dans la caractérisation des eaux usées domestiques.....   | 176 |

# ANNEXE 1

## Principe de la Méthode pour la Détermination de la Matière Organique Azotée Proposée par Stricker (2000)

### 1. L'évolution de l'azote total au cours du test de biodégradabilité

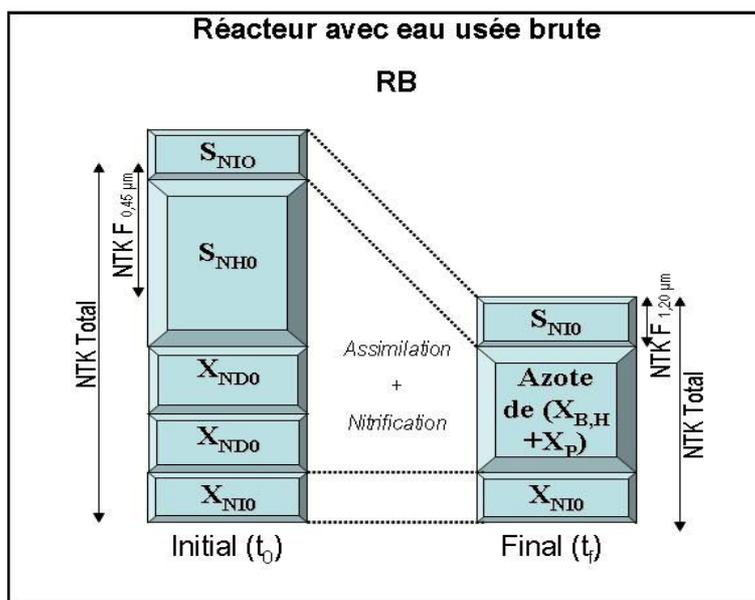


Figure A.1. Evolution de l'azote dans les réacteurs RB contenant de l'effluent entre les instants initial et final.

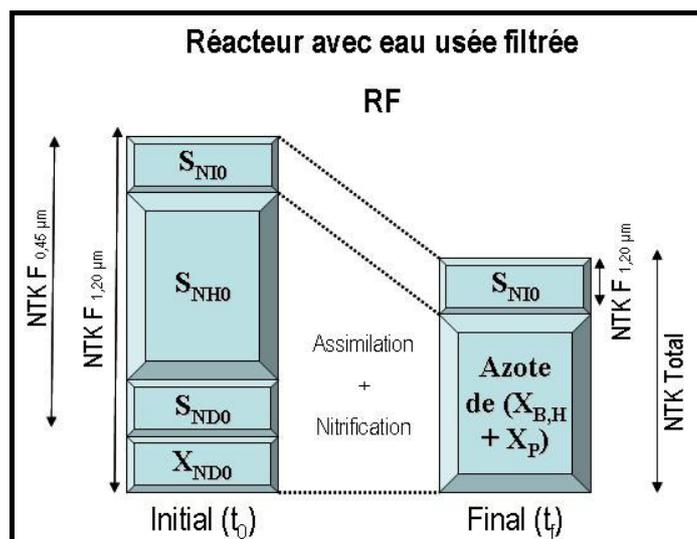


Figure A.2. Evolution de l'azote dans les réacteurs RF contenant de l'effluent entre les instants initial et final.

## **2. Calculs pour la détermination des fractions azotées selon le modèle ASMI**

### **2.1. Réacteur RB**

Lors du lancement du test au temps initial ( $t_0$ ), la concentration du NTK total est exprimée dans le réacteur RB par :

$$NTK_T(t_0) = S_{NH0} + S_{ND0} + S_{NI0} + X_{ND0} + X_{NI0} \quad (A.1)$$

$$NTK_{F0,45}(t_0) = S_{NH0} + S_{ND0} + S_{NI0} \quad (A.2)$$

A la fin du test ( $t_f$ ), la concentration résiduel du NTK est exprimée par :

$$NTK_T(t_f) = S_{NI0} + X_{NI0} + i_x(X_p + X_{B,H}) \quad (A.3)$$

Où

$$X_p + X_{B,H} = \rho_a(S_{S0} + X_{S0}) \quad (A.4)$$

$$NTK_{F0,45}(t_0) = NTK_{F1,2}(t_0) = S_{NI0} \quad (A.5)$$

$S_{NI0}$  est donc directement déterminée par le NTK final filtré. On obtient ensuite  $S_{ND0}$  par simple différence d'après l'équation A.2 :

$$S_{ND0} = NTK_{F0,45}(t_0) - S_{NI0} - S_{NH0} \quad (A.6)$$

En combinant les équations A.3 et A.4 on obtient :

$$X_{NI0} = NTK_T(t_f) - S_{NI0} - i_x \cdot \rho_a(S_{S0} + X_{S0}) \quad (A.7)$$

Seulement le coefficient  $i_x$  est inconnu dans cette équation, il sera déterminé grâce au réacteur RF. Enfin,  $X_{ND0}$  est déterminé par différence entre le NTK total initial et les 4 fractions de l'équation A.1 :

$$X_{ND0} = NTK_T(t_0) - S_{NH0} - S_{ND0} - S_{NI0} - X_{NI0} \quad (A.8)$$

### **2.2. Réacteur RF**

Lors du lancement du test au temps initial ( $t_0$ ), la concentration du NTK dans le réacteur RF est exprimée par :

$$NTK_T(t_0) = NTK_{F1,2}(t_0) = S_{NH0} + S_{ND0} + S_{NI0} + aX_{ND0} \quad (A.9)$$

Où  $aX_{ND0}$  représente la fraction du  $X_{ND0}$  total qui n'est pas retenue par la filtration à 1.2  $\mu\text{m}$ .

$$NTK_{F0,45}(t_0) = S_{NH0} + S_{ND0} + S_{NI0} \quad (A.10)$$

A la fin du test à  $t_f$ , la concentration du NTK résiduel dans le réacteur RF est exprimée par :

$$NTK_T(t_f) = S_{NI0} + i_x(X_{B,H} + X_P) \quad (A.11)$$

Où

$$X_{B,H} + X_P = DCO_T(t_f) - DCO_F(t_f) \quad (A.12)$$

Et

$$NTK_{F0,45}(t_f) = NTK_{F1,2}(t_f) = S_{NI0} \quad (A.13)$$

D'après les équations A.11 et A.12 on obtient l'expression de  $i_x$  :

$$i_x = \frac{NTK_T(t_f) - NTK_F(t_f)}{DCO_T(t_f) - DCO_F(t_f)} \quad (A.14)$$

## ANNEXE 2

### Protocoles D'analyse des Paramètres Globaux

#### 1. Protocole de mesure de la $DBO_5$ par la méthode manométrique (système OxiTop)

La  $DBO$  peut être mesurée par changement de pression. Lorsque les microorganismes transforment l'oxygène en carbone dioxyde, on n'observe pas de changement de pression, puisque 1 mole d'oxygène et 1 mole de dioxyde de carbone occupent le même volume (environ 22.4 litres). Les pastilles de NaOH enlèvent le dioxyde de carbone en le transformant en carbonate de sodium, ce qui provoque une réduction de la pression.



Afin d'assurer l'échange entre la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse et celle dans le liquide de l'échantillon, il est important d'agiter l'échantillon en continue (agitation magnétique).

Si besoin, on ajoute quelques gouttes d'inhibiteur de nitrification. La nitrification est l'oxydation de l'ammonium en nitrate, un processus qui nécessite de l'oxygène - mais l'oxygène impliqué ne fait pas partie de la  $DBO_5$ . Les bactéries nitrifiantes sont généralement abondantes dans des échantillons provenant des stations d'épuration.

#### Matériel

- Système de mesure OxiTop.
- Agitation magnétique.
- Incubateur (enceinte climatisée à 20 °C).
- Bouteilles d'échantillon.
- Agitateurs magnétiques.
- Pastilles de NaOH.

#### Procédure

On estime d'abord la valeur de la  $DBO_5$ , qui est d'environ 80% de la valeur de la  $DCOT$  déterminée au préalable.

#### *Au jour 0*

1. Rincer la bouteille OxiTop avec une aliquote de l'échantillon d'eau usée à analyser.
2. Mesure le volume exact nécessaire de l'échantillon d'eau usée (utiliser le flacon volumétrique).
3. Remplir la bouteille OxiTop et ajouter 9 gouttes de l'inhibiteur de nitrification (pas utilisé dans notre travail).
4. Mélanger.

5. Mettre l'agitateur magnétique dans la bouteille.
6. Insérer 2 pastilles de NaOH dans le col de la bouteille.
7. Visser la tête sur la bouteille.
8. Démarrer la mesure en appuyant simultanément sur « M » et « S » pendant 2 secondes, jusqu'à l'affichage de « 00 ».
9. Placer la bouteille dans l'incubateur pendant 5 jours à 20 °C.

