



**Université Laval**  
Pavillon Adrien Pouliot  
Département Génie Civil et Génie des Eaux  
1065 Avenue de la Médecine  
GIV 0A6 Québec, Canada

**Institut National des Sciences Appliquées**  
Département de Génie des Procédés  
135 Avenue de Ranguail  
31400 Toulouse

## Rapport de stage de fin de 4<sup>ème</sup> année

# Caractérisation des fractions biodégradables des eaux usées d'un décanteur primaire par respirométrie séquencée

Stage réalisé du 4 juillet 2012 au 26 septembre 2012  
Rapport remis le 26 octobre 2012

**Elsa GUESSOUM**

4<sup>ème</sup> année Génie des Procédés en Environnement  
INSA Toulouse

Responsables

Tuteurs de stage : Paul LESSARD et Peter VANROLLEGHEM  
Enseignant rapporteur : Mathieu SPERANDIO

---

## Résumé

---

L'objectif principal de ce stage était d'améliorer la méthode respirométrique précédemment développée dans le projet prim $EAU$  afin de caractériser la fraction biodégradable des eaux usées de la station de traitement Est à Québec. Le travail de recherche s'est ensuite élargi à effectuer des mesures de Demande Biologique en Oxygène (DBO) et de  $DCO_{soluble}$  en parallèle de la respirométrie, dans le but d'obtenir les fractions de la DCO proposées dans le modèle ASM1 ( $S_s$ ,  $X_s$ ,  $S_i$ ,  $X_i$ ). Une fraction liée à l'hydrolyse a été introduite pour pouvoir mieux interpréter les données respirométriques.

L'analyse des cinétiques de dégradation de la matière organique en respirométrie fermée séquencée a conduit à modifier la méthode d'interprétation en proposant de modéliser le profil de diminution de la vitesse de consommation d'oxygène à l'aide d'une courbe exponentielle. L'aire sous l'exponentielle est alors directement proportionnelle à la fraction rapidement hydrolysable  $X_r$  qui est une sous fraction de la fraction lentement biodégradable  $X_s$ . Cependant, la détermination de cette courbe est délicate étant donné la difficulté de dissocier la cinétique d'hydrolyse et la respiration endogène. L'analyse plutôt subjective des données peut donc conduire à d'importantes imprécisions.

Cette méthode d'interprétation des réponses respirométriques a permis d'estimer la fraction rapidement biodégradable  $S_s$  comme représentant entre 5 à 12 % de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) totale. La DCO de la fraction rapidement hydrolysable  $X_r$  est quant à elle très variable puisqu'elle oscille entre 26 % et 69 %.

Les résultats obtenus sur les eaux d'entrée du décanteur primaire paraissent attester que la pollution biodégradable est plus importante l'après-midi avec un possible pic de pollution à 12h. De plus, le protocole développé semble aussi adapté à l'analyse des eaux en temps de pluie et des eaux de sortie du décanteur primaire puisqu'il permet d'obtenir des concentrations en MeS et DCO plus faibles.

Les résultats d'estimation de la fraction lentement biodégradable  $X_s$  obtenue par différence entre la  $DBO_{ultime\ carbonée}$  et la DCO de  $S_s$  vérifie que la pollution biodégradable est plus importante en début d'après-midi. De plus, il semble que la fraction  $X_s$  contribue à plus de 50 % de la DCO totale.

En ce qui concerne la fraction soluble inerte  $S_i$ , elle est obtenue par différence entre la  $DCO_{soluble}$  et la DCO relative à  $S_s$ . La  $DCO_{soluble}$  est mesurée sur la phase soluble après une filtration sur support de taille de pore égale à 1,5  $\mu m$ . Les résultats montrent que la fraction  $S_i$  est surestimée et que la fraction  $X_i$  obtenue par bilan est au contraire sous-évaluée puisque des composés inertes particuliers se retrouvent probablement dans la  $DCO_{soluble}$ . L'utilisation de filtres ayant une taille de pore inférieure serait donc préconisée pour la suite afin d'établir le fractionnement de la DCO.

---

## Remerciements

---

Ce stage a été réalisé à l'Université Laval de Québec dans l'équipe de recherche *modelEAU* et au sein du projet *primEAU*. Ce projet est soutenu par John Meunier, filiale de Veolia au Canada et la Ville de Québec.

En premier lieu, je tiens à remercier le Pr. Peter VANROLLEGHEM pour m'avoir permis d'effectuer ce stage au sein de l'une de ses équipes de recherche. Je le remercie aussi sincèrement pour sa disponibilité, ses connaissances et ses conseils en respirométrie. Bien qu'il se trouvait au Danemark pour une année sabbatique, il a toujours répondu rapidement à mes questions.

Je remercie également le Pr. Paul LESSARD qui a su m'aiguiller concernant la respirométrie et m'apporter des conseils au cours des réunions.

Un grand merci à Giulia BACHIS, Ludiwine CLOUZOT et Sylvie LEDUC pour m'avoir accueillie au sein du projet *primEAU*, pour leur bonne humeur et leur soutien tout au long du stage.

Je n'oublie pas Michel BISPING pour son aide et sa patience au laboratoire.

Finalement, je voudrais remercier les étudiants à la maîtrise et les stagiaires de l'équipe *primEAU* qui ont participé au bon déroulement de ce stage.

---

# Sommaire

---

Résumé .....	1
Remerciements .....	2
Sommaire .....	3
Présentation de l'Université Laval et du groupe de recherche .....	6
Le traitement des eaux à Québec .....	7
Introduction générale .....	8
1. Bibliographie et objectifs du stage .....	9
1.1. Principe du fractionnement de la Demande Chimique en Oxygène .....	9
1.1.1. Définition du fractionnement .....	9
1.1.2. Caractérisation des eaux usées .....	10
1.2. La respirométrie fermée séquencée .....	11
1.2.1. Généralités .....	11
1.2.2. Influence des conditions initiales .....	11
1.3. Les mécanismes de dégradation de la matière organique .....	12
1.3.1. La croissance cellulaire .....	12
1.3.2. L'hydrolyse .....	13
2. Matériels et méthodes .....	14
2.1. Le respiromètre .....	14
2.1.1. Description du respiromètre .....	14
2.1.2. Principe de la mesure .....	15
2.1.3. Procédure expérimentale .....	15
2.1.4. Méthode d'interprétation .....	16
2.2. Le DBO Trak .....	18
2.2.1. Le DBO Trak et son logiciel de récupération des données .....	18
2.2.2. Procédure expérimentale .....	18
2.2.3. Méthode d'interprétation .....	18
3. Résultats et discussions .....	19
3.1. Caractérisation des boues activées .....	19
3.1.1. Concentration en MeS des boues activées .....	19
3.1.2. Résultats des ajouts d'acétate de sodium .....	20
3.2. Caractérisation de l'entrée du décanteur primaire par respirométrie .....	21
3.2.1. Les réponses respirométriques .....	21
3.2.2. Les fractions biodégradables estimées par la respirométrie .....	24
3.3. Caractérisation de la sortie du décanteur primaire par respirométrie .....	25
Rapport de stage 4 <sup>ème</sup> année GPE - Elsa GUESSOUM .....	3

3.3.1.	Les réponses respirométriques .....	25
3.3.2.	Les fractions biodégradables estimées par la respirométrie .....	26
3.4.	Résultats de la Demande Biologique en Oxygène.....	26
3.4.1.	DBO <sub>5</sub> sans inhibiteur à la nitrification .....	27
3.4.2.	DBO <sub>10</sub> avec inhibiteur à la nitrification.....	27
3.5.	Résultats complets du fractionnement ASM1 .....	28
	Conclusion générale .....	29
	Bibliographie.....	30
	Annexe 1 : Méthode des moindres carrés.....	31
	Annexe 2 : Synthèse des résultats de fractionnement.....	32
	Annexe 3 : Protocoles des méthodes analytiques.....	34

## *Liste des figures*

Figure 1:	Fractionnement de la DCO selon l'ASM1 .....	9
Figure 2 :	Conversion de la matière organique lors de la croissance aérobie.....	12
Figure 3 :	Photo du respiromètre BIOS-R.....	15
Figure 4 :	Exemple de cinétique de consommation d'oxygène .....	16
Figure 5 :	Illustration graphique des fractions S <sub>s</sub> et X <sub>r</sub> .....	18
Figure 6 :	Illustration graphique de l'acquisition de la DBO et du modèle .....	19
Figure 7:	Réponse respirométrique à un ajout d'acétate de sodium .....	20
Figure 8 :	Réponse respirométrique à un ajout d'acétate de sodium sur une boue vieille de 12j.....	21
Figure 9:	Cinétique de dégradation, échantillon du 26/07/2012 6h30, entrée du décanteur primaire... 21	
Figure 10:	Cinétique de dégradation, échantillon du 16/08/2012 9h45, entrée du décanteur primaire. 22	
Figure 11:	Cinétique de dégradation, échantillon du 30/08/2012 10h30, entrée du décanteur primaire22	
Figure 12:	Cinétique de dégradation, échantillon du 07/09/2012 12h, entrée du décanteur primaire... 22	
Figure 13:	Cinétique de dégradation, échantillon du 31/07/2012 15h45, entrée du décanteur primaire23	
Figure 14:	Cinétique de dégradation, échantillon du 05/09/2012 16h, entrée du décanteur primaire... 23	
Figure 15:	Cinétique de dégradation, échantillon du 27/08/2012 16h45, entrée du décanteur primaire23	
Figure 16:	Cinétique de dégradation, échantillon du 12/09/2012 11h, sortie du décanteur pilote .....	25
Figure 17:	Cinétique de dégradation, échantillon du 13/09/2012 9h30, sortie du décanteur primaire.. 25	

## *Liste des tableaux*

Tableau 1:	Valeurs du fractionnement de la DCO d'une eau résiduaire urbaine (Porras, 2003).....	10
Tableau 2:	Fractions biodégradables S <sub>s</sub> et X <sub>r</sub> de l'entrée du décanteur primaire.....	24
Tableau 3:	Fractions biodégradables S <sub>s</sub> et X <sub>r</sub> de la sortie du pilote et du décanteur primaire.....	26
Tableau 4:	Résultats DBO sans inhibiteur.....	27
Tableau 5:	Résultats DBO avec inhibiteur .....	27
Tableau 6:	Fractionnement ASM1 .....	28

## *Notations*

ASM	Activated Sludge Model
ADM	Anaerobic Digester Model
$C_{O_2}$	Concentration en oxygène dissous ( $mgO_2/L$ )
$C_{O_2}^*$	Concentration en oxygène dissous à la saturation ( $mgO_2/L$ )
$d$	Taux de dilution des boues
DCO	Demande Chimique en Oxygène ( $mgO_2/L$ )
DBO	Demande Biologique en Oxygène ( $mgO_2/L$ )
DBO <sub>5</sub>	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours ( $mgO_2/L$ )
$k_{l.aO_2}$	Coefficient de transfert d'oxygène dans le milieu ( $h^{-1}$ )
MeS	Matières en Suspension ( $mg/L$ )
MVeS	Matière Volatiles en Suspension ( $mg/L$ )
$r_{O_2}$	Vitesse de consommation d'oxygène ( $mgO_2/L.h$ )
$S_I$	Concentration en DCO inerte soluble ( $mgDCO/L$ )
$S_0$	Concentration initiale en DCO de l'eau usée ( $mgDCO/L$ )
$S_s$	Concentration en DCO facilement biodégradable ( $mgDCO/L$ )
$X_I$	Concentration en DCO inerte particulaire ( $mgDCO/L$ )
$X_0$	Concentration initiale de la biomasse ( $gMVeS/L$ )
$X_r$	Concentration en DCO rapidement hydrolysable ( $mgDCO/L$ )
$X_s$	Concentration en DCO lentement biodégradable ( $mgDCO/L$ )
$Y_H$	Rendement de conversion hétérotrophe en aérobie ( $g\ cell\ DCO/gDCO$ )

---

## Présentation de l'Université Laval et du groupe de recherche

---

Fondée en 1852, l'Université Laval de Québec fut la première université francophone à voir le jour en Amérique. Son large campus et la diversité des programmes d'études qu'elle propose lui permettent d'accueillir une riche communauté d'étudiants et de professeurs (plus 44 000 étudiants dont 4000 d'origine étrangère et plus de 2500 professeurs).

L'Université Laval est aussi un site de recherche unique puisqu'elle se situe au 7<sup>ème</sup> rang des grandes universités de recherche au Canada. Elle possède 79 Chaires de recherche du Canada, 37 centres de recherche, 77 groupes de recherche, 8 instituts ainsi que 56 chaires de recherche et de création en partenariat avec le privé et différents organismes subventionnaires.

Mon stage se déroule au sein du groupe de recherche modelEAU qui a été créé en 2006 par le professeur Peter VANROLLEGHEM grâce à la Chaire de recherche du Canada qui lui a été attribuée. modelEAU englobe plusieurs projets de recherche dont primEAU dans lequel j'ai réalisé mon stage. Chaque projet attire à l'amélioration de la qualité des eaux que ce soit dans les rivières urbaines, les bassins de rétention, les réseaux d'égouts ou dans les stations de traitement des eaux usées. Le dénominateur commun est la modélisation c'est-à-dire le développement de nouveaux modèles et l'optimisation des systèmes d'eau sur la base des modèles établis.