### ***Au jour 5***

1. Appuyer sur « M » pendant 1 seconde jusqu'à ce que la valeur actuelle s'affiche.
2. Appuyer sur « S » pour afficher les valeurs enregistrées (5 derniers jours).

### **Interprétation du Résultat**

#### ***Calcul***

Calculer la  $DBO_5$  à l'aide de la valeur affichée au 5<sup>ème</sup> jour ( $V_{J5}$ ). Multiplier cette valeur pour le facteur ( $F$ ) correspondant à la dilution utilisée.

#### ***Formule***

$$DBO_5 (mg.O_2.L^{-1}) = V_{J5} \cdot F \quad (A.16)$$

## ANNEXE 3

### Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

*Tableau A.1. Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute analysée dans les études 1 et 2.*

| Echantillon  | Paramètres (mg.L <sup>-1</sup> ) |             |                  |                              |            | MS          |
|--|----------------------------------|-------------|------------------|------------------------------|------------|-------------|
|  | DCOT                             | DCOS        | DBO <sub>5</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Turbidité† |             |
| <b>Etude 1 : Juin 2005 (été et fin de week-end)</b>    |                                  |             |                  |                              |            |             |
| 17h-20h  | 439                              | 119         | 150              | 38                           | 69         | 893         |
| 21h-00h  | 401                              | 128         | 150              | 42                           | 80         | 1007        |
| 01h-04h  | 453                              | 119         | ND*              | 40                           | 66         | 741         |
| 05h-08h  | 169                              | 68          | 60               | 34                           | 35         | 849         |
| 09h-12h  | 513                              | 121         | 180              | 54                           | 106        | 1154        |
| 13h-16h  | 618                              | 126         | ND               | 48                           | 126        | 855         |
| <b>μ</b>   | <b>432</b>                       | <b>114</b>  | <b>135</b>       | <b>43</b>                    | <b>80</b>  | <b>917</b>  |
| <b>s</b>   | <b>150</b>                       | <b>15.2</b> | <b>38</b>        | <b>5.4</b>                   | <b>24</b>  | <b>109</b>  |
| <b>Etude 2 : Novembre 2005 (automne et jour ouvré)</b> |                                  |             |                  |                              |            |             |
| 15h-18h  | 610                              | 110         | 20               | 45                           | 141        | 800         |
| 19h-22h  | 542                              | 108         | 20               | 41                           | 187        | 1200        |
| 23h-02h  | 548                              | 113         | 20               | 41                           | 139        | 1400        |
| 03h-06h  | 357                              | 74          | ND               | 34                           | 101        | 2200        |
| 07h-10h  | 222                              | 69          | 60               | 50                           | 142        | 1800        |
| 11h-14h  | 464                              | 101         | ND               | 27                           | 65         | 2200        |
| <b>μ</b>   | <b>457</b>                       | <b>96</b>   | <b>30</b>        | <b>40</b>                    | <b>129</b> | <b>1600</b> |
| <b>s</b>   | <b>112</b>                       | <b>16.2</b> | <b>15</b>        | <b>6.1</b>                   | <b>31</b>  | <b>467</b>  |
| (*ND : non déterminé).                                 |                                  |             |                  |                              |            |             |
| † Mesure exprimée en NTU.                              |                                  |             |                  |                              |            |             |

## Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

*Tableau A.2. Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute dans les études 3, 4 et 5.*

| Manip.  | Echant.  | Paramètre (mg.L <sup>-1</sup> ) |            |                  |                              |            | MS         |
|---|----------|---------------------------------|------------|------------------|------------------------------|------------|------------|
|   |          | DCOT                            | DCOS       | DBO <sub>5</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Turbidité† |            |
| <b>Etude 3 :<br/>Février 2006 (hiver et jour<br/>ouvert)</b>  | 9h-10h   | 706                             | 141        | 150              | 43.8                         | 177        | 717        |
|   | 11h-12h  | 757                             | 188        | 170              | 58.2                         | 194        | 334        |
|   | 13h-14h  | 613                             | 188        | 130              | 41.4                         | 165        | 817        |
|   | 15h-16h  | 582                             | 190        | 10               | 39.3                         | 158        | 617        |
|   | 17h-18h  | 451                             | 188        | 180              | 35.4                         | 129        | 634        |
|   | 19h-20h  | 520                             | 185        | 10               | 37.5                         | 117        | 370        |
|   | 21h-22h  | 603                             | 182        | ND*              | 32.6                         | 137        | 644        |
|   | 23h-00h  | 571                             | 189        | ND               | 36.1                         | 117        | 956        |
|   | 01h-02h  | 478                             | 157        | ND               | 33.3                         | 96         | 817        |
|   | 03h-04h  | 248                             | 101        | ND               | 32.7                         | 72         | 652        |
|   | 05h-06   | 228                             | 80         | ND               | 24.2                         | 54         | 401        |
|   | 07h-08h  | 208                             | 79         | ND               | 23.0                         | 53         | 1429       |
|   | <b>μ</b> | <b>497</b>                      | <b>156</b> | <b>157</b>       | <b>36.4</b>                  | <b>122</b> | <b>699</b> |
|   | <b>s</b> | <b>183</b>                      | <b>37</b>  | <b>18</b>        | <b>6.3</b>                   | <b>38</b>  | <b>207</b> |
| <b>Etude 4 :<br/>Juin 2006 (printemps et jour<br/>ouvert)</b> | 9h-10h   | 433                             | 114        | ND               | 39.78                        | 277        | ND         |
|   | 11h-12h  | 487                             | 153        | ND               | 47.53                        | 293        | ND         |
|   | 13h-14h  | 472                             | 156        | ND               | 40.22                        | 281        | ND         |
|   | 15h-16h  | 530                             | 154        | ND               | 36.74                        | 351        | ND         |
|   | 17h-18h  | 510                             | 155        | ND               | 35.93                        | 308        | ND         |
|   | 19h-20h  | 411                             | 152        | ND               | 34.59                        | 255        | ND         |
|   | 21h-22h  | 435                             | 157        | ND               | 36.54                        | 272        | ND         |
|   | 23h-00h  | 555                             | 132        | ND               | 39.04                        | 354        | ND         |
|   | 01h-02h  | 403                             | 115        | ND               | 37.48                        | 266        | ND         |
|   | 03h-04h  | 308                             | 52         | ND               | 33.33                        | 229        | ND         |
|   | 05h-06   | 266                             | 59         | ND               | 28.93                        | 192        | ND         |
|   | 07h-08h  | 272                             | 57         | ND               | 27.83                        | 204        | ND         |
|   | <b>μ</b> | <b>424</b>                      | <b>121</b> | <b>--</b>        | <b>36.5</b>                  | <b>275</b> | <b>--</b>  |
|   | <b>s</b> | <b>97</b>                       | <b>35</b>  | <b>--</b>        | <b>3.6</b>                   | <b>37</b>  | <b>--</b>  |
| <b>Etude 5 :<br/>Juillet 2006 (été et jour ouvert)</b>        | 10h-11h  | 410                             | 123        | 200              | ND                           | 187        | 1000       |
|   | 12h-13h  | 438                             | 125        | 200              | ND                           | 211        | 750        |
|   | 14h-15h  | 418                             | 99         | 190              | ND                           | 198        | 526        |
|   | 16h-17h  | 831                             | 124        | 360              | ND                           | 470        | 2000       |
|   | 18h-19h  | 375                             | 108        | ND               | ND                           | 145        | 882        |
|   | 20h-21h  | 363                             | 126        | ND               | ND                           | 155        | 1071       |
|   | 22h-23h  | 452                             | 104        | 190              | ND                           | 176        | 1026       |
|   | 00h-01h  | 361                             | 92         | ND               | ND                           | 170        | 1212       |
|   | 02h-03h  | 391                             | 75         | 160              | ND                           | 158        | 714        |
|   | 04h-05h  | 228                             | 62         | ND               | ND                           | 98         | 625        |
|   | 06h-07h  | 140                             | 49         | ND               | ND                           | 53         | 333        |
|   | 08-09h   | 170                             | 46         | ND               | ND                           | 80         | 1000       |
|   | <b>μ</b> | <b>382</b>                      | <b>94</b>  | <b>217</b>       | <b>--</b>                    | <b>175</b> | <b>928</b> |
|   | <b>s</b> | <b>176</b>                      | <b>25</b>  | <b>48</b>        | <b>--</b>                    | <b>61</b>  | <b>290</b> |

(\*ND : non déterminé).

† Mesure exprimée en NTU.

## Caractérisation Globale des Eaux Usées Domestiques

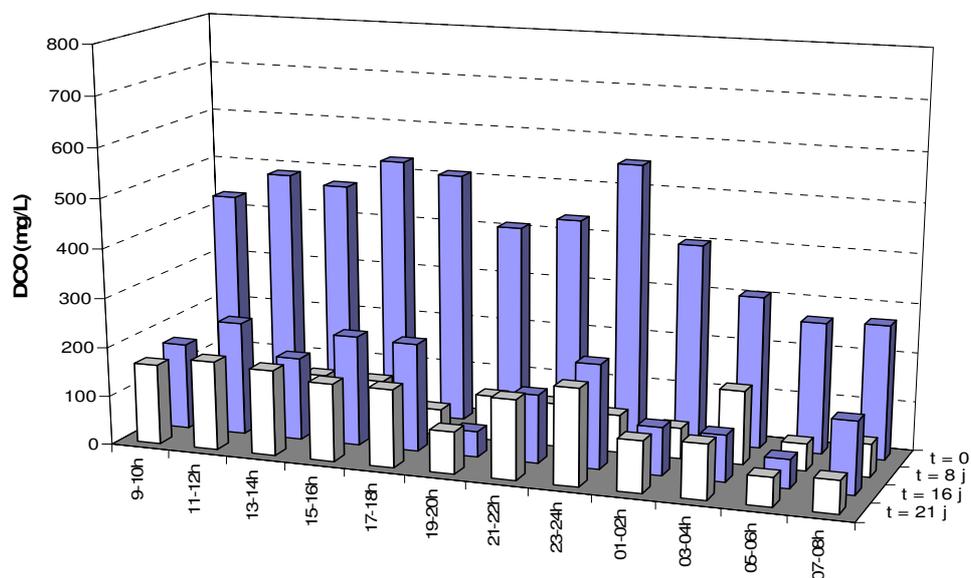
**Tableau A.3.** Résultats obtenus sur chaque échantillon moyen d'eau usée brute analysée dans les études 6 et 7.

| Echant   | Paramètre (mg.L <sup>-1</sup> ) |            |                  |                              |            |            |             |
|--|---------------------------------|------------|------------------|------------------------------|------------|------------|-------------|
|  | DCOT                            | DCOS       | DBO <sub>5</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Turbidité  | MES        | MS          |
| <b>Etude 6 : Septembre 2006 (eau usée brute - Pont-à-Mousson)</b>    |                                 |            |                  |                              |            |            |             |
| 09h-10h  | 430                             | 108        | ND               | 28.0                         | 265        | 61         | 1250        |
| 11h-12h  | 478                             | 147        | 160              | 37.0                         | 276        | 118        | 1250        |
| 13h-14h  | 485                             | 158        | 210              | 32.6                         | 310        | 82         | 882         |
| 15h-16h  | 533                             | 125        | 100              | 26.9                         | 392        | 81         | 2059        |
| 17h-18h  | 563                             | 103        | 180              | 26.5                         | 332        | 336        | 1389        |
| 19h-20h  | 530                             | 169        | ND               | 29.4                         | 304        | 67         | 909         |
| 21h-22h  | 548                             | 224        | ND               | 26.7                         | 310        | 103        | 1471        |
| 23h-00h  | 430                             | 105        | 190              | 24.6                         | 244        | 66         | 541         |
| 01h-02h  | 390                             | 131        | ND               | 26.6                         | 239        | 121        | 1389        |
| 03h-04h  | 317                             | 107        | 200              | 22.3                         | 191        | 130        | 1250        |
| 05h-06h  | 255                             | 103        | ND               | 19.6                         | 170        | 22         | 606         |
| 07h-08h  | 333                             | 95         | ND               | 22.2                         | 208        | 21         | 278         |
| <b>μ</b>   | <b>441</b>                      | <b>131</b> | <b>173</b>       | <b>26.9</b>                  | <b>270</b> | <b>101</b> | <b>1106</b> |
| <b>s</b>   | <b>100</b>                      | <b>29</b>  | <b>29</b>        | <b>3.3</b>                   | <b>51</b>  | <b>51</b>  | <b>386</b>  |
| <b>Etude 7 : Novembre 2006 (eau usée primaire - Nancy-Maxéville)</b> |                                 |            |                  |                              |            |            |             |
| 09h-10h  | 144                             | 46         | 46               | 25.0                         | 56         | 60         | 535         |
| 11h-12h  | 194                             | 36         | 100              | 37.0                         | 130        | 54         | 504         |
| 13h-14h  | 217                             | 38         | 5                | 35.0                         | 152        | 60         | 540         |
| 15h-16h  | 244                             | 37         | 5                | 28.0                         | 161        | 60         | 567         |
| 17h-18h  | 249                             | 38         | 5                | 26.0                         | 157        | 66         | 527         |
| 19h-20h  | 226                             | 37         | 95               | 25.0                         | 142        | 54         | 547         |
| 21h-22h  | 239                             | 38         | 75               | 26.0                         | 159        | 30         | 502         |
| 23h-00h  | 248                             | 39         | 115              | 26.0                         | 164        | 61         | 502         |
| 01h-02h  | 195                             | 33         | 100              | 24.0                         | 145        | 81         | 461         |
| 03h-04h  | 155                             | 25         | 100              | 22.0                         | 94         | 42         | 527         |
| 05h-06h  | 102                             | 18         | 43               | 18.0                         | 71         | 31         | 691         |
| 07h-08h  | 171                             | 21         | 100              | 15.0                         | 81         | 59         | 506         |
| <b>μ</b>   | <b>199</b>                      | <b>34</b>  | <b>66</b>        | <b>25.6</b>                  | <b>126</b> | <b>55</b>  | <b>534</b>  |
| <b>s</b>   | <b>47</b>                       | <b>6</b>   | <b>37</b>        | <b>4.1</b>                   | <b>34</b>  | <b>10</b>  | <b>35</b>   |
| (*ND : non déterminé).   |                                 |            |                  |                              |            |            |             |
| † Mesure exprimée en NTU.  |                                 |            |                  |                              |            |            |             |