Le projet primEAU est géré par Peter VANROLLEGHEM et constitue le sujet du doctorat de Giulia BACHIS. Il vise à améliorer les connaissances sur la décantation primaire et à créer un modèle qui permettra d'optimiser et de mieux concevoir les procédés de décantation.

Aujourd'hui, peu de modèles concernant la décantation primaire existent. Pourtant, le décanteur primaire est un composant fondamental des usines de traitement des eaux usées puisque leur capacité d'enlèvement des particules agit sur les performances des unités de traitement situées en aval. Optimiser la décantation primaire permettrait donc d'améliorer l'intégralité de la filière de traitement. Le but est d'augmenter, par ajouts de produits chimiques, la quantité de matière organique envoyée au digesteur anaérobique pour la production de biogaz.

Un important travail se situe en amont de la modélisation afin de collecter et d'évaluer la qualité des données. Ainsi, le projet est séparé en plusieurs parties : l'une concernant l'étude hydraulique et les bilans de matière du décanteur, une seconde traitant de la distribution des vitesses de chute et de la taille des particules et enfin les deux dernières relatives aux fractionnements ASM (Activated Sludge Model) et ADM (Anaerobic Digestion Model). En effet, le modèle développé s'intégrera aux modèles standards déjà existants de type ASM et ADM.

Ce projet est financé par John Meunier Inc. qui a fourni une installation pilote relié à la station d'épuration Est de Québec. De plus, une subvention auprès du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) inclut une étude sur les micropolluants à ce projet. Pour cela, une collaboration avec Sébastien Sauvé, professeur en Chimie Analytique Environnementale à l'Université de Montréal, a été mise en place.

---

## Le traitement des eaux à Québec

---

Jusque dans les années 90, les eaux urbaines de la ville de Québec étaient rejetées sans traitement à la rivière Saint-Charles et au fleuve Saint-Laurent. C'est en 1992 que la ville s'est lancée dans un programme d'assainissement afin de répondre aux exigences environnementales et d'améliorer la qualité du milieu récepteur largement compromise par les rejets. Aujourd'hui, la ville de Québec dispose de deux stations d'épuration fonctionnelles : la station Est (qui réalise 60 % du travail) et la station Ouest. Mais divers problèmes que la ville doit solutionner subsistent encore.

Avant 1965 un réseau unitaire permettait de récupérer les eaux sanitaires et les eaux pluviales dans une même canalisation. Les stations d'épuration n'ont pas été conçues pour traiter un débit important : par temps de pluie, cette canalisation unique peut occasionner des débordements c'est-à-dire des rejets directs aux milieux récepteurs. Aujourd'hui, la ville de Québec ne construit plus de réseaux unitaires mais développe bien de nouveaux réseaux dit séparatifs pour stopper ces incidents de débordements et de rejets non traités.

Depuis 2002, 14 réservoirs de rétention ont été ajoutés au réseau d'intercepteur. D'une capacité de 170 000 m<sup>3</sup>, ils visent à limiter les rejets dans le fleuve en cas de débordement. Une fois la pluie passée, l'eau stockée dans les bassins de rétention est renvoyée aux stations de traitement.

Au début du stage, nous avons eu l'occasion de visiter la station Est. A Québec, les stations de traitement sont des enceintes fermées qui possèdent les mêmes équipements. Le traitement s'effectue en cinq étapes. Une première étape de **dégrillage (1)** intercepte les matières solides grossières (500 tonnes humide par an) qui seront acheminés à l'incinérateur de la ville. Il s'en suit un **dessablage, déshuilage et dégraissage (2)** des eaux usées. Les particules de sable qui tombent au fond du bassin sont éliminées avec un racleur. Ce sont environ 1500 tonnes de sable qui sont annuellement dirigées vers un centre d'enfouissement. Pour leur part, les composés de faible densité (huiles, graisses et écumes) sont amenés à la surface par injection d'air, enlevés par un racleur de surface et conduit à l'incinérateur (800 tonnes/an). Pour ces deux premières étapes, la station Est a une capacité de 30 000 m<sup>3</sup>/h c'est-à-dire près du double de la capacité de traitement qui suit. Lors d'épisode de fortes pluies, l'excédant sera évacué vers le diffuseur dans le Saint-Laurent après avoir subi un prétraitement.

La **décantation primaire (3)** constitue la troisième étape. L'eau circule lentement parmi des plaques lamellaires qui retiennent entre 60 et 70 % des matières en suspension. L'eau est ensuite relevée par des vis d'Archimède et traverse les biofiltres par gravité. La **bio-filtration (4)** permet d'ôter des matières solides et une partie de la pollution organique dissoute. Un lavage fréquent à contre courant est nécessaire pour extraire les matières solides qui produisent les boues secondaires. La dernière étape est celle de la **désinfection par ultra-violets (5)** qui détruit 99.5 % des bactéries coliformes.

Les boues primaires et secondaires sont conduites aux épaisseurs situés à la station Est où elles sont concentrées de 1 % à 5 % puis envoyées à la station de traitement de l'incinérateur.

Les stations de traitement des eaux étant entièrement couvertes, un système de traitement de l'air et des gaz est nécessaire. En effet, des contacteurs éliminent 99 % des mauvaises odeurs.

Finalement, le temps de rétention moyen de la station est faible puisqu'il est de 45 min avec une élimination globale de 90 % des MeS et 85 % de la DBO.

---

## Introduction générale

---

Ces dernières décennies, les besoins en eau des populations se sont intensifiés avec l'industrie, l'agriculture et la croissance démographique. D'autre part, l'activité humaine a modifié la nature des rejets puisque les effluents sont moins facilement biodégradables qu'auparavant et qu'ils contiennent plus de micropolluants dus à l'utilisation croissante de produits chimiques (médicaments, produits ménagers, cosmétiques, etc.).

Aujourd'hui, la gestion de l'eau devient un enjeu majeur pour limiter l'impact de ces rejets polluants sur les milieux récepteurs et les écosystèmes. Les exigences environnementales en matière de traitement des eaux usées se font de plus en plus sévères et il convient d'optimiser les procédés de traitement déjà existants.

Dans la ville de Québec, deux stations d'épuration traitent les eaux résiduaires urbaines depuis 1992. À l'Université Laval de Québec, le groupe de recherche *modelEAU* cherche à optimiser les systèmes d'eau et à améliorer la qualité des eaux en créant de nouveaux modèles. Dans cette logique, le projet *primEAU* vise à modéliser le fonctionnement d'un décanteur primaire. Le développement d'un tel modèle s'appuie sur un grand nombre de variables relatives à l'hydraulique, à la taille des particules, à la biodégradabilité, etc. du fluide qui y circule.

Le modèle sera relié au modèle à boue activée ASM1 développé par un groupe de travail de l'IAWPRC (International Association on Water Pollution Research and Control), maintenant l'IWA (International Water Association) qui simule la dynamique et les mécanismes de dégradation de la matière organique. L'ASM1 propose le fractionnement de la Demande Chimique en Oxygène en une DCO biodégradable (rapidement et lentement biodégradables) et une DCO non-biodégradable (inertes soluble et particulaire).

Pendant mon stage j'ai travaillé sur la respirométrie fermée séquencée qui est une méthode biologique permettant d'étudier la cinétique de dégradation des matières organiques présentes dans une eau usée. Le stage a donc consisté à mener des expériences respirométriques, à améliorer le protocole opératoire et à adapter la méthode d'interprétation des résultats. Combinée à des expériences de DBO (Demande Biologiques en Oxygène) et de mesures de la DCO soluble, la respirométrie nous permet d'estimer les différentes fractions de la matière organique proposées dans le modèle ASM1.

Ce rapport contient la description de la méthode qui a été développée, le matériel utilisé ainsi que les résultats, les conclusions et les limites d'une telle analyse.

---

# 1. Bibliographie et objectifs du stage

---

## 1.1. Principe du fractionnement de la Demande Chimique en Oxygène

---

### 1.1.1. Définition du fractionnement

Depuis quelques années, le groupe de travail de l'International Water Association a développé des modèles mathématiques afin d'optimiser les procédés de traitement des eaux usées. Aujourd'hui, ils sont communément utilisés dans les programmes de modélisation et simulation. Il a notamment été mis en place des modèles pour décrire la dégradation de la matière organique dans les procédés à boues activées. Divers modèles existent (ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3) qui intègrent l'enlèvement du carbone et certains l'enlèvement de l'azote par nitrification et dénitrification ou du phosphore par voie biologique.

Dans l'ASM1, le fractionnement de la DCO totale se base sur des critères de solubilité, biodégradabilité et vitesse de dégradation.

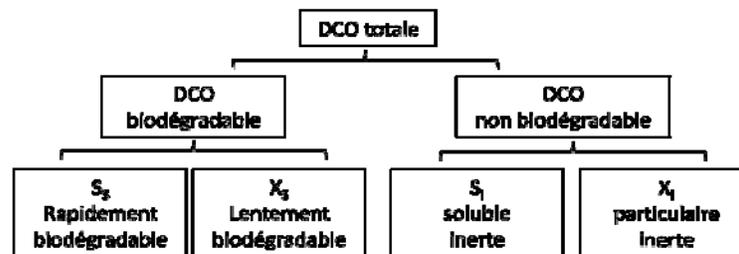


Figure 1: Fractionnement de la DCO selon l'ASM1

En effet, la matière organique se décompose entre composants solubles (S) ou particuliers (X). Ensuite, la DCO se sous-divise entre la matière organique biodégradable et la matière non-biodégradable. Plus précisément :

- La matière rapidement biodégradable ( $S_s$ ) est supposé soluble. On assume que ce compartiment est composé de molécules relativement simples directement assimilables par les organismes hétérotrophes et qu'elles participent au développement de la biomasse.
- Au contraire, la matière lentement biodégradable ( $X_s$ ) correspond à des molécules plus complexes, de taille plus grande qui nécessitent d'être hydrolysées par des enzymes avant d'être digérées par les microorganismes. On fait l'hypothèse simplificatrice que ce sont des matières particulières bien qu'en réalité, une partie de cette matière lentement biodégradable peut être soluble.
- La matière non-biodégradable est inerte. Quelle soit soluble ( $S_i$ ) ou particulaire ( $X_i$ ), elle n'est pas transformée lors de son passage dans le système à boues activées.

Pour ce qui est de la biomasse hétérotrophe et autotrophe, nous considérons dans notre étude que leur concentration dans les eaux usées à caractériser est faible et que par conséquent, ces fractions peuvent être négligées dans la compartimentation de la DCO totale.

La caractérisation des eaux usées peut être réalisée par des méthodes physico-chimiques ou des méthodes biologiques. Les méthodes physico-chimiques se basent essentiellement sur des critères

de taille de particules alors que les méthodes biologiques visent à étudier les cinétiques de dégradation de la matière biodégradable. Chaque approche présente ses points forts et ses points faibles : la caractérisation basée seulement soit sur les méthodes physico-chimiques soit sur les méthodes biologiques, est insuffisante pour obtenir une distribution cohérente de la matière organique dans les différents compartiments de l'ASM1. La combinaison de ces deux types de méthode est plus adéquate (Petersen *et al.*, 2001).

Dans la littérature, certains auteurs ont estimé les fractions de la DCO pour un effluent domestique comme suit :

Auteurs	S <sub>i</sub> (%)	S <sub>s</sub> (%)	X <sub>s</sub> (%)	X <sub>i</sub> (%)	X <sub>bh</sub> (%)
Roeleveld, 2002	8	11	47	34	-
Stricker, 2000	10	25	55	10	-
Spérandio, 1998	10	25	45	10	10
Kappeler, 1992 (22°C)	20	11	53	9	7
IAWQ	10	25	45	15	-

Tableau 1: Valeurs du fractionnement de la DCO d'une eau résiduaire urbaine (Porras, 2003)

### 1.1.2. Caractérisation des eaux usées

L'objectif de mon stage a donc été de développer la méthode d'estimation des différents compartiments de l'ASM1 au sein du projet primEAU pour caractériser l'entrée et la sortie du décanteur primaire. La méthode adoptée se base essentiellement sur une analyse respirométrique ainsi que sur la mesure de DCO totale, de la DCO soluble et de la DBO ultime carbonée.

$$DCO_{totale} = S_S + S_I + X_S + X_I$$

D'abord, la respirométrie nous permet d'estimer la fraction rapidement biodégradable S<sub>s</sub>.

Ensuite, la DCO soluble est obtenue par filtration de l'échantillon à caractériser. Une taille de pore de 1,5 µm pour les filtres a été choisie par l'équipe de recherche afin d'évaluer le rapport DCO/MeS et faire en sorte que les deux valeurs soient comparables, étant donné que les MeS sont mesurés avec des filtres de 1,5 µm. Toutefois, il convient de rappeler ici qu'une partie de la DCO soluble peut être lentement biodégradable et qu'une partie des particules de taille inférieure à 1,5 µm peut aussi être particulaire. La taille de filtre la plus typiquement utilisée pour séparer la phase soluble de la phase particulaire est de 0,45 µm (Petersen *et al.*, 2001). D'autres études ont assumé les particules plus petites que 1,0 µm comme étant la vraie fraction soluble. Par commodité, il a été décidé d'utiliser des filtres de 1,5 µm.