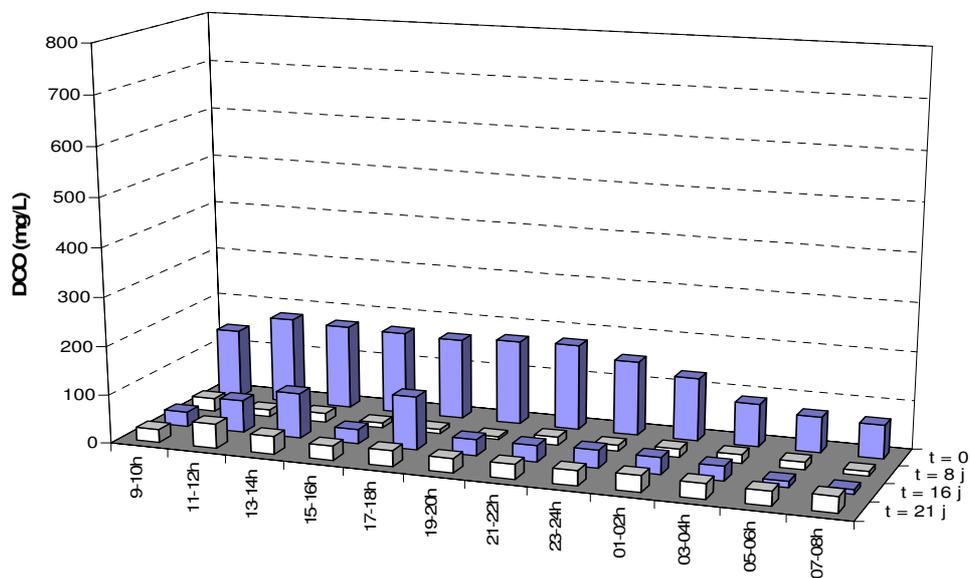
## ANNEXE 4

### Suivi des Systèmes des Mini-Réacteurs Pendant le Test de Biodégradabilité

a

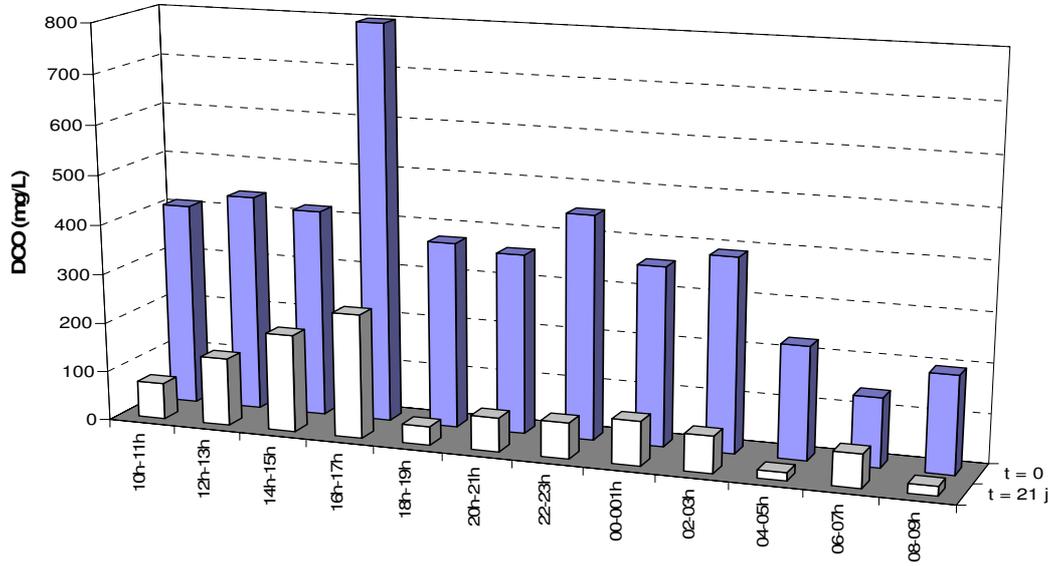


b

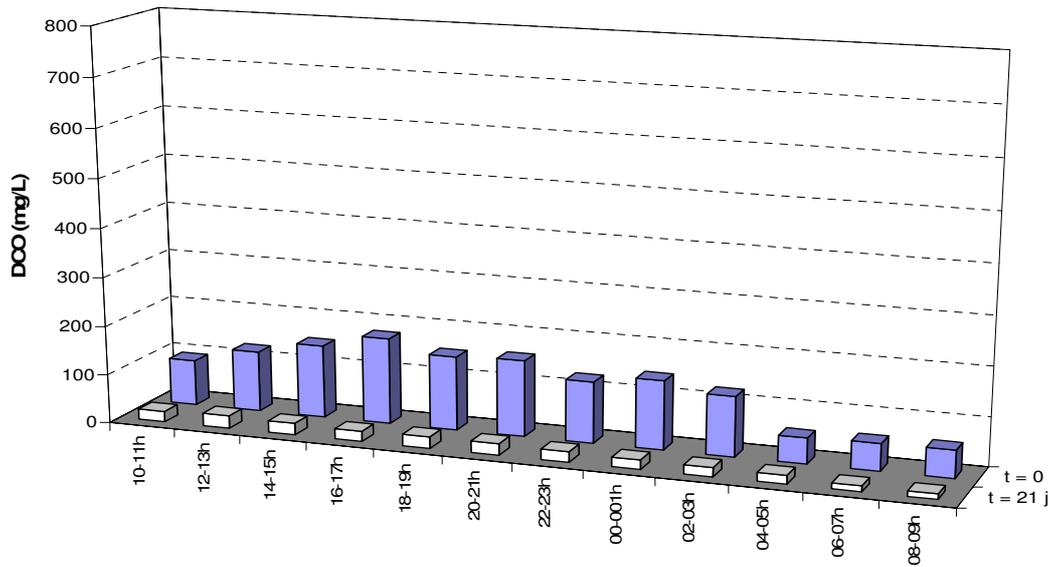


**Figure A. 3.** L'évolution de la DCOT dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 4 effectuée à Nancy-Maxéville.

a



b



*Figure A.4. L'évolution de la DCOT dans les réacteurs RB (a) et RF (b) au cours du temps pour l'étude 5 effectuée à Nancy-Maxéville.*

## ANNEXE 5

### Le Fractionnement de la *MO* Carbonée des Eaux Usées Domestiques

*Tableau A.4. Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASM1 de la DCOT à  $t_0$  calculées pour les échantillons analysés dans les études 1 et 2 par temps sec.*

| Echant.  | DCOT                  | S <sub>I</sub> | X <sub>I</sub> | S <sub>S</sub> | X <sub>S</sub> | S <sub>I</sub> /DCOT | X <sub>I</sub> /DCOT | S <sub>S</sub> /DCOT | X <sub>S</sub> /DCOT |
|--|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | (mg.L <sup>-1</sup> ) |                |                |                |                | (%)                  |                      |                      |                      |
| <b>Etude 1 : Juin 2005 (été et fin de week-end)</b>    |                       |                |                |                |                |                      |                      |                      |                      |
| 17h-20h  | 439                   | 33             | 18             | 86             | 302            | 5.7                  | 1.8                  | 20.5                 | 72.0                 |
| 21h-00h  | 401                   | 29             | 13             | 99             | 260            | 14.2                 | 1.2                  | 26.0                 | 58.6                 |
| 01h-04h  | 453                   | 26             | 8              | 93             | 326            | 6.2                  | 18.1                 | 17.3                 | 58.3                 |
| 05h-08h  | 169                   | 24             | 2              | 44             | 99             | 5.5                  | 19.6                 | 14.9                 | 60.0                 |
| 09h-12h  | 513                   | 32             | 93             | 89             | 299            | 7.5                  | 4.1                  | 19.6                 | 68.8                 |
| 13h-16h  | 618                   | 34             | 121            | 92             | 371            | 7.2                  | 3.2                  | 24.7                 | 64.8                 |
| <b>μ</b>   | <b>432</b>            | <b>30</b>      | <b>43</b>      | <b>84</b>      | <b>276</b>     | <b>7.7</b>           | <b>8.0</b>           | <b>20.5</b>          | <b>63.7</b>          |
| <b>s</b>   | <b>150</b>            | <b>4</b>       | <b>51</b>      | <b>20</b>      | <b>94</b>      | <b>3.3</b>           | <b>8.5</b>           | <b>4.3</b>           | <b>5.7</b>           |
| <b>Etude 2 : Novembre 2005 (automne et jour ouvré)</b> |                       |                |                |                |                |                      |                      |                      |                      |
| 15h-18h  | 610                   | 34             | 1              | 76             | 499.1          | 5.6                  | 0.2                  | 12.4                 | 81.8                 |
| 19h-22h  | 542                   | 39             | 1              | 69             | 439.1          | 7.1                  | 0.2                  | 12.6                 | 80.1                 |
| 23h-02h  | <sup>548</sup>        | 35             | 66             | 78             | 368.9          | 6.4                  | 12.1                 | 14.2                 | 67.3                 |
| 03h-06h  | <sup>357</sup>        | 26             | 67             | 48             | 216.4          | 7.3                  | 18.6                 | 13.5                 | 60.6                 |
| 07h-10h  | 222                   | 32             | 69             | 37             | 84.2           | 14.4                 | 31.0                 | 16.7                 | 37.9                 |
| 11h-14h  | 464                   | 41             | 99             | 60             | 264.5          | 8.8                  | 21.2                 | 13.0                 | 57.0                 |
| <b>μ</b>   | <b>457</b>            | <b>34</b>      | <b>50</b>      | <b>61</b>      | <b>312.0</b>   | <b>8.3</b>           | <b>13.9</b>          | <b>13.7</b>          | <b>64.1</b>          |
| <b>s</b>   | <b>112</b>            | <b>5</b>       | <b>40</b>      | <b>16</b>      | <b>153</b>     | <b>3.2</b>           | <b>12.2</b>          | <b>1.6</b>           | <b>16.3</b>          |

## Le Fractionnement de la MO Carbonée dans les Eaux Usées Domestiques

*Tableau A.5. Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASMI de la DCOT à  $t_0$  calculées pour les échantillons analysés dans les études 3, 4 et 5 par temps sec.*

| Echant.  | DCOT                  | $S_I$       | $X_I$       | $S_S$       | $X_S$        | $S_I/DCOT$ | $X_I/DCOT$  | $S_S/DCOT$  | $X_S/DCOT$  |
|--|-----------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|
|  | (mg.L <sup>-1</sup> ) |             |             |             |              | (%)        |             |             |             |
| <b>Etude 3 : Février 2006 (hiver et jour ouvré)</b>  |                       |             |             |             |              |            |             |             |             |
| 9h-10h   | 706                   | 49          | 96          | 92          | 469          | 6.9        | 13.7        | 13.0        | 66.4        |
| 11h-12h  | 757                   | 44          | 118         | 144         | 451          | 5.8        | 15.5        | 19.0        | 59.6        |
| 13h-14h  | 613                   | 53          | 24          | 135         | 401          | 8.6        | 3.9         | 22.0        | 65.5        |
| 15h-16h  | 582                   | 45          | 0           | 145         | 392          | 7.7        | 0.0         | 24.9        | 67.4        |
| 17h-18h  | 451                   | 43          | 10          | 145         | 253          | 9.5        | 2.1         | 32.2        | 56.2        |
| 19h-20h  | 520                   | 44          | 0           | 141         | 335          | 8.5        | 0.0         | 27.1        | 64.4        |
| 21h-22h  | 603                   | 39          | 38          | 143         | 383          | 6.5        | 6.3         | 23.7        | 63.5        |
| 23h-00h  | 571                   | 41          | 17          | 148         | 365          | 7.2        | 2.9         | 25.9        | 64.0        |
| 01h-02h  | 478                   | 43          | 0           | 114         | 321          | 9.0        | 0.0         | 23.8        | 67.2        |
| 03h-04h  | 248                   | 39          | 12          | 62          | 135          | 15.7       | 4.8         | 25.0        | 54.5        |
| 05h-06   | 228                   | 37          | 3           | 43          | 145          | 16.2       | 1.5         | 18.9        | 63.4        |
| 07h-08h  | 208                   | 41          | 12          | 38          | 117          | 19.7       | 5.8         | 18.3        | 56.2        |
| <b>μ</b>   | <b>497</b>            | <b>43</b>   | <b>27</b>   | <b>113</b>  | <b>314</b>   | <b>10</b>  | <b>5</b>    | <b>23</b>   | <b>62</b>   |
| <b>s</b>   | <b>183</b>            | <b>4</b>    | <b>29</b>   | <b>43</b>   | <b>123</b>   | <b>4.5</b> | <b>5.1</b>  | <b>5.0</b>  | <b>4.6</b>  |
| <b>Etude 4 : Juin 2006 (printemps et jour ouvré)</b> |                       |             |             |             |              |            |             |             |             |
| 9h-10h   | 433                   | 56          | 65          | 58          | 255          | 12.9       | 14.9        | 13.4        | 58.8        |
| 11h-12h  | 487                   | 44          | 89          | 109         | 245          | 9.0        | 18.3        | 22.3        | 50.3        |
| 13h-14h  | 472                   | 44          | 84          | 112         | 232          | 9.3        | 17.7        | 23.7        | 49.3        |
| 15h-16h  | 530                   | 44          | 57          | 110         | 319          | 8.3        | 10.8        | 20.8        | 60.1        |
| 17h-18h  | 510                   | 25          | 80          | 130         | 276          | 4.9        | 15.6        | 25.4        | 54.1        |
| 19h-20h  | 411                   | 30          | 5           | 122         | 254          | 7.3        | 1.3         | 29.6        | 61.8        |
| 21h-22h  | 435                   | 52          | 68          | 105         | 210          | 11.9       | 15.7        | 24.0        | 48.3        |
| 23h-00h  | 555                   | 40          | 101         | 92          | 322          | 7.2        | 18.3        | 16.6        | 58.0        |
| 01h-02h  | 403                   | 36          | 24          | 79          | 264          | 8.9        | 5.9         | 19.6        | 65.6        |
| 03h-04h  | 308                   | 38          | 42          | 14          | 214          | 12.3       | 13.6        | 4.5         | 69.5        |
| 05h-06   | 266                   | 19          | 8           | 40          | 199          | 7.1        | 3.2         | 15.0        | 74.7        |
| 07h-08h  | 272                   | 23          | 12          | 34          | 203          | 8.5        | 4.3         | 12.5        | 74.7        |
| <b>μ</b>   | <b>424</b>            | <b>37.6</b> | <b>53.0</b> | <b>83.7</b> | <b>249.5</b> | <b>9.0</b> | <b>11.6</b> | <b>19.0</b> | <b>60.4</b> |
| <b>s</b>   | <b>97</b>             | <b>12</b>   | <b>34</b>   | <b>38</b>   | <b>41</b>    | <b>2.4</b> | <b>6.3</b>  | <b>6.9</b>  | <b>9.3</b>  |
| <b>Etude 5 : Juillet 2006 (été et jour ouvré)</b>    |                       |             |             |             |              |            |             |             |             |
| 10h-11h  | 410                   | 25          | 25          | 98          | 262          | 6.1        | 6.2         | 23.9        | 63.8        |
| 12h-13h  | 438                   | 36          | 81          | 89          | 232          | 8.2        | 18.4        | 20.3        | 53.0        |
| 14h-15h  | 418                   | 27          | 155         | 69          | 168          | 6.4        | 37.0        | 16.5        | 40.1        |
| 16h-17h  | 831                   | 25          | 187         | 99          | 520          | 3.0        | 22.5        | 11.9        | 62.6        |
| 18h-19h  | 375                   | 25          | 0           | 83          | 267          | 6.7        | 0.0         | 22.1        | 71.2        |
| 20h-21h  | 363                   | 23          | 26          | 103         | 211          | 6.3        | 7.2         | 28.4        | 58.1        |
| 22h-23h  | 452                   | 24          | 24          | 80          | 324          | 5.3        | 5.2         | 17.7        | 71.8        |
| 00h-01h  | 361                   | 35          | 37          | 57          | 232          | 9.7        | 10.2        | 15.8        | 64.3        |
| 02h-03h  | 391                   | 38          | 15          | 37          | 301          | 9.7        | 3.8         | 9.5         | 77.1        |
| 04h-05h  | 228                   | 43          | 1           | 19          | 165          | 18.9       | 0.6         | 8.3         | 72.2        |
| 06h-07h  | 140                   | 17          | 46          | 32          | 45           | 12.1       | 33.0        | 22.9        | 32.0        |
| 08-09h   | 170                   | 16          | 36          | 30          | 88           | 9.4        | 20.9        | 17.6        | 52.0        |
| <b>μ</b>   | <b>382</b>            | <b>28</b>   | <b>53</b>   | <b>66</b>   | <b>235</b>   | <b>8.5</b> | <b>13.8</b> | <b>17.9</b> | <b>59.8</b> |
| <b>s</b>   | <b>176</b>            | <b>8</b>    | <b>60</b>   | <b>30</b>   | <b>122</b>   | <b>4.1</b> | <b>12.5</b> | <b>6.0</b>  | <b>13.6</b> |

## Le Fractionnement de la MO Carbonée dans les Eaux Usées Domestiques

*Tableau A.6. Valeurs de la répartition de l'eau d'entrée en variables du modèle ASMI de la DCOT à t<sub>0</sub> calculées pour les échantillons analysés dans les études 6 et 7 par temps sec.*

| Echant.  | DCOT S <sub>I</sub> X <sub>I</sub> S <sub>S</sub> X <sub>S</sub> |           |           |           |            | S <sub>I</sub> /DCOT X <sub>I</sub> /DCOT S <sub>S</sub> /DCOT X <sub>S</sub> /DCOT |             |             |             |
|--|--|-----------|-----------|-----------|------------|---|-------------|-------------|-------------|
|  | (mg.L <sup>-1</sup> )  |           |           |           |            | (%)   |             |             |             |
| <b>Etude 6 : Septembre 2006 (eau usée brute - Pont-à-Mousson)</b>    |  |           |           |           |            |   |             |             |             |
| 09h-10h  | 430  | 46        | 19        | 101       | 312        | 9.6   | 4.0         | 21.1        | 65.3        |
| 11h-12h  | 478  | 28        | 77        | 130       | 250        | 5.7   | 15.8        | 26.9        | 51.6        |
| 13h-14h  | 485  | 29        | 90        | 96        | 317        | 5.4   | 17.0        | 18.1        | 59.5        |
| 15h-16h  | 533  | 32        | 128       | 71        | 332        | 5.7   | 22.7        | 12.6        | 59.0        |
| 17h-18h  | 563  | 31        | 114       | 138       | 247        | 5.8   | 21.5        | 26.1        | 46.6        |
| 19h-20h  | 530  | 51        | 84        | 173       | 240        | 9.3   | 15.4        | 31.6        | 43.8        |
| 21h-22h  | 548  | 22        | 38        | 83        | 287        | 5.1   | 8.7         | 19.4        | 66.8        |
| 23h-00h  | 430  | 29        | 3         | 102       | 256        | 7.5   | 0.7         | 26.1        | 65.7        |
| 01h-02h  | 390  | 22        | 63        | 85        | 146        | 7.1   | 19.9        | 26.9        | 46.1        |
| 03h-04h  | 317  | 45        | 27        | 58        | 125        | 17.8  | 10.6        | 22.6        | 49.0        |
| 05h-06h  | 255  | 33        | 40        | 62        | 199        | 9.9   | 11.9        | 18.5        | 59.6        |
| 07h-08h  | 333  | 21        | 47        | 87        | 274        | 5.0   | 11.0        | 20.2        | 63.8        |
| <b>μ</b>   | <b>441</b>   | <b>32</b> | <b>61</b> | <b>99</b> | <b>249</b> | <b>7.8</b>  | <b>13.3</b> | <b>22.5</b> | <b>56.4</b> |
| <b>s</b>   | <b>100</b>   | <b>10</b> | <b>39</b> | <b>34</b> | <b>65</b>  | <b>3.6</b>  | <b>6.8</b>  | <b>5.2</b>  | <b>8.5</b>  |
| <b>Etude 7 : Novembre 2006 (eau usée primaire - Nancy-Maxéville)</b> |  |           |           |           |            |   |             |             |             |
| 09h-10h  | 144  | 8         | 39        | 38        | 59         | 5   | 27.1        | 27          | 41.0        |
| 11h-12h  | 194  | 29        | 82        | 7         | 76         | 15  | 42.3        | 4           | 39.2        |
| 13h-14h  | 217  | 21        | 33        | 17        | 146        | 10  | 15.2        | 8           | 67.2        |
| 15h-16h  | 244  | 16        | 8         | 21        | 199        | 7   | 3.2         | 9           | 81.5        |
| 17h-18h  | 249  | 14        | 22        | 23        | 190        | 6   | 8.7         | 9           | 76.2        |
| 19h-20h  | 226  | 17        | 12        | 20        | 176        | 8   | 5.5         | 9           | 78.1        |
| 21h-22h  | 239  | 13        | 42        | 25        | 159        | 5   | 17.7        | 10          | 66.5        |
| 23h-00h  | 248  | 24        | 22        | 15        | 188        | 10  | 8.7         | 6           | 75.6        |
| 01h-02h  | 195  | 7         | 39        | 26        | 124        | 4   | 19.8        | 13          | 63.2        |
| 03h-04h  | 155  | 9         | 15        | 16        | 115        | 6   | 9.7         | 10          | 74.2        |
| 05h-06h  | 102  | 8         | 39        | 11        | 45         | 8   | 37.9        | 10          | 44.0        |
| 07h-08h  | 171  | 10        | 27        | 11        | 123        | 6   | 16.0        | 6           | 71.9        |
| <b>μ</b>   | <b>199</b>   | <b>15</b> | <b>32</b> | <b>19</b> | <b>133</b> | <b>7.3</b>  | <b>17.7</b> | <b>10.2</b> | <b>64.9</b> |
| <b>s</b>   | <b>48</b>  | <b>7</b>  | <b>20</b> | <b>9</b>  | <b>52</b>  | <b>3.0</b>  | <b>12.4</b> | <b>5.8</b>  | <b>15.1</b> |