Suivant les considérations antérieures, il se retrouve donc dans le filtrat les fractions solubles biodégradable et inerte. Par différence on évalue S<sub>I</sub>.

$$DCO_{soluble} = S_S + S_I$$

En définissant la DBO ultime carbonée comme la somme des fractions biodégradables, on peut extraire la fraction X<sub>s</sub>.

$$DBO_{ultime\ carbonée} = S_S + X_S$$

Finalement, la fraction inerte particulaire représente la fraction restante de la DCO totale et est déduite par bilan.

## 1.2. La respirométrie fermée séquentielle

La respirométrie est une méthode biologique qui permet d'apprécier la biodégradabilité de la matière organique et d'estimer la fraction rapidement biodégradable  $S_s$ . Elle vise à mesurer et interpréter la variation au cours du temps du taux de consommation d'oxygène d'un inoculum composé de bactéries hétérotrophes en présence d'un substrat.

### 1.2.1. Généralités

Il existe différents principes respirométriques. Celui détaillé ici est basé sur la respirométrie fermée séquentielle qui consiste à aérer un réacteur fermé de manière discontinue et à suivre la vitesse de consommation de l'oxygène  $r_{O_2}$  lors des phases d'arrêt de la recirculation.

Sur le réacteur aéré, le bilan de matière de l'oxygène est le suivant :

$$V \cdot \frac{dC_{O_2}}{dt} = k_l \cdot a_{O_2} \cdot V \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) - r_{O_2} \cdot V$$

Le terme à gauche de l'égalité traduit la variation au cours du temps de la concentration d'oxygène dans le réacteur. Le premier terme à droite de l'égalité quant à lui exprime l'oxygène transféré dans le milieu. Finalement, le dernier terme traduit la vitesse de consommation de l'oxygène  $r_{O_2}$  par les micro-organismes. La mesure de  $r_{O_2}$  dans ce réacteur impliquerait de connaître la valeur du coefficient de transfert d'oxygène  $k_l \cdot a_{O_2}$  à chaque instant, ce qui est difficile.

Le fait de travailler en aération séquentielle permet de s'affranchir de ce problème. Pendant les phases d'arrêt de l'aération, le flux d'oxygène transféré à l'interface liquide/air est nul et la variation de la concentration d'oxygène résulte seulement de la consommation d'oxygène par les micro-organismes. De ce fait, lorsque ce réacteur n'est pas alimenté, le taux de consommation d'oxygène dans celui-ci s'exprime de la façon suivante :

$$r_{O_2} = - \frac{dC_{O_2}}{dt}$$

La concentration en oxygène diminue et  $r_{O_2}$  est estimé par une simple mesure de pente.

### 1.2.2. Influence des conditions initiales

Dans de nombreuses publications traitant des analyses de biodégradabilité par respirométrie, on retrouve l'importance du ratio  $S_0/X_0$  (par exemple, Spanjers et Vanrolleghem, 1995). Il se définit comme le rapport initial entre le substrat et la biomasse et s'exprime en  $gDCO/gMVeS$ .

$$\frac{S_0}{X_0} = \frac{DCO_{eau usée} * V_{eau usée}}{MVeS_{boue} * V_{boue}}$$

Sa valeur influe sur la réponse respirométrique (hauteur et clarté du pic de consommation d'oxygène) ainsi que sur l'interprétation des données. Il n'existe pas de ratio optimum universel puisqu'il dépend de la combinaison de l'eau usée à caractériser et des boues activées utilisées.

Le rapport  $S_0/X_0$  doit être suffisamment grand pour que  $r_{O_2}$  soit mesurable mais suffisamment petit pour éviter une croissance bactérienne importante. On peut faire varier  $S_0/X_0$  en jouant sur la concentration des boues et sur le taux de dilution  $d$  des boues durant l'ajout d'eau usée.

$$d = \frac{V_{eau\ usée}}{V_{boue} + V_{eau\ usée}}$$

Dans notre cas, divers rapport So/Xo ont été testés et il semble qu'un rapport de 0,2 gDCO/gMVeS soit approprié à nos tests.

### 1.3. Les mécanismes de dégradation de la matière organique

Pour mener l'analyse de respirométrie, on utilise une boue activée. Les bactéries hétérotrophes présentes dans l'inoculum utilisent la matière organique du substrat comme source d'énergie et de carbone. Les cinétiques de dégradation sont rapportées à la biomasse active qui diminue lorsque l'âge des boues augmente. Néanmoins, il faut distinguer la respiration exogène qui se produit en présence d'un substrat et la respiration endogène qui peut être considérée comme la consommation d'oxygène en l'absence d'un substrat rapidement biodégradable. La consommation d'oxygène en respiration endogène est associée à des processus d'oxydation des réserves intracellulaires, à des phénomènes de décès et de lyse cellulaire.

#### 1.3.1. La croissance cellulaire

En respiration exogène, la transformation de la matière organique rapidement et lentement biodégradable par la biomasse participe à leur croissance cellulaire. La figure suivante illustre la conversion de la matière organique lors de la croissance aérobie.

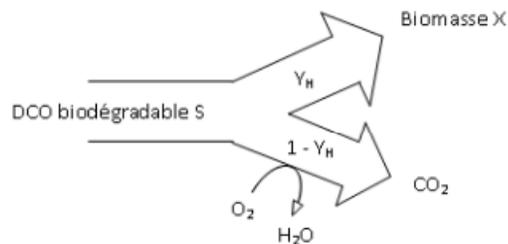


Figure 2 : Conversion de la matière organique lors de la croissance aérobie

$Y_H$  se définit comme le rendement de conversion hétérotrophe en aérobie. Il indique la fraction de DCO qui est converti en masse cellulaire. Le reste de la DCO fournit l'énergie nécessaire à conduire les réactions de synthèse pendant lesquelles de l'oxygène est consommé. En connaissant  $Y_H$  et en suivant la consommation d'oxygène des bactéries hétérotrophes, la respirométrie nous permet de quantifier la DCO biodégradable contenue dans notre échantillon. Généralement, le rendement de conversion hétérotrophe pour les eaux résiduaires est compris entre 0,6 et 0,7 gDCO/gDCO. La valeur choisie est de 0,67 gDCO/gDCO.

Le test respirométrique doit être organisé de manière à distinguer les différents taux de consommation d'oxygène  $rO_2$ . C'est l'enjeu majeur de la caractérisation des eaux usées par respirométrie dans le contexte de l'ASM1. La transition entre la respiration exogène et la respiration endogène est graduelle et donc la distinction entre les deux phases est délicate.

### 1.3.2. L'hydrolyse

Les expériences de respirométrie que nous avons menées durent entre 10 et 20 heures. Ces tests sont trop courts pour pouvoir déterminer la dégradation de la matière lentement biodégradable  $X_s$ , mais aussi trop long pour ne déterminer que la fraction rapidement biodégradable  $S_s$ . Rappelons que la matière lentement biodégradable est supposée particulaire et donc susceptibles d'être hydrolysée. Les réactions d'hydrolyse scindent les molécules de taille importante (supposées particulaires et lentement biodégradables) en molécules simples assimilables par les microorganismes.

Par respirométrie on observe que pour une même concentration de matière biodégradable, la cinétique de dégradation est fonction de la nature du substrat. En effet, la dégradation d'un substrat synthétique tel que l'acétate de sodium est plus rapide que la dégradation d'une eau résiduaire, puisque dans ce dernier cas il y a une fraction de matière organique lentement biodégradable. Dans cette étude une division de la DCO lentement biodégradable en deux catégories est utilisée : la matière rapidement hydrolysable  $X_r$  et lentement hydrolysable (Sollfrank et Gujer, 1991). Nous avons considéré que sur la durée de l'expérience de respirométrie sont transformées les fractions rapidement biodégradables  $S_s$  et rapidement hydrolysables  $X_r$ .

La matière lentement biodégradable est d'abord adsorbée puis hydrolysée et enfin assimilée par les microorganismes. Dans les boues activées, les matières hydrolysables sont rapidement totalement adsorbées du fait de l'excès d'enzymes extra-cellulaires. De plus, il ressort de la littérature que le mécanisme d'hydrolyse a une cinétique plus faible que l'adsorption et l'assimilation et constitue donc l'étape limitante du processus de dégradation (Spérandio, 1998).

L'hydrolyse peut être considérée comme une réaction d'ordre un par rapport au substrat. L'excès de microorganismes dans le réacteur rend la cinétique indépendante de la concentration en biomasse.

$$\frac{dX_s}{dt} = -k_H \cdot X_s$$

Dans la bibliographie, les valeurs expérimentales des constantes d'hydrolyse sont extrêmement variables ce qui confirme l'existence de deux catégories de substances (rapidement et lentement) hydrolysables (Spérandio, 1998).

Ce que nous suivons par respirométrie est la vitesse de consommation d'oxygène  $rO_2$  qui est proportionnel au taux de consommation de substrat  $S_s$ , comme nous l'avons dit précédemment. Quand une molécule de  $X_s$  est hydrolysée, une molécule  $S_s$  est produite et oxydée immédiatement générant une consommation d'oxygène. Etant donné que la cinétique d'hydrolyse est lente par rapport à l'assimilation, il n'y a pas d'accumulation de  $S_s$  dans le réacteur. Le taux de consommation d'oxygène détermine directement la production de  $S_s$  par hydrolyse. De plus, cette réaction est du premier ordre donc la concentration de  $S_s$  produit par hydrolyse ainsi que la vitesse de consommation d'oxygène  $rO_2$  descendent exponentiellement.

Dans l'échantillon d'eau usée sont initialement présentes des molécules de  $S_s$  et de  $X_s$  qui seront hydrolysées. On considère que les processus de dégradation de ces deux types de molécules sont indépendants et que l'on peut cumuler les consommations d'oxygène qu'ils génèrent.

---

## 2. Matériels et méthodes

---

### 2.1. Le respiromètre

---

#### 2.1.1. Description du respiromètre

Le respiromètre disponible au laboratoire et sur lequel ont été réalisées les expériences est un Bios-R conçu par le laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement de l'INSA Toulouse. Il est composé de cinq éléments : le réacteur de contact, la cellule de mesure, le module de contrôle, l'ordinateur et le cryothermostat.

##### 2.1.1.1. Le réacteur biologique ou réacteur de contact.

Le réacteur biologique cylindrique a une capacité totale de 2,9 L et une capacité utile de 2,4 L. Il est aéré grâce à un tube en acier inox finement percé et agité mécaniquement grâce à un agitateur à hélices constitué de 4 pales (régulateur de vitesse IKA-WERKE RW16 basic) positionné à l'intérieur au 1/3 inférieur du liquide.

##### 2.1.1.2. Le module de mesure du rO<sub>2</sub>

Il est composé de la cellule de mesure et de la pompe de recirculation péristaltique (MASTERFLEX easy-load 7518-00). La cellule de mesure est en verre de forme cylindrique, non aérée et étanche. Elle a une capacité de 410 ml (incluant le volume occupé par la sonde et les tuyaux). L'agitation s'effectue à l'aide d'un agitateur magnétique (HEIDOLPH MR3000).

##### 2.1.1.3. Le module d'acquisition, de régulation et de commande

Il est constitué de l'oxymètre (WTW D.O. probe TriOxmatic® 701), du pH-mètre (électrode combinée SCHOTT N62) et de la chaîne de régulation d'oxygène.

##### 2.1.1.4. L'ordinateur

Relié au respiromètre, il gère les commandes. Équipé du logiciel BIOS-R, il fait l'acquisition et traite les données.

##### 2.1.1.5. Le cryothermostat

Il assure la régulation de la température à 20°C en faisant circuler une eau thermostatée dans la double enveloppe du réacteur aéré et la cellule de mesure.



Figure 3 : Photo du respiromètre BIOS-R

### 2.1.2. Principe de la mesure

Suivant le principe de respirométrie fermée séquentielle, le respiromètre est constitué de deux réacteurs : un réacteur aéré et une cellule de mesure fermée. La cellule de mesure est aérée de manière discontinue grâce à une recirculation entre celle-ci et le réacteur aéré. Les mesures sont réalisées de manière cyclique suivant trois phases :

- Une phase de recirculation qui permet de renouveler le contenu de la cellule de mesure fixée à 1 min.
- Une phase de temporisation pour éviter une répercussion de l'aération précédente sur la mesure de  $rO_2$  fixée à 30 secondes.
- Une phase de mesure pendant laquelle la sonde oxymétrique mesure la diminution de la concentration d'oxygène dans le réacteur anaérobie et permet de calculer la vitesse de consommation d'oxygène  $rO_2$  (mg/L·h). La phase de mesure est contrôlée par trois critères :
  - ✓ Une baisse de la concentration en oxygène supérieure à 10 mg/L,
  - ✓ Une valeur minimale d'oxygène fixée à 0,5 mg/L,
  - ✓ Un temps maximal d'acquisition fixée à 4 min.

La recirculation est déclenchée lorsqu'une de ces conditions est vérifiée.