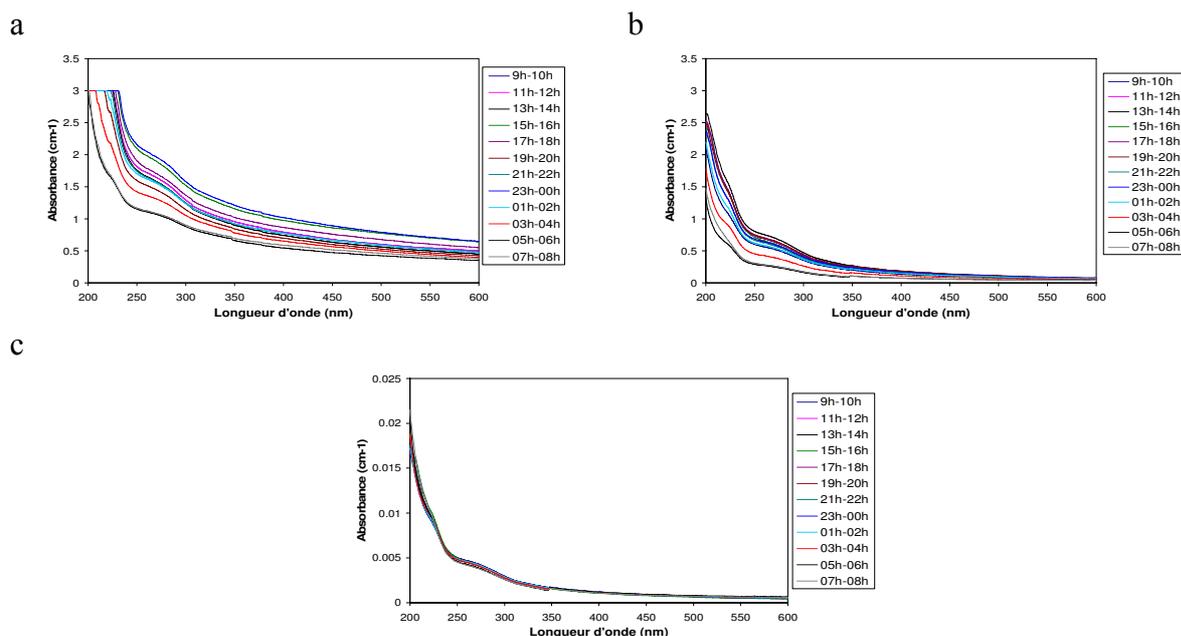
## ANNEXE 6

### Application des Analyses Spectroscopiques dans la Caractérisation des Eaux Usées Domestiques

#### 1. Spectroscopie UV-Visible

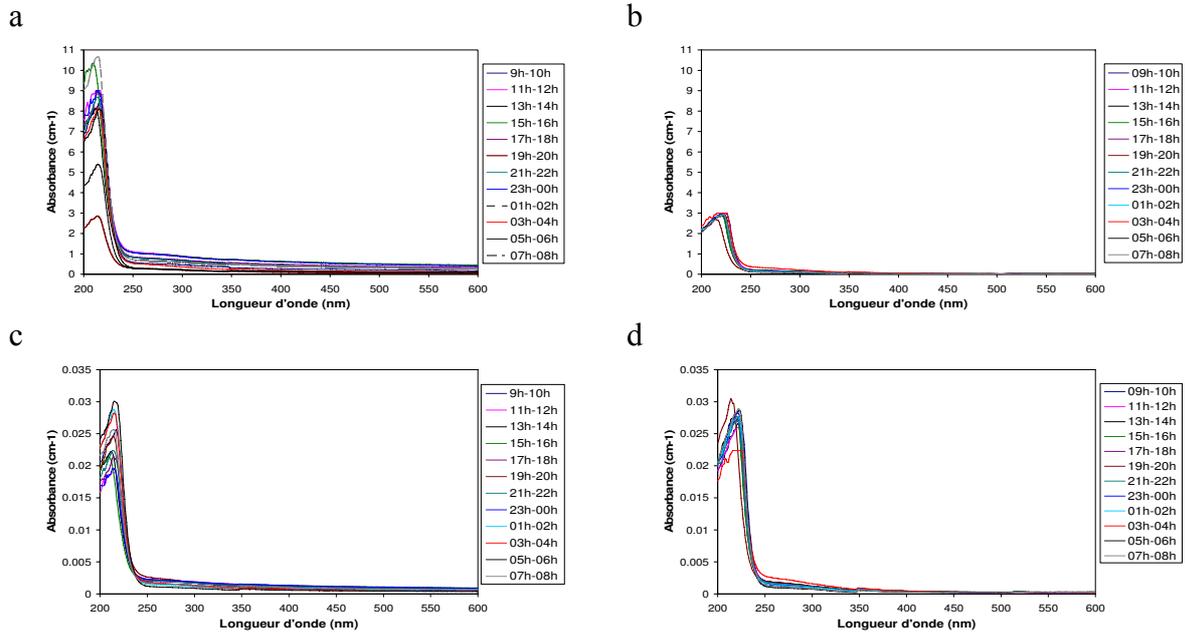
##### Etude 4 (Campagne de juin 2006)

En début du test de biodégradabilité, les spectres directs des échantillons bruts (figure A.5a) ont présenté la saturation du spectre dans la région des plus faibles longueurs d'onde, sauf pour les échantillons 05h-06h et 07h-08h. Ces échantillons sont les moins chargés en pollution comme *DCOT* et turbidité. Nous ne pouvons pas normaliser les spectres directs des échantillons bruts car ils étaient saturés et donc nous ne pouvons rien conclure de ce type de spectre. Comme est présenté dans les figures A.5b et c, les spectres directs et normalisés des échantillons filtrés ne montrent pas le comportement observé pour les échantillons bruts. Cela est dû probablement à l'importance des matières en suspension présente dans ces échantillons. Nous n'observons pas de différences importantes dans la composition des échantillons filtrés.



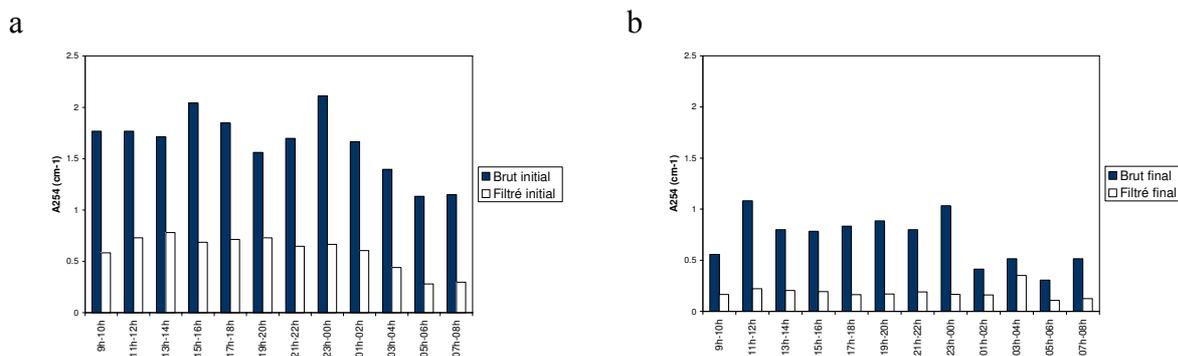
**Figure A.5.** Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c) des échantillons d'eau brute (a) et filtrée (b et d) pour l'étude 4 au début du test de biodégradabilité.

Les spectres directs (figure A.6a) observés pour les échantillons bruts en final du test de fractionnement biologique présentent une forte intensité vers 218-220 nm qui est produit pour les nitrates provenant de l'ammonium et de l'azote organique initialement présents dans les échantillons. Ces différences de concentration en nitrates sont mises en évidence pour les spectres normalisés selon la figure A.6c. En ce qui concerne les échantillons des réacteurs filtrés, les spectres directs et normalisés (figures A.6b et d) révèlent des faibles différences dans la composition et dans la quantité des matières polluantes.



**Figure A.6.** Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 4 à la fin du test de biodégradabilité.

La comparaison de l' $A_{254}$  a confirmé la grande différence entre les échantillons bruts et filtrés au temps initial de la manipulation, où les premiers ont présenté des valeurs plus élevées de l'absorbance (figures A.7a et b). Les échantillons filtrés ont montré des faibles valeurs d'absorbance dans les mesures à la fin du test de biodégradabilité mais les échantillons bruts présentent encore des valeurs plus élevées.

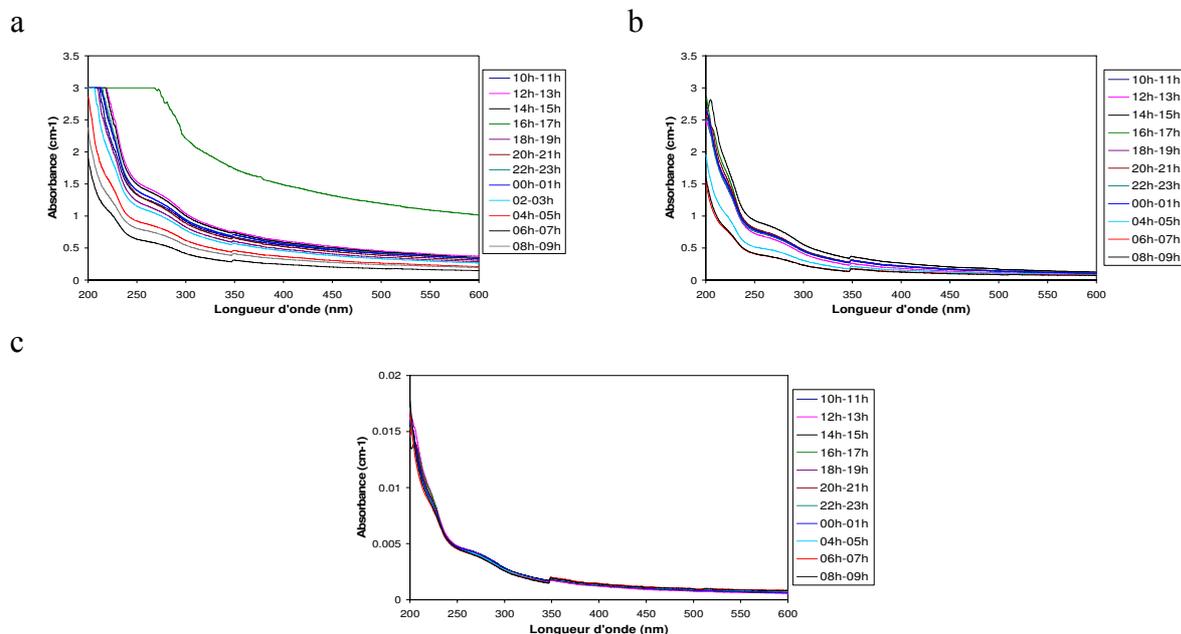


**Figure A.7.** Comparaison de l' $A_{254}$  pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 4.

### Etude 5 (Campagne de juillet 2006)

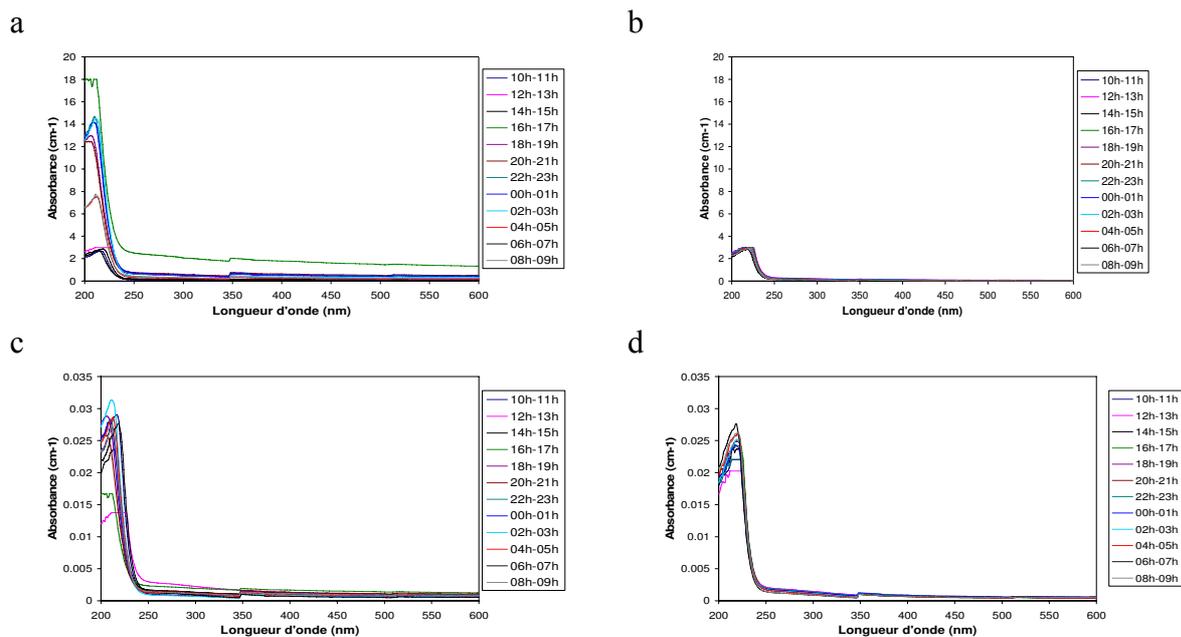
Les mesures des spectres ont présenté les différences des quantités de la pollution dans les échantillons et confirment les résultats des paramètres globaux. La figure 3.8a présente les spectres directs des échantillons bruts obtenus au début du test de fractionnement ; nous y observons des différences importantes dans les quantités de la pollution pour chaque plage horaire. Notamment pour l'échantillon 16h-17h lequel exhibe des fortes absorbances pour

l'ensemble de la région *UV/VIS* investiguée. Les échantillon filtrés montrent pour les deux spectres directs ou normalisés présentent des faibles différences entre eux et donc confirment la même nature de la pollution qui composent les échantillons initiaux. D'après les résultats des spectres analysés, nous pouvons supposer que ces variations des quantités dans les échantillons bruts et filtrés provient quasiment des variations dans les teneurs de la pollution particulaire.



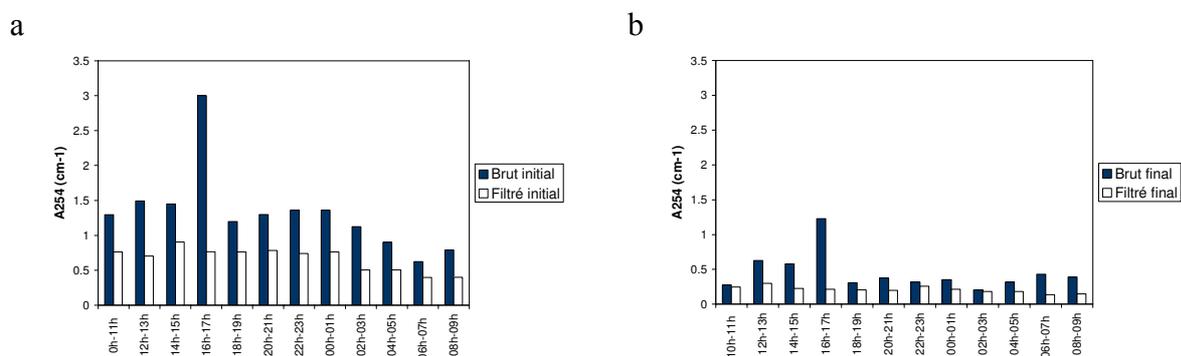
**Figure A.8.** Spectres *UV/Vis* directs (a et b) et normalisé (c) des échantillons d'eau brute (a) et filtrée (b et c) pour l'étude 5 au début du test de biodégradabilité.

En fin du test de biodégradabilité, nous observons pour les échantillons non-filtrés une augmentation de l'absorbance vers 218-220 nm (nitrates) d'après les spectres directs présentés dans la figure A.9a. Comme nous le remarquons dans la figure A.9c, les spectres normalisés des échantillons filtrés présentent des similitudes dans la composition, néanmoins les deux échantillons 12h-13h et 16h-17h sont beaucoup plus différentes des autres en ce qui concerne la teneur en nitrates. Par revanche, les échantillons filtrés sont plus homogènes pour les spectres directs et normalisés obtenus.



**Figure A.9.** Spectres UV/Vis directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 5 à la fin du test de biodégradabilité.

La comparaison de l' $A_{254}$  au début et à la fin du test de fractionnement montre l'hétérogénéité de l'échantillon brut 16h-17h par rapport aux similitudes des échantillons bruts et filtrés observées au cours du test (figures A.10a et b).