### 2.1.3. Procédure expérimentale

Dans notre étude, on s'intéresse à la caractérisation de la fraction biodégradable de l'affluent et de l'effluent du décanteur primaire de la station de traitement Est de la ville de Québec. L'eau usée contenant peu de microorganismes, on utilise comme biomasse une boue activée prélevée à la station de Valcartier qui traite aussi des eaux résiduelles urbaines. La biomasse sera la première introduite dans le réacteur puis divers ajouts pourront être réalisés. De manière générale, on réalisera :

1. Un ajout d'ATU 98% (Allylthiourea) qui est un inhibiteur à la nitrification à hauteur de 20 mg/L. L'ATU permet de désactiver les bactéries autotrophes et donc de suivre seulement la consommation d'oxygène des bactéries hétérotrophes qui dégradent le substrat.
2. Deux ajouts d'acétate de sodium à 100 mg/L. Ce dernier est un substrat synthétique, rapidement biodégradable, qui permet de vérifier la bonne activité de la biomasse. Un premier ajout pourra

permettre d'éveiller la biomasse éventuellement endormie puis un second ajout avec lequel on comparera la fraction rapidement biodégradable  $S_s$  pratique au  $S_s$  théorique.

3. Dans un troisième temps, on retirera une partie de la biomasse puis on ajoutera notre substrat à caractériser : l'eau usée. Nous avons travaillé avec des taux de dilution de 0,75 pour un volume initial de boue de 2L c'est-à-dire que nous avons retiré 1,5L de boue activée du le réacteur et que nous avons ajouté 1,5L d'eau usée.

Avant chaque ajout, il faut veiller à être en régime endogène. Cela se traduit graphiquement par un  $rO_2$  constant voire légèrement décroissant dû au décès cellulaire. Au contraire, en présence d'un substrat, les microorganismes sont plus actifs et consomment plus d'oxygène. La vitesse de consommation d'oxygène augmente donc rapidement après un ajout puis décroît jusqu'à épuisement du substrat.

Graphiquement, on va chercher à obtenir le type de réponse respirométrique suivante:

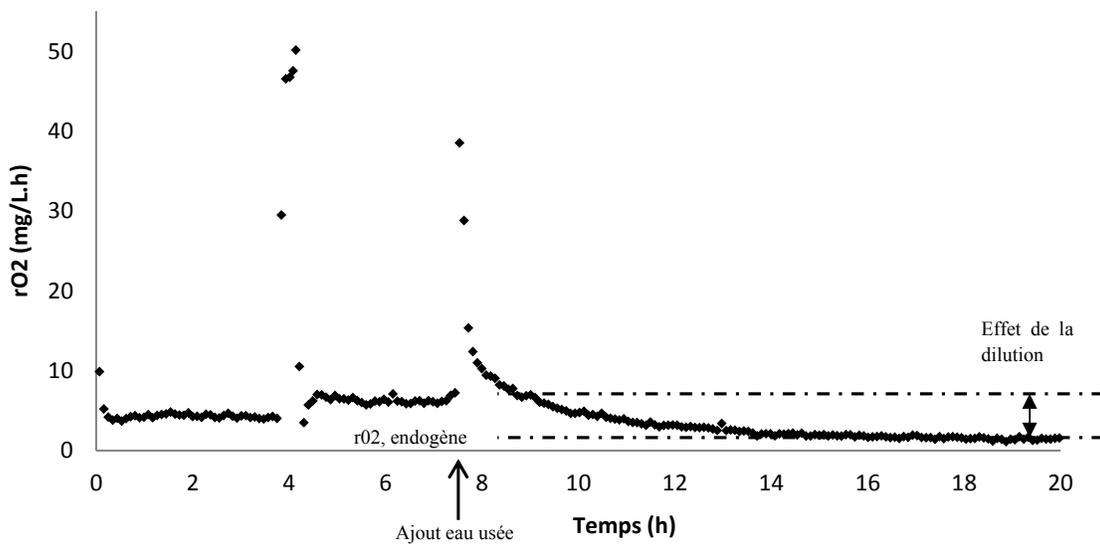


Figure 4 : Exemple de cinétique de consommation d'oxygène

Le premier pic correspond à un ajout de substrat synthétique et le second à un retrait d'une partie de la biomasse et à l'ajout du substrat à caractériser.

Dans l'interprétation des données, afin de déterminer les fractions  $S_s$  et  $X_r$ , il est important d'avoir une réponse respirométrique représentant un pic visible. Pour cela, un rapport  $S_o/X_o$  inférieur à 0,2 gDCO/gDCO semble être adéquat.

#### 2.1.4. Méthode d'interprétation

La vitesse de consommation d'oxygène acquise est la somme de la respiration exogène  $rO_{2,exogène}$  et de la respiration endogène  $rO_{2,endogène}$ . L'oxygène consommé grâce à un ajout de substrat est directement proportionnelle à la fraction biodégradable ( $S_s + X_r$ ) et correspond à l'aire sous la courbe  $rO_{2,exogène}$  qui se définit comme  $rO_2 - rO_{2,endogène}$ . La DCO biodégradable  $S_s + X_r$  de l'effluent peut donc être calculée en prenant en compte le taux de dilution et le rendement de conversion.

$$S_s + X_r = \frac{1}{d(1 - Y_H)} \int_{t_0}^{t_1} r_{02,exogène} \cdot dt$$

Avec  $t_0$  le temps auquel le substrat est ajouté et  $t_1$  le temps où l'activité endogène est de nouveau atteinte.

#### 2.1.4.1. Pour l'acétate de sodium

L'acétate de sodium est un substrat de référence rapidement biodégradable (la fraction  $X_r$  est nulle). La DCO rapidement biodégradable de ce substrat peut-être calculée théoriquement.

- Formule :  $\text{NaCH}_3\text{COO}$
- Masse molaire = 82 g/mol
- Poids  $\gamma_k = 64 \text{ g}_{\text{TOD}}/\text{mol}$
- Facteur de transformation du substrat en g de TOD (demande théorique d'oxygène) :

$$\iota_{\text{TOD}/\text{sub}} = 64 / 82 = 0,78 \text{ gTOD/gsubstrat}$$

Connaissant la concentration d'acétate introduite dans le réacteur, on déduit  $S_s$  théorique en mg/L :

$$S_s \text{ théorique} = \iota_{\text{TOD}/\text{sub}} * \text{concentration}$$

Pour la détermination du  $S_s$  expérimental, on calcule, avec la méthode des trapèzes, l'aire sous la courbe de  $r_{\text{O}_2, \text{exogène}} = r_{\text{O}_2} - r_{\text{O}_2, \text{endogène}}$  après ajout.

$$\text{Aire sous la courbe exogène} = S_s \cdot (1 - Y_H)$$

En fixant la valeur d' $Y_H$ , on en déduit  $S_s$  pratique.

#### 2.1.4.2. Pour l'eau usée

L'eau usée est le substrat à caractériser. L'analyse est plus subtile puisque l'aire sous la courbe inclue la fraction rapidement biodégradable  $S_s$  ainsi que la fraction hydrolysable  $X_r$ . D'abord, on peut évaluer la fraction biodégradable  $S_s + X_r$  en calculant l'aire sous la courbe de  $r_{\text{O}_2, \text{exogène}}$ .

$$S_s + X_r = \frac{\text{Aire exogène}}{d \cdot (1 - Y_H)}$$

Ensuite, la distinction de la fraction rapidement biodégradable et rapidement hydrolysable par respirométrie est peu développée dans la mesure où il est difficile de dissocier la cinétique d'hydrolyse et la respiration endogène. La transition de l'une à l'autre est très progressive.

Il est ici proposé d'ajouter une courbe de tendance exponentielle sur la période où se produit la dégradation de la matière hydrolysable c'est-à-dire le temps compris entre l'épuisement de la fraction rapidement biodégradable et le retour à la respiration endogène. La détermination de cette courbe n'est pas aisée et plutôt subjective ce qui amène à des imprécisions. On choisit ensuite de prolonger l'exponentielle jusqu'au temps d'injection du substrat. L'aire sous la courbe de l'exponentielle sera alors assimilable à la DCO rapidement hydrolysable et la DCO rapidement biodégradable pourra être déduite.

$$\text{Aire}_{S_s} = \text{Aire}_{S_s + X_r} - \text{Aire}_{X_r}$$

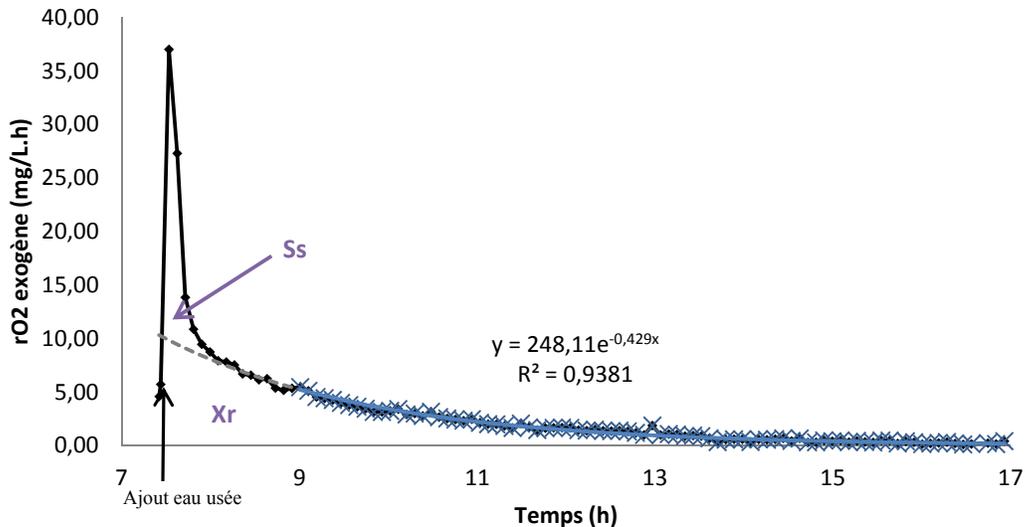


Figure 5 : Illustration graphique des fractions Ss et Xr

## 2.2. Le DBO Trak

### 2.2.1. Le DBO Trak et son logiciel de récupération des données

L'appareil mesurant l'évolution de la demande biologique en oxygène au cours du temps disponible au laboratoire est le DBO Trak. Il permet d'analyser six échantillons à la fois. Sa gamme de mesure s'étend de 0,5 mgO<sub>2</sub>/L à 700 mgO<sub>2</sub>/L. C'est donc une méthode applicable aux eaux résiduaires.

Le DBO Trak mesure une variation de pression. L'échantillon à caractériser est placé dans l'un des six flacons bruns, fermé et connecté par son bouchon aux capteurs de pression de l'appareil. Les bactéries oxydent la matière organique en consommant de l'oxygène. Cette réaction produit du dioxyde de carbone qui est absorbé par l'hydroxyde de lithium placé dans une cupule tenant sur la partie supérieure du flacon. La pression dans les flacons diminue et cette variation est convertie en mgO<sub>2</sub>/L. Pendant la période de mesure, l'échantillon est continuellement agité par un barreau magnétique et la température est gardée constante (20°C) en plaçant l'appareil directement dans un incubateur. Le DBO Trak permet d'enregistrer l'évolution de la DBO jusqu'à 10 jours maximum.

De plus, le logiciel HyperTerminal permet de récupérer l'ensemble de l'acquisition de la DBO au cours du temps.

### 2.2.2. Procédure expérimentale

L'analyse de l'affluent et de l'effluent au décanteur primaire de la station Est de Québec ne nécessite ni de l'ajout d'un tampon nutritif ni d'un ensemencement. Néanmoins, si le but est d'obtenir la DBO carbonée, on pourra inhiber l'activité des bactéries nitrifiantes qui commence à partir de 5-6 jours avec de l'Allylthiourea 98% à 20 mg/L. Sans ajout d'un inhibiteur, la DBO mesurée après 5 jours d'incubation est plus grande que la vraie valeur due à l'oxydation de la matière carbonée.

### 2.2.3. Méthode d'interprétation

Si l'on note la DBO y au temps n, la DBO carbonée suit au cours du temps une courbe exponentielle d'équation :

$$y = DBO_{ultime\ carbonée} (1 - e^{-kt})$$

Dans l'équation précédente  $k$  et  $DBO_{ultime\ carbonée}$  sont inconnues. Pour obtenir la  $DBO_{ultime\ carbonée}$  à partir de la  $DBO_5$  ou  $DBO_{10}$ , il est donc nécessaire de connaître la valeur de la constante cinétique  $k$ . Pour cela, il faut extrapoler les données en utilisant par exemple la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à dessiner une courbe qui doit passer au plus près de tous les points acquis pour une valeur de  $k$  et  $DBO_{ultime\ carbonée}$  donnée. Le système à résoudre est détaillé en Annexe 1.

Pour illustrer ces propos, la figure 6 présente un exemple d'acquisition de la  $DBO_{10}$  par le DBO Trak en présence d'un inhibiteur ainsi que le modèle obtenu par la méthode des moindres carrés. Il est à noter qu'au pic observé 5 jours correspond une augmentation anormale de la température de l'incubateur et aux valeurs nulles, des coupures ponctuelles d'électricité.

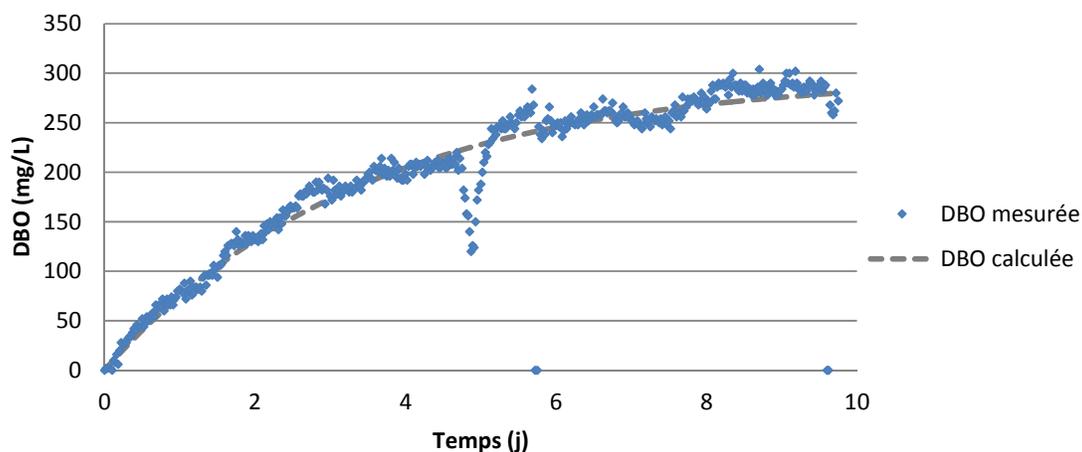


Figure 6 : Illustration graphique de l'acquisition de la DBO et du modèle

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Caractérisation des boues activées

#### 3.1.1. Concentration en MeS des boues activées

L'homogénéité du prélèvement et la santé des boues jouent un rôle primordial qui influencera ensuite les tests de caractérisation. Le fait de travailler avec des microorganismes est délicat puisque nous ne pouvons pas obtenir deux prélèvements identiques et nous ne savons pas dans quelle mesure ils influencent la réponse respirométrique et l'analyse des résultats de biodégradabilité qui en découle.

Il est donc préférable de mesurer les MeS préalablement et de concentrer la biomasse au besoin de manière à avoir une concentration en MeS comprise entre 4.5 et 6.0 g/L. Pour une concentration supérieure à 6 g/L, il y a trop de biomasse et la dégradation est trop rapide.

Dans notre étude, au vu des résultats obtenus par les précédents stagiaires, il a été proposé de concentrer les boues activées issues de la conduite de recirculation du bassin d'aération de la station de Valcartier. Quatre prélèvements de boues ont été nécessaires pour réaliser les expériences de respirométrie qui seront présentées par la suite. Après concentration des échantillons, les MeS et

MeVS ont été mesurées et ont conduit à des résultats différents. Alors que pour certains échantillons il a fallu concentrer deux voire quatre fois les boues pour obtenir une concentration en MeS similaire, la concentration du dernier échantillon n'a même pas été nécessaire. La présence de bactéries filamenteuses dans les premiers échantillons a possiblement pesé dans les MeS et diminué la biomasse active hétérotrophe.

### 3.1.2. Résultats des ajouts d'acétate de sodium

L'ajout d'acétate de sodium permet de vérifier l'activité de la biomasse et la valeur du rendement de conversion hétérotrophe en aérobie avant de procéder à la caractérisation de l'eau usée.

#### 3.1.2.1. Eveiller la biomasse

Sur les premières expériences respirométriques, il a été mis en évidence qu'après l'ajout d'acétate de sodium, la vitesse de consommation d'oxygène  $r_{O_2, \text{ endogène}}$  se stabilisait à une valeur supérieure à avant l'ajout. Cela nous a donc conduits à modifier le protocole opératoire en réalisant deux ajouts d'acétate : le premier pour éveiller la biomasse possiblement endormie et le second pour vérifier l'activité de la biomasse.

#### 3.1.2.2. Phénomène de stockage de DCO par la biomasse

L'amélioration précédente n'a pourtant pas permis de diminuer l'erreur entre les valeurs expérimentale et théorique.

Par exemple, la figure suivante présente la cinétique de consommation d'oxygène suite à un apport de substrat théorique de 83,7 mgDCO/L. En assumant que le  $r_{O_2, \text{ endogène}}$  est atteint à 20,5 h, expérimentalement cela signifie que la biomasse a consommée 62,4 mgDCO/L soit une erreur de 25% par rapport à la théorie. Cependant, si l'on considère que le  $r_{O_2, \text{ endogène}}$  est atteint à 22,7 h, l'erreur n'est plus que de 10%.

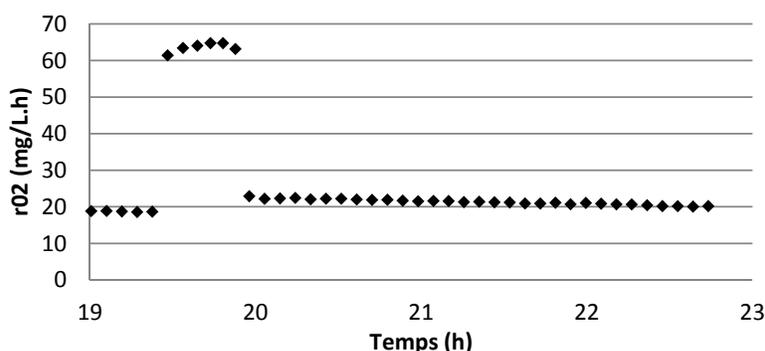


Figure 7: Réponse respirométrique à un ajout d'acétate de sodium

Il semble donc que la biomasse stocke du substrat, soit une partie de la DCO, et le consomme ultérieurement quand le substrat dans le milieu liquide est épuisé. La dégradation de cette matière stockée peut s'apparenter à une hydrolyse et se traduit graphiquement par une diminution graduelle de la vitesse de consommation d'oxygène.

Les phénomènes de stockage rendent difficile la vérification de la valeur  $Y_H$  prise à 0,67 g cellulaire DCO/gDCO. L'estimation de  $r_{O_2, \text{ endogène}}$  étant aussi un peu subjective, nous avons choisi de garder cette valeur pour le rendement de conversion.

Il est donc conseillé d'attendre que le  $r_{O_2}$  soit redevenu stable et équivalent au  $r_{O_2, \text{ endogène}}$  avant ajout avant d'effectuer l'ajout d'eau usée. Dans le cas contraire, l'analyse de la réponse respirométrique

pourrait être erronée puisqu'elle prendra aussi probablement en compte la DCO stockée pendant la dégradation de l'acétate de sodium.

### 3.1.2.3. Conservation des boues

Les boues prélevées à Valcartier peuvent être conservées en chambre froide et utilisées plus ou moins 10 jours. Passé cette date, il semble que les boues soient beaucoup moins stables : le  $rO_{2, \text{endogène}}$  après ajout diminue de manière significative et passe en dessous de la vitesse de consommation avant ajout.

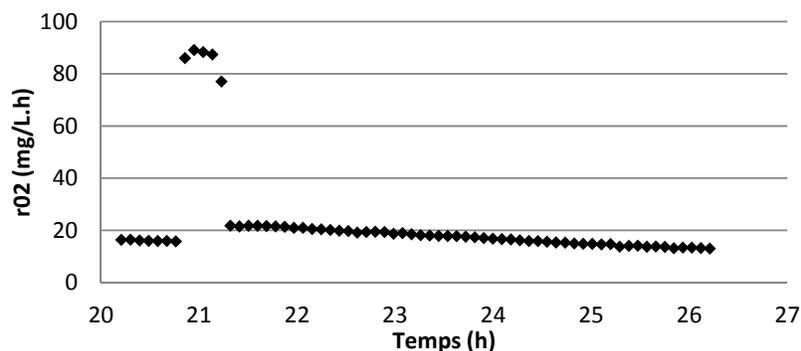


Figure 8 : Réponse respirométrique à un ajout d'acétate de sodium sur une boue vieille de 12j

Dans ce cas-ci, l'apport de substrat théorique est de 78,71 mgDCO/L et en considérant que le  $rO_{2, \text{endogène}}$  soit atteint juste après le pic, la DCO expérimentale est déjà de 89,7 mgDCO/L. On peut avancer l'hypothèse que le rendement de conversion est plus faible et qu'il y a moins de stockage de DCO lorsque les boues vieillissent. Il faudrait réaliser plus de tests pour confirmer cette hypothèse.

## 3.2. Caractérisation de l'entrée du décanteur primaire par respirométrie

Dans ce paragraphe sont présentées les réponses respirométriques obtenues suite à l'ajout d'échantillons prélevés à l'entrée du décanteur primaire de la Station Est de Québec. Les résultats sont ordonnés suivant l'heure d'échantillonnage afin de voir une quelconque évolution de la matière organique au cours du temps.

### 3.2.1. Les réponses respirométriques

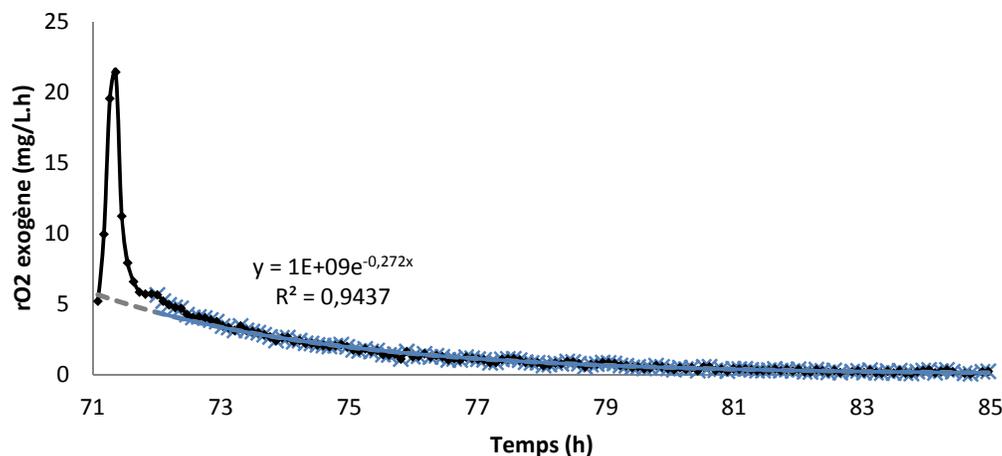


Figure 9: Cinétique de dégradation, échantillon du 26/07/2012 6h30, entrée du décanteur primaire

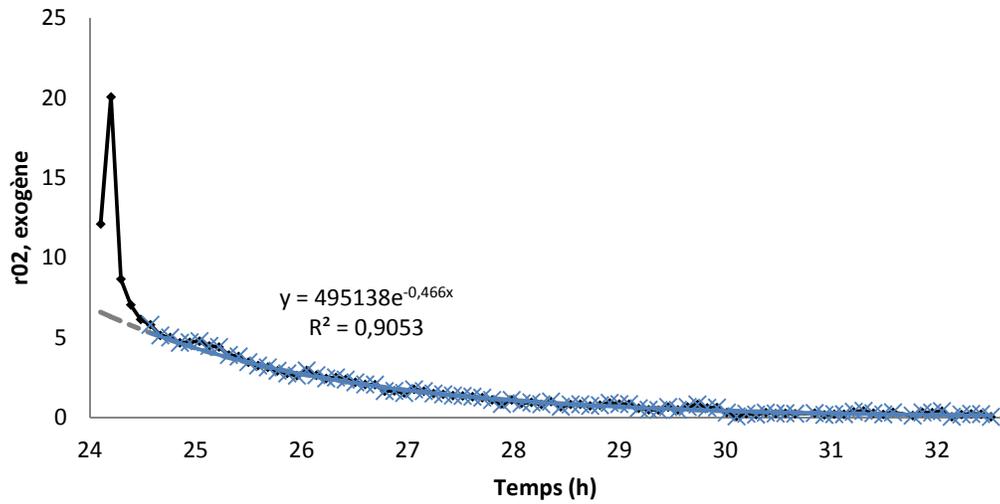


Figure 10: Cinétique de dégradation, échantillon du 16/08/2012 9h45, entrée du décanteur primaire

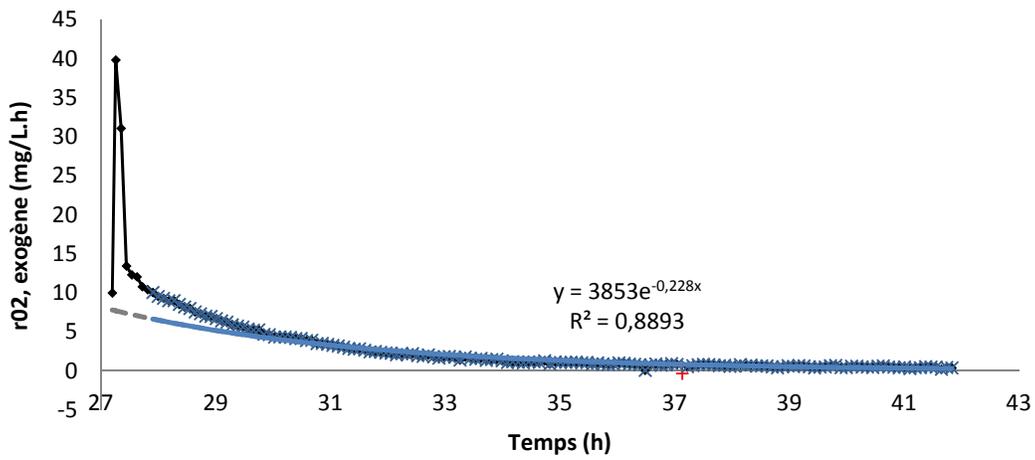


Figure 11: Cinétique de dégradation, échantillon du 30/08/2012 10h30, entrée du décanteur primaire

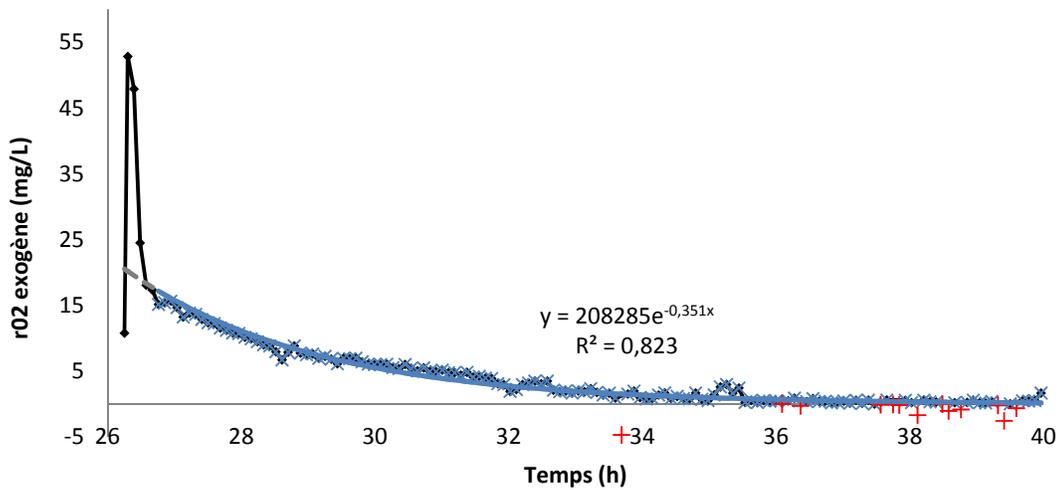


Figure 12: Cinétique de dégradation, échantillon du 07/09/2012 12h, entrée du décanteur primaire

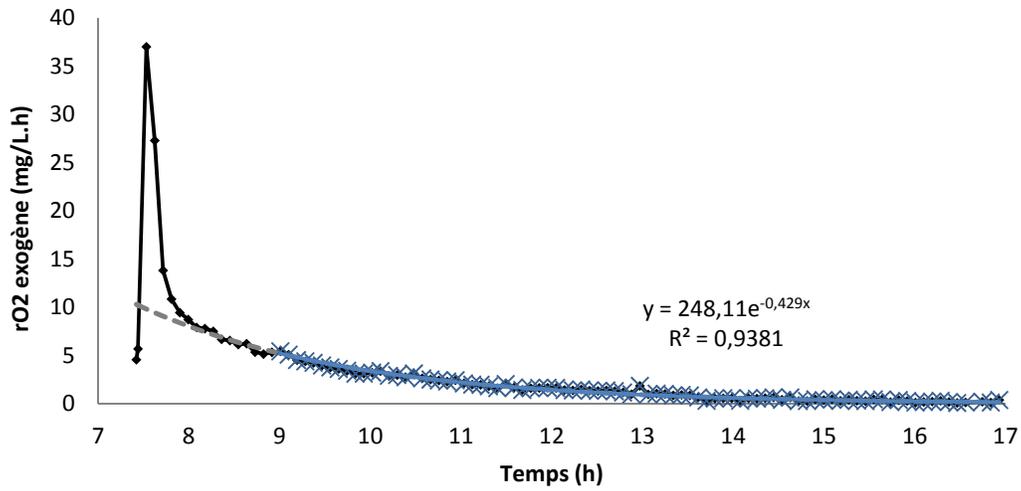


Figure 13: Cinétique de dégradation, échantillon du 31/07/2012 15h45, entrée du décanteur primaire

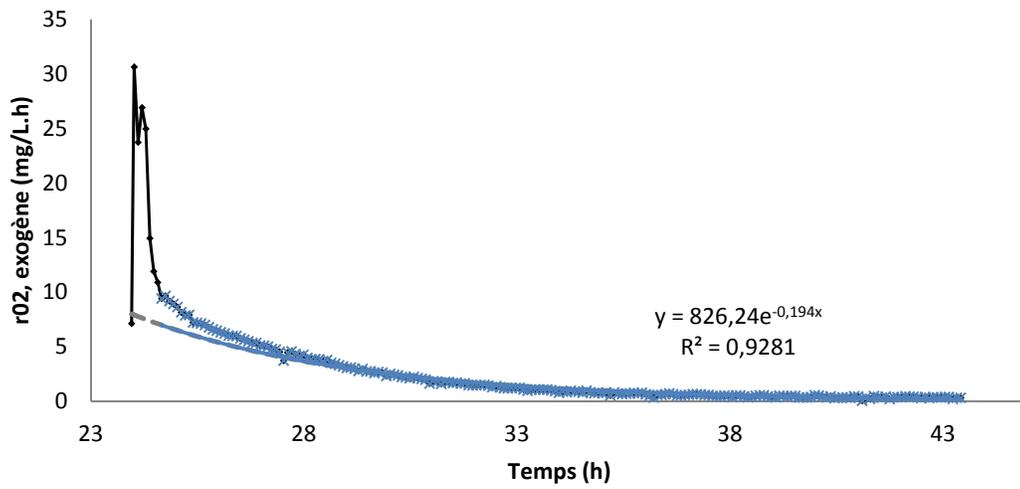


Figure 14: Cinétique de dégradation, échantillon du 05/09/2012 16h, entrée du décanteur primaire

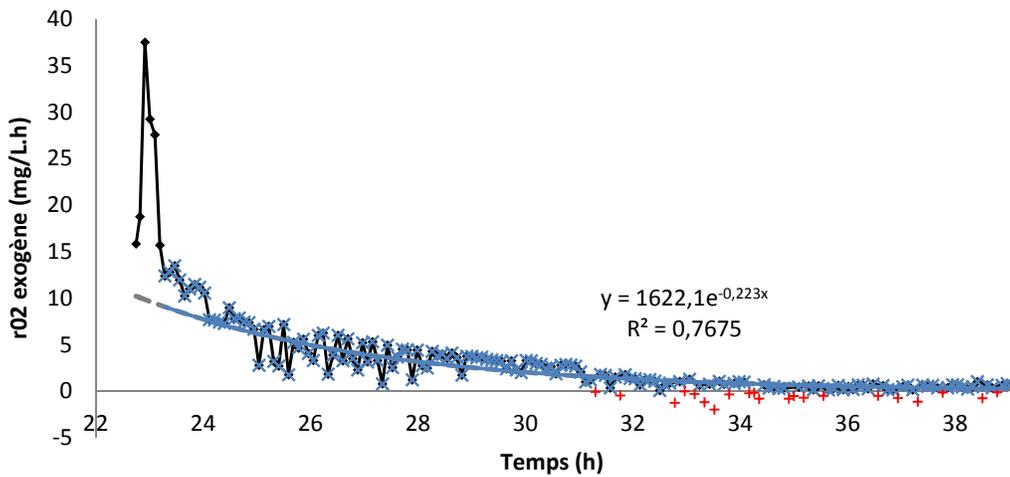


Figure 15: Cinétique de dégradation, échantillon du 27/08/2012 16h45, entrée du décanteur primaire

Les réponses respirométriques à un ajout d'eau usée laissent apparaître deux phases. La première phase se caractérise par une chute brutale de la vitesse de consommation d'oxygène due à l'épuisement de la matière rapidement biodégradable  $S_s$ . La décroissance de l'activité respiratoire dans la seconde phase est quant à elle plus progressive :  $rO_2$  décroît exponentielle traduisant la consommation de la matière rapidement hydrolysable  $X_r$  jusqu'à tendre vers  $rO_{2, \text{endogène}}$ .

Lors des ajouts d'eau résiduaire, le ratio  $So/Xo$  est compris entre 0,06 et 0,25 gDCO/gMeVS et le rapport volumique boues/eau usée est de 1/3. Comme en attestent les graphiques, le  $rO_{2, \text{endogène}}$  après ajout se stabilise à une valeur inférieure à celle avant l'ajout, plus ou moins en accord avec la dilution appliquée. En effet, le taux de dilution permet d'estimer la vitesse de consommation d'oxygène à laquelle se stabilisera la biomasse quand le substrat sera épuisé. Cependant, il apparaît que certaines fois le  $rO_{2, \text{endogène}}$  atteint une valeur inférieure. Cela peut s'expliquer par une mauvaise homogénéité de la boue lorsqu'on en retire une partie. Le  $rO_{2, \text{endogène}}$  est ensuite utilisé pour déduire le  $rO_{2, \text{exogène}}$ . D'ailleurs, l'ajout d'une courbe de tendance sous Excel exige de n'avoir aucune valeur négative pour le  $rO_{2, \text{exogène}}$ . La valeur de  $rO_{2, \text{endogène}}$  est donc prise subjectivement et influencera l'équation de la courbe exponentielle ainsi que les calculs des aires sous la courbe. Ces approximations seront ensuite reportées sur l'estimation des fractions biodégradables  $S_s + X_r$ ,  $X_r$  et  $S_s$ .

De plus, comme il avait été relevé précédemment, il est difficile de distinguer la cinétique d'hydrolyse et la respiration endogène étant donné que le passage de l'une à l'autre est très progressif. Le temps de la dégradation rentre donc aussi en compte dans l'estimation des fractions biodégradables.

Finalement, on observe sur figure 14 un bruit sur les mesures, une oscillation de  $rO_2$ . Ce bruit se retrouve aussi sur d'autres graphiques de manière plus ou moins prononcée. La modification de certains paramètres d'acquisition n'a pas permis de l'éliminer. Une accumulation de biomasse dans la cellule de mesure ou la présence de bulles d'air sous la sonde oxymétrique pourraient expliquer ce problème.

### 3.2.2. Les fractions biodégradables estimées par la respirométrie

Le calcul des aires sous la courbe de  $rO_{2, \text{exogène}}$  et sous la courbe de l'exponentielle nous permet d'estimer respectivement la fraction biodégradable  $S_s + X_r$  et la fraction rapidement hydrolysable  $X_r$ . La fraction rapidement biodégradable  $S_s$  est ensuite déduite.

Le tableau ci-dessous présente les fractions biodégradables, en mgDCO/L et en pourcentage par rapport à la DCO totale, calculées à partir des cinétiques de consommation d'oxygène précédentes.

Lieu	Entrée décanteur primaire						
Prélevée le	26/07/2012	16/08/2012	30/08/2012	07/09/2012	31/07/2012	05/09/2012	27/08/2012
Heure	6h30	9h45	10h30	12h	15h45	16h	16h45
$So/Xo$ (gDCO/gMVeS)	0,24	0,06	0,08	0,06	0,25	0,07	0,07
DCO totale (mg/L)	324	252	401	338	372	369	394
$S_s + X_r$ (mg/L)	102	65	171	258	114	208	229
$S_s + X_r$ (%)	<b>31%</b>	<b>26%</b>	<b>43%</b>	<b>76%</b>	<b>31%</b>	<b>56%</b>	<b>58%</b>
$S_s$ (mg/L)	20	9	38	26	19	45	48
$S_s$ (%)	<b>6%</b>	<b>4%</b>	<b>9%</b>	<b>8%</b>	<b>5%</b>	<b>12%</b>	<b>12%</b>
$X_r$ (mg/L)	82	56	133	232	96	163	181
$X_r$ (%)	<b>25%</b>	<b>22%</b>	<b>33%</b>	<b>69%</b>	<b>26%</b>	<b>44%</b>	<b>46%</b>

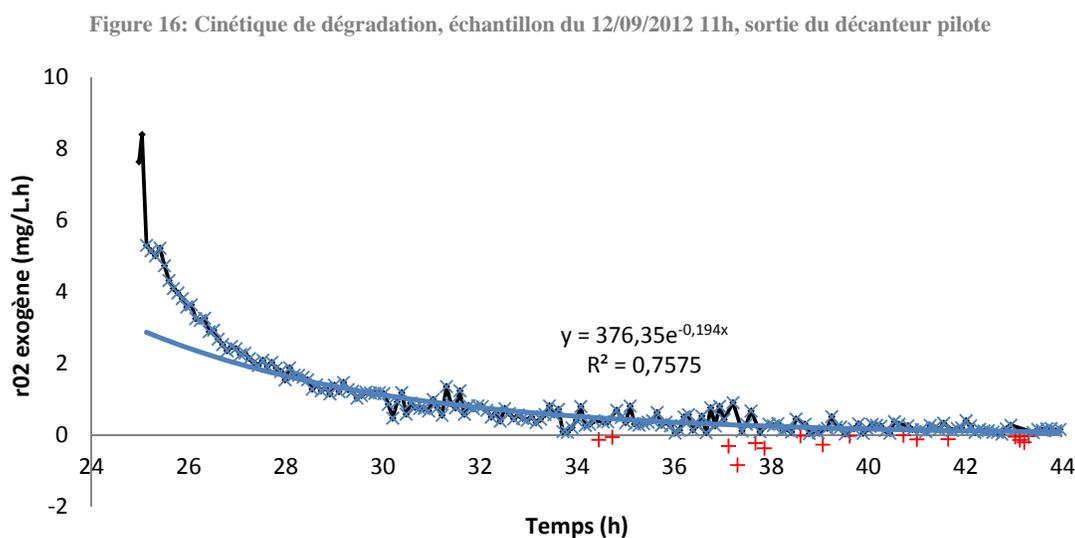
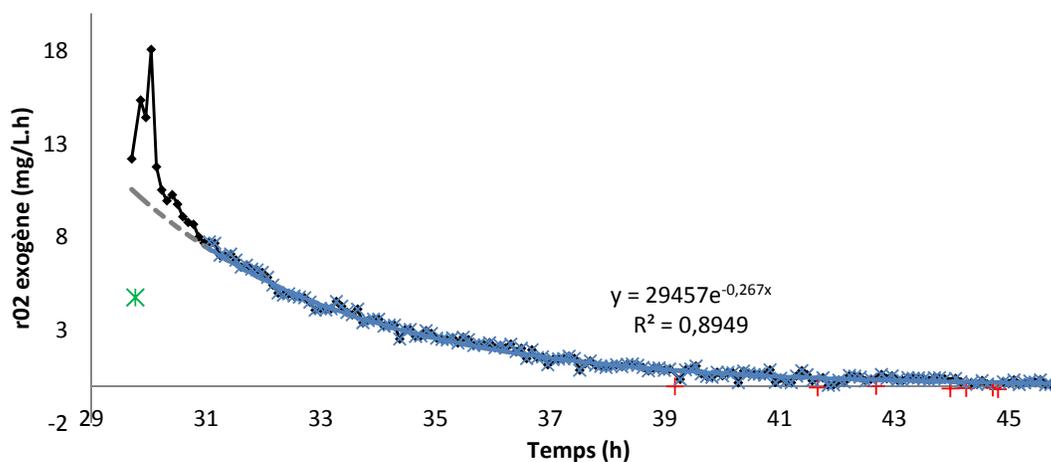
Tableau 2: Fractions biodégradables  $S_s$  et  $X_r$  de l'entrée du décanteur primaire

Une première remarque sur ces résultats concerne la fraction biodégradable qui paraît plus importante l'après-midi. La fraction rapidement biodégradable  $S_s$  représente entre 4 et 12 % de la DCO totale. Pour sa part, la fraction rapidement hydrolysable  $X_r$  est très variable et estimée entre 22 et 69 %. Il est à noter que les fractions les plus faibles sont obtenues pour l'échantillon prélevé le 16/08/2012 à 9h45 qui a une DCO faible égale à 252 mg/L. Cet échantillon correspond à un temps de pluie au cours duquel la demande chimique en oxygène est inférieure à cause de la dilution pour l'eau de pluie.

Dans la bibliographie, les auteurs qui se sont penchés sur la caractérisation des eaux résiduaires estiment que la fraction rapidement biodégradable  $S_s$  représente entre 8 et 25 % de la DCO totale (Porras, 2003). Comparativement, la fraction que nous obtenons est plus faible mais cela peut s'expliquer par des différences dans les techniques de mesures de  $rO_2$ , dans les conditions opératoires ainsi que dans la méthode d'interprétation des réponses respirométriques.

### 3.3. Caractérisation de la sortie du décanteur primaire par respirométrie

#### 3.3.1. Les réponses respirométriques



Les cinétiques de consommation d'oxygène suite à un ajout d'eau usée de sortie du pilote ou du décanteur réel présentent, comme précédemment, deux phases caractéristiques de la dégradation de la matière rapidement biodégradable  $S_s$  et rapidement hydrolysable  $X_r$ .

Pour ces expériences, le ratio  $S_o/X_o$  est respectivement égal à 0,06 et 0,04 gDCO/gMeVS et le rapport volumique est toujours de 1/3 (boues/eau usée). On peut tirer de l'analyse des graphiques les mêmes conclusions qu'auparavant. De plus, on remarque que le pic de consommation d'oxygène pour la sortie du décanteur primaire est peu marqué. Il serait intéressant pour les expériences à venir de tester un rapport volumique boues/eau usée de 1/4 lorsqu'il s'agit d'analyser la sortie du décanteur primaire. La concentration en matière biodégradable étant plus faible, l'ajout d'un volume plus important devrait permettre d'avoir un pic plus visible et de diminuer les erreurs d'analyse.

### 3.3.2. Les fractions biodégradables estimées par la respirométrie

Le tableau ci-dessous présente les fractions biodégradables, en mgDCO/L et en pourcentage par rapport à la DCO totale, de la sortie du pilote et du décanteur primaire réel calculées à partir des cinétiques de consommation d'oxygène précédentes.

Lieu	Sortie pilote	Sortie décanteur primaire
<b>Prélevée le</b>	12/09/2012	13/09/2012
<b>Heure</b>	11h	9h30
<b><math>S_o/X_o</math> (gDCO/gMeVS)</b>	0,06	0,04
<b>DCO totale (mg/L)</b>	300	209
<b><math>S_s + X_r</math> (mg/L)</b>	173	73
<b><math>S_s + X_r</math> (%)</b>	<b>58%</b>	<b>35%</b>
<b><math>S_s</math> (mg/L)</b>	15	13
<b><math>S_s</math> (%)</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>
<b><math>X_r</math> (mg/L)</b>	157	60
<b><math>X_r</math> (%)</b>	<b>52%</b>	<b>29%</b>

Tableau 3: Fractions biodégradables  $S_s$  et  $X_r$  de la sortie du pilote et du décanteur primaire

La sortie du pilote et du décanteur primaire sont supposées être similaires cependant, d'après les résultats présentés ci-dessus, la DCO totale du pilote est plus élevée que ce qu'elle devrait être et est davantage comparable à une entrée du décanteur primaire. En effet, quelques dysfonctionnements du pilote pourraient expliquer ce résultat mais les fractions biodégradables obtenues sont dans la moyenne des analyses précédentes.

Pour ce qui est de la sortie réelle du décanteur primaire, la DCO totale est significativement plus faible (209 mgDCO/L) et nous permet d'obtenir des fractions biodégradables plus faibles ( $S_s + X_r$  égale à 73 mgDCO/L). D'autres tests devraient être menés afin de vérifier leur reproductibilité et peut-être pouvoir distinguer quelle fraction, soluble ou particulaire, est éliminée dans le décanteur primaire. Actuellement, les tests réalisés sont insuffisants pour arriver à une réelle conclusion.

## 3.4. Résultats de la Demande Biologique en Oxygène

Parallèlement aux expériences de respirométrie, des analyses de la DBO ont été lancées sur certains échantillons. Au cours de ces expériences des problèmes ont été rencontrés notamment dus aux incubateurs qui ne se maintenaient pas à la bonne température. Ces inconvénients n'ont pas permis

de réaliser des tests de DBO sur tous les échantillons mais le paragraphe suivant présente les résultats de ce qui était fait.

### 3.4.1. DBO<sub>5</sub> sans inhibiteur à la nitrification

Sur une première série de tests a été mesurée la DBO sur 5 et 10 jours sans ajout d'inhibiteur chimique à la nitrification. La DBO<sub>ultime carbonée</sub> et la constante cinétique k ont été obtenues en appliquant la méthode des moindres carrées. Le premier résultat du 31 juillet correspond à une simple mesure alors que les deux suivants sont des moyennes réalisées sur des triplicatas.

Date échantillonnage	Heure échantillonnage	DCO totale (mg/L)	DBO 5 (mg/L)	DBO ultime (mg/L)	k (j-1)
31/07/2012	15h45	372	234	283	0,35
27/08/2012	16h15	394	265	256	0,83
30/08/2012	10h30	401	258	269	0,59

Tableau 4: Résultats DBO sans inhibiteur

Dans la littérature, la constante cinétique k pour une eau résiduaire urbaine est supposée comprise entre 0,12 et 0,46 j<sup>-1</sup> (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Le premier résultat semble correct alors que la constante de vitesse des deux autres est anormalement plus élevée. Pour l'échantillon du 27 août la DBO<sub>5</sub> est même supérieure à la DBO<sub>ultime</sub>. Cela peut s'expliquer par des approximations sur la mesure de la DBO et sur le modèle appliqué. Globalement, cela signifie que la DBO<sub>5</sub> est équivalente à la DBO<sub>ultime carbonée</sub> et qu'il n'y a plus de matières biodégradables transformées après 5 jours. Ces résultats sont surprenants et caractérisent des eaux résiduaires particulières mais nous avons conservé ces résultats parce que les rapports DCO/DBO<sub>5</sub> sont globalement convenables (entre 1,49 et 1,59).

### 3.4.2. DBO<sub>10</sub> avec inhibiteur à la nitrification

Pour rapprocher d'autant plus l'acquisition du DBO Trak de la valeur de DBO<sub>ultime carbonée</sub> recherchée, les tests suivants ont été réalisés sur 10 jours avec de l'Allylthiourea (20 mg/L) pour inhiber l'activité des bactéries nitrifiantes.

Date échantillonnage	Heure échantillonnage	DCO totale (mg/L)	DBO 5 (mg/L)	DBO ultime (mg/L)	k (j-1)
05/09/2012	16h	369	191	274	0,26
07/09/2012	12h	338	176	281	0,29

Tableau 5: Résultats DBO avec inhibiteur

Les résultats obtenus paraissent très corrects (valeurs de k et rapports DCO/DBO convenables) mais il est possible que l'Allylthiourea crée des interférences durant l'acquisition des données. En effet, les profils sur 10 jours paraissent plus bruités. Selon le guide (Tchobanoglous *et al.*, 2003), un inhibiteur aux réactions de nitrification devrait être utilisé seulement si l'échantillon contient peu de carbone organique. D'après cette même source, l'erreur sur les mesures de DBO pour les effluents non traités pourrait être portée à plus de 20%. Il serait intéressant de vérifier cette information en lançant en parallèle des tests de DBO avec et sans inhibiteur.

### 3.5. Résultats complets du fractionnement ASM1

Le tableau suivant présente les résultats du fractionnement ASM1 suivant le protocole développé au cours de mon stage. Rappelons que  $S_s$  désigne la fraction rapidement biodégradable,  $X_r$  la fraction rapidement hydrolysable qui fait partie de la fraction  $X_s$ , lentement biodégradable puis  $S_i$  la fraction soluble inerte et  $X_i$  la fraction particulaire inerte.

Lieu	Entrée du décanteur primaire									
	30/08/2012		07/09/2012		31/07/2012		05/09/2012		27/08/2012	
Prélevée le	10h30		12h		15h45		16h		16h45	
Heure échantillonnage	401		338		372		369		394	
DCO totale (mg/L)	123		124		78		146		138	
DCO soluble (mg/L)	257	64%	281	83%	283	76%	274	74%	256	65%
DBO ultime (mg/L)	171	43%	258	76%	114	31%	208	56%	229	58%
Ss + Xr (mg/L)	38	9%	26	8%	19	5%	45	12%	48	12%
Ss (mg/L)	133	33%	232	69%	96	26%	163	44%	181	46%
Xr (mg/L)	219	55%	255	75%	264	71%	229	62%	208	53%
Xs (mg/L)	85	21%	98	29%	59	16%	101	27%	90	23%
Si (mg/L)	59	15%	-41	-12%	30	8%	-6	-2%	48	12%
Xi (mg/L)										

Tableau 6: Fractionnement ASM1

Les résultats de la DBO semblent confirmer que l'après-midi les effluents contiennent plus de matières biodégradables avec un possible pic à midi. La fraction  $S_s$  représente ici entre 5 et 12 % de la DCO totale. La modélisation de l'hydrolyse par une exponentielle plutôt que par une droite comme il peut être lu dans la littérature peut expliquer que cette fraction  $S_s$  soit plus petite.

Dans notre étude, la fraction  $X_s$  contribue entre 53 et 75 % à la DCO totale. Comparativement à ce qui se trouve dans la littérature, la fraction de matières lentement biodégradables est plus importante.

Pour ce qui est de la fraction  $S_i$ , elle est égale à la différence entre la DCO<sub>soluble</sub> et la fraction  $S_s$ . Il est important de rappeler que la DCO<sub>soluble</sub> est mesurée après filtration sur des supports de taille de pores de 1,5  $\mu\text{m}$  sauf le premier échantillon du 31/07/2012 dont la filtration était de 0,45  $\mu\text{m}$ . La DCO<sub>soluble</sub> obtenue avec des filtres de 1,5  $\mu\text{m}$  semble significativement plus grande que celle obtenue avec un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$ . L'équipe de recherche a choisi d'utiliser des filtres de 1,5  $\mu\text{m}$  pour faciliter les manipulations mais il apparaît ici qu'elle surestime la fraction soluble inerte. En effet, il est probable qu'une partie de la fraction inerte soluble soit en réalité particulaire ce qui revient à surestimer  $S_i$  et sous-estimer  $X_i$ . Ceci pourrait être une première explication au fait que les bilans ne bouclent pas et que la fraction  $X_i$  soit négative pour les expériences du 05/09/2012 et 07/09/2012. Une deuxième explication serait l'utilisation d'ATU comme suppresseur de nitrification dans les tests de DBO et le dysfonctionnement de l'incubateur. Il est possible que la DBO<sub>ultime</sub> ait été surestimée donc  $X_s$  surévalué et inversement,  $X_i$  sous-évalué.

---

## Conclusion générale

---

L'objectif principal de ce stage était d'améliorer la méthode respirométrique afin de caractériser la fraction biodégradable des eaux usées de la station de traitement Est à Québec. L'analyse des cinétiques de dégradation a aussi conduit à modifier la méthode d'interprétation. De plus, dans le projet prim $EAU$  de modélisation du fonctionnement d'un décanteur primaire, mon travail devait permettre d'évaluer les variables du fractionnement de la DCO suivant le modèle ASM1 qui sont la fraction rapidement biodégradable  $S_s$ , lentement biodégradable  $X_s$ , inerte soluble  $S_i$  et inerte particulaire  $X_i$ . Pour cela, les tests de respirométrie ont été couplés à des mesures de DCO totale, DCO soluble et de DBO. Voici les conclusions qui ont pu être tirées.

Dans le protocole opératoire, les boues activées de Valcartier paraissent convenir pour caractériser les eaux usées de la station de Beauport mais elles ne peuvent être conservées en chambre froide plus de 8 à 10 jours. Un rapport volumique de boues/eau usée de 1/3 pour la caractérisation de l'entrée du décanteur primaire semble approprié alors qu'il serait intéressant de tester un rapport 1/4 pour la sortie. Le protocole ci-dessus a été testé sur des concentrations en MeS dans les boues de 4,3 à 6 g/L et il est opportun de mesurer cette concentration avant de concentrer les boues car elle dépend étroitement de l'échantillonnage et de la santé de la biomasse.

Les réponses respirométriques mettent en évidence une cinétique de consommation rapide d'oxygène qui correspond à la dégradation de la matière rapidement biodégradable  $S_s$  et une cinétique plus lente traduisant la dégradation de la matière rapidement hydrolysable. L'estimation du  $rO_{2, \text{ endogène}}$  atteint après l'ajout du substrat à caractériser est assez subjective et apporte sa part d'approximation dans l'estimation de  $S_s$  et  $X_r$ . Dans la littérature, l'hydrolyse peut être considérée comme une réaction du 1<sup>er</sup> ordre par rapport au substrat. La proposition de modélisation de l'hydrolyse par une courbe exponentielle plutôt que par une droite apparaît donc plus correcte bien qu'en prolongeant la courbe exponentielle jusqu'au temps d'injection nous obtenons des fractions  $S_s$  un peu plus faibles.

En ce qui concerne les tests de DBO, il serait intéressant de lancer en parallèle deux tests de  $DBO_{10}$ , un sur un échantillon contenant un suppresseur de nitrification et l'autre sans afin de voir si l'inhibiteur interfère sur la mesure et les résultats comme le mentionne la littérature. De toute manière, l'obtention de la  $DBO_{\text{ultime carbonée}}$  à partir de la  $DBO_5$  devrait être correcte avec un incubateur fonctionnel. Les échantillons d'entrée du décanteur primaire n'ont pas besoin d'êtreensemencés mais il reste à voir s'il en est de même pour la sortie.

L'utilisation de filtres de 1,5  $\mu\text{m}$  augmente significativement la DCO soluble et conduit à surestimer la fraction soluble inerte  $S_i$ . Une partie de la fraction particulaire  $X_i$  doit en effet se retrouver dans la DCO soluble. Par la suite, il conviendrait de réutiliser des filtres de 0,45  $\mu\text{m}$  pour les tests de DCO soluble ou d'effectuer ces tests sur ces deux types de supports afin de mettre en évidence leur influence sur les résultats de fractionnement de la DCO.

Au travers de ce stage, j'ai pu me rendre compte des difficultés de mise en œuvre de la respirométrie fermée séquencée (erreurs d'approximation et durée de mise en œuvre). Finalement, ce stage m'a fait découvrir le monde de la recherche qui n'est pas désagréable mais dont l'avancement des travaux est souvent retardé faute de contraintes liées au matériel.

---

## Bibliographie

---

LEFEBVRE X. *Bios-R, The biological Sequenced Respirometer for Characterization of Wastewater and Microorganism Activities*. Toulouse : Département de Génie des Procédés en Environnement & LISBP, INSA Toulouse, 2005.

GRANDJEAN B. *Chap1 : Caractéristiques des effluents industriels et filières de traitement*. [En ligne]. Québec : Université Laval. Disponible sur : <<http://www.grandjean.gch.ulaval.ca/GCH2102/chap1/chap-1.pdf>> (Consulté le 10/08/2012)

PETERSEN B., GERNAEY K., HENZE M., VANROLLEGHEM P.A. *Calibration of activated sludge models : a critical review of experimental designs*. In: *Biotechnology for the Environment*. Eds. Agathos S. and Reineke W., Focus on Biotechnology, Vol. 3. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands: 2001, 80p.

PORRAS, P. *Protocoles de fractionnement de la DCO des eaux résiduaires urbaines et impact sur les résultats de simulation d'un station à boues activées par le modèle ASMI*. Mémoire de DEA en Mécanique et Ingénierie Option Sciences de l'eau. Strasbourg: Université Louis Pasteur Strasbourg, 2003, 66p.

SOLLFRANK U., GUJER W. *Characterisation of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process*. Rapport de recherche, Wat. Sci. Tech. Vol. 23, pp. 1057-1066. Great Britain : 1991, 10p.

SPANJERS H., VANROLLEGHEM P.A. *Respirometry as a tool for rapid characterisation of wastewater and activated sludge*. Wat. Sci. Tech. Vol. 31, n°2, pp.105-114. 1995.

SPERANDIO M. *Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées*. Thèse de doctorat : génie des procédés. Toulouse: INSA Toulouse, 1998, p.248.

TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4th edition. Metcalf & Eddy, Inc, US, 2003.

VANROLLEGHEM P.A., SPANJERS H., PETERSON B., GINESTET P., TAKACS I. *Estimating (combinations of) activated sludge model n°1 parameters and components by respirometry*. Wat. Sci. Tech. Vol. 39, n°1, pp. 195-214. 1999.

---

## Annexe 1 : Méthode des moindres carrés

---

Si  $y$  est la DBO au temps  $n$ , la DBO carbonée suit au cours du temps une courbe exponentielle d'équation :

$$y = DBO_{ultime\ carbonée} (1 - e^{-kt})$$

Pour chaque point, on peut donc écrire :

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{t=n} = k (DBO_u - y) = y'$$

La courbe expérimentale qui décrit au mieux les données a une erreur résiduelle que l'on note  $R$ .

$$R = k (DBO_u - y) - y'$$

En remplaçant  $k * DBO_u$  par  $a$  et  $k$  par  $-b$ ,

$$R = a + by - y'$$

Pour minimiser l'erreur résiduelle  $R$ , les équations suivantes doivent être vérifiées :

$$\frac{\partial}{\partial b} \Sigma R^2 = \Sigma \frac{\partial R}{\partial a}$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \Sigma R^2 = \Sigma 2R \frac{\partial R}{\partial b}$$

Ce qui revient à résoudre le système d'équation suivant :

$$na + b\Sigma y - \Sigma y' = 0$$

$$a\Sigma y + b\Sigma y^2 - \Sigma yy' = 0$$

Avec,

$$y = y_t \text{ en mg/L}$$

$$y' = \frac{y_{n+1} - y_{n-1}}{t_{n+1} - t_{n-1}}$$

$n$  le nombre de points (= nombre de valeurs pour  $y'$ )

$$a = -b DBO_u$$

$$b = -k$$

$$DBO_u = -a/b$$

## Annexe 2 : Synthèse des résultats de fractionnement

- Entrée du décanteur primaire

	Prélevées le	23/07/2012		16/08/2012	27/08/2012			
<b>Boues</b>	MES (mg/L)	4903		4394	5776			
	MVS (mg/L)	4004		3403	3996			
	Prélevée le	26/07/2012	31/07/2012	16/08/2012	27/08/2012	30/08/2012	05/09/2012	07/09/2012
<b>Eau usée</b>	Heure	6h30	15h45	9h45	16h45	10h30	16h	12h
<b>Données</b>	Lieu	Entrée décanteur primaire						
	Débit (m3/h)	5411	7295	8265	7165	8102	6940	7972
<b>Eau usée</b>	MES (mg/L)	174	213	156	154	185	150	191
	DCO totale (mg/L)	324	372	252	394	401	369	338
<b>Mesures</b>	DCO soluble (mg/L)	-	78	75	138	123	146	124
	DBO ultime (mg/L)	-	283	-	256	257	274	281
<b>Eau usée</b>	Ss + Xr (mg/L)	102	114	65	229	171	208	258
	Ss (mg/L)	20	19	9	48	38	45	26
	Xr (mg/L)	82	96	56	181	133	163	232
<b>Analyse</b>	Xs (mg/L)	-	264	-	208	219	229	255
	Si (mg/L)	-	59	66	90	85	101	98
	Xi (mg/L)	-	30	-	48	59	-6	-41
<b>Fractions</b>	Fraction bio (%)	-	76%	-	65%	64%	74%	83%
	Ss + Xr (%)	31%	31%	26%	58%	43%	56%	76%
	Ss (%)	6%	5%	4%	12%	9%	12%	8%
	Xs (%)	-	71%	-	53%	55%	62%	75%
	Xr (%t)	25%	26%	22%	46%	33%	44%	69%
	Si (%)	-	16%	26%	23%	21%	27%	29%
	Xi (%)	-	8%	-	12%	15%	-2%	-12%
	So/Xo (gDCO/gMVeS)	0,24	0,25	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06

- Sortie pilote et décanteur primaire

Boues	Prélevées le	07/09/2012	
	MES (mg/L)	5491	
MVS (mg/L)	3601		
Eau usée	Prélevée le	12/09/2012	13/09/2012
	Heure	11h	9h30
Données	Lieu	Sortie pilote	Sortie décanteur primaire
	Débit (m3/h)	4	?
Eau usée	MES (mg/L)	132	59
	DCO totale (mg/L)	300	209
Mesures	DCO soluble (mg/L)	102	52
	DBO ultime (mg/L)	-	-
Eau usée	Ss + Xr (mg/L)	173	73
	Ss(mg/L)	15	13
Analyse	Xr (mg/L)	157	60
	Xs (mg/L)	-	-
Fractions	Si (mg/L)	87	39
	Xi (mg/L)	-	-
Fractions	Fraction bio (%)	-	-
	Ss + Xr (%)	58%	35%
Fractions	<b>Ss (%)</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>
	<b>Xs (%)</b>	-	-
Fractions	Xr (%tot)	52%	29%
	Xr (%Xs)	-	-
Fractions	<b>Si (%)</b>	<b>29%</b>	<b>19%</b>
	<b>Xi (%)</b>	-	-
Fractions	So/Xo (gDCO/gMVS)	0,06	0,04

---

## Annexe 3 : Protocoles des méthodes analytiques

---

### Mesure des MeS de l'eau usée

---

La mesure des MeS est réalisée sur des filtres avec un diamètre de pore de 1,5 µm.

Conditionnement des filtres :

- Filtrer de l'eau distillée à travers un filtre neuf
- Placer le filtre sur une coupelle en aluminium de même diamètre et mettre à chauffer le tout à l'étuve à 105°C pendant 1h30
- Laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 30min
- Peser l'ensemble filtre + coupelle →  $m_0$  (en mg)

Analyse de l'échantillon :

- Filtrer un volume d'échantillon  $V_{\text{échantillon}}$  (en mL) compris entre 50 et 150 mL d'eau usée (de manière à obtenir une masse de matière sèche comprise entre 2,5 et 200mg)
- Mettre l'ensemble coupelle/filtre à l'étude à 105°C pendant 1h30
- Laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 30 min
- Peser l'ensemble →  $m_1$  (en mg)

Calcul des MeS :

$$MeS (mg/L) = \frac{(m_1 - m_0)}{V_{\text{filtré}}} * 1000$$

### Mesure des MVeS de la boue

---

Il faut d'abord conditionner les filtres de 1,5 µm de taille de pore :

- Filtrer de l'eau distillée à travers un filtre neuf
- Placer le filtre sur une coupelle en aluminium de même diamètre et mettre à chauffer le tout à l'étuve à 105°C pendant 1h30 puis à l'incinérateur à 550 °C pendant 15 à 20min
- Laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 30min
- Peser l'ensemble filtre + coupelle →  $m_0$  (en mg)

Analyse de l'échantillon : la mesure des MVeS est réalisée à la suite de la mesure des MeS. Après avoir mesuré  $m_1$  :

- Placer l'ensemble coupelle/filtre à l'incinérateur à 550°C pendant 15 à 20 min.
- Laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 30 min
- Peser l'ensemble →  $m_2$  (en mg)

Calcul des MVeS :

$$MVeS (mg/L) = \frac{(m_1 - m_2)}{V_{\text{filtré}}} * 1000$$

## Mesure de la DCO