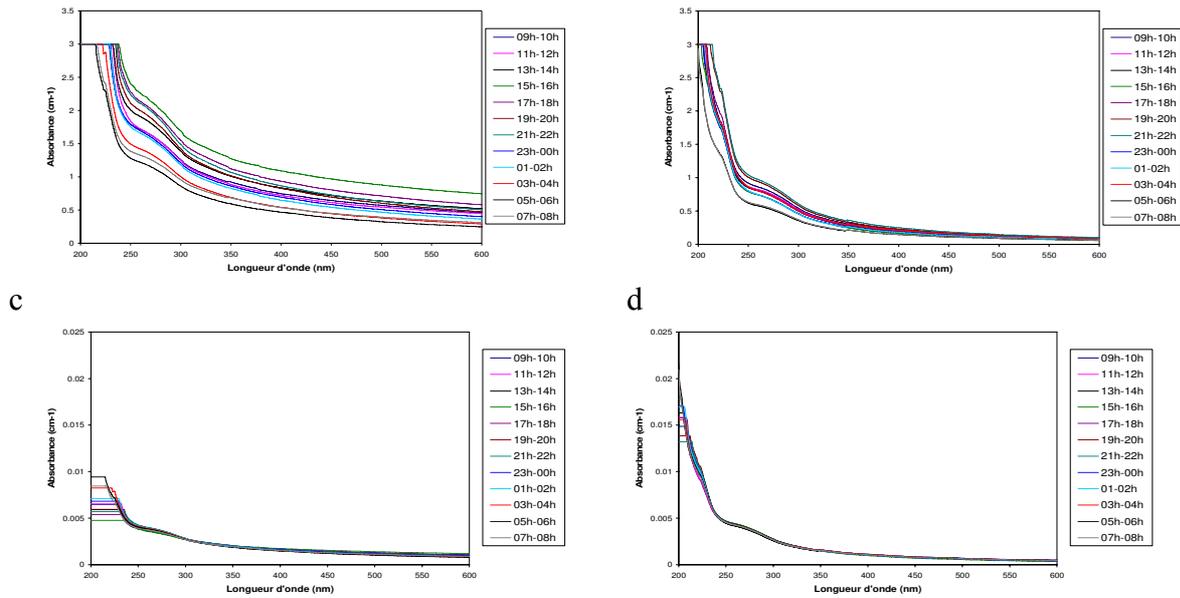


**Figure A.10.** Absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 5.

### Etude 6 (Campagne Septembre 2006)

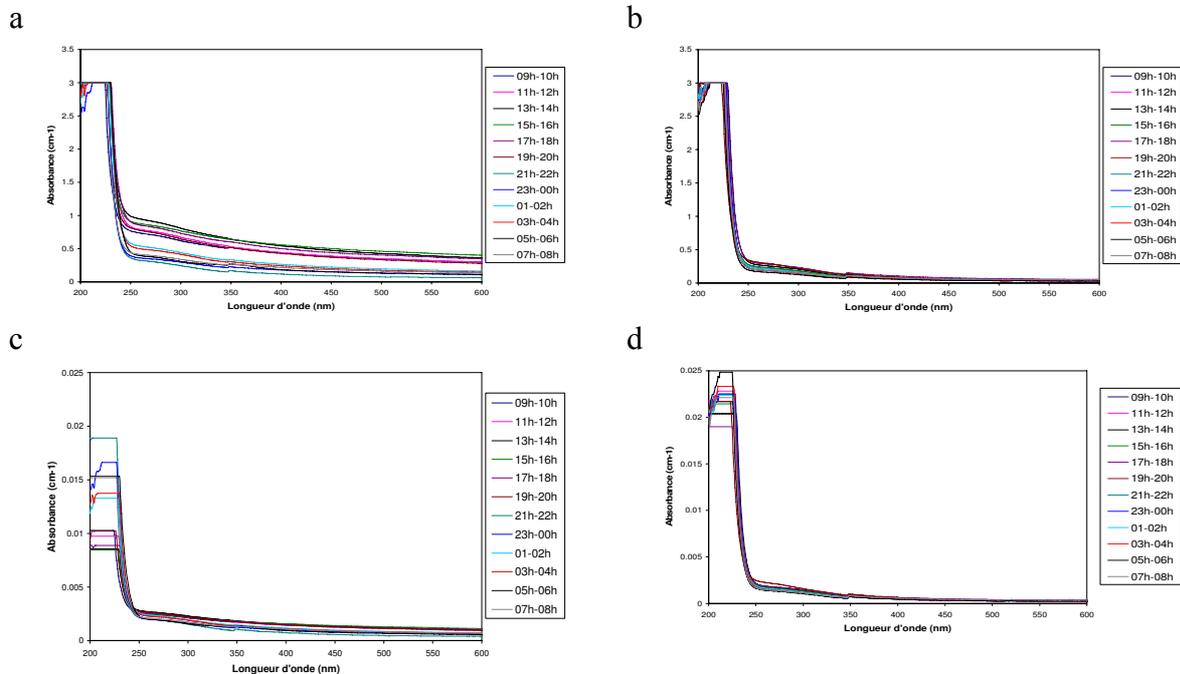
Les figures A.11a à d présentent les spectres directs et normalisés des échantillons au début du test de biodégradabilité. Les échantillons provenant de Pont-à-Mousson sont caractérisés pour une saturation du spectre enregistré dans les longueurs d'onde inférieures à 240 nm. Ceci reflète les importantes teneurs de la pollution pour tous les échantillons. Par contre, les échantillons filtrés ont présenté une légère saturation du signal du spectre pour les longueurs plus faibles. Les spectres normalisés des échantillons filtrés et non filtrés assurent cette homogénéité car ils sont toujours superposés pour les échantillons mesurés.

a b



**Figure A.11.** Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 6 au début du test de biodégradabilité.

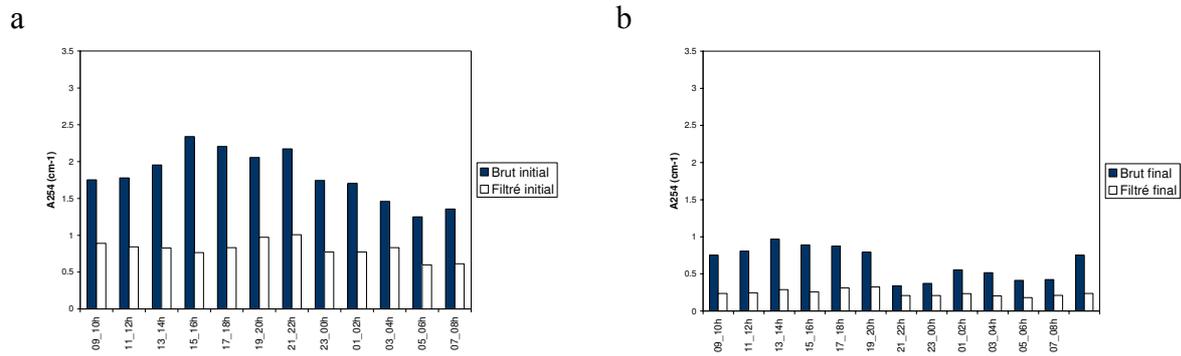
Au final du test de biodégradabilité, les spectres des échantillons d'eaux brutes et filtrés ont mis en évidence l'augmentation brutale du signal environ de 218 nm (figures A.12a à d). Les spectres normalisés des deux types d'échantillons analysés ont présenté le même profil spectroscopique, les spectres se sont superposés comme il a été observé pour les autres campagnes. Nous observons la saturation du signal dans la région inférieure à 240 car les échantillons bruts et filtrés n'ont pas dilués.



**Figure A.12.** Spectres UV/VIS directs (a et b) et normalisés (c et d) des échantillons d'eau brute (a et c) et filtrée (b et d) pour l'étude 6 à la fin du test de biodégradabilité.

Les comparaisons de l' $A_{254}$  mesurée pour les échantillons d'eaux domestiques brutes et filtrés en début en fin de test de biodégradabilité est présentée dans les figures A.13a et b.

Les valeurs plus grandes de l'A254 des eaux usées brutes ont été observées au milieu de la journée et en ce qui concerne les eaux filtrés les valeurs ont resté sans variations importantes.



**Figure A.13.** Absorbance à 254 nm ( $A_{254}$ ) pour les échantillons bruts et filtrés en début (a) et en fin (b) du test de biodégradabilité pour l'étude 6.

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Christophe DAGOT, Professeur, ENSIL, Limoges**

**Monsieur Jean-Philippe STEYER, Directeur de Recherche, LBE, SUPAGRO, Narbonne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame LOURENÇO DA SILVA Maria do Carmo**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Effet de la variabilité du fractionnement de la pollution carbonée sur le comportement  
des systèmes de traitement des eaux usées par boues activées"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 18 juin 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59  
FAX. 33/03.83.59.59.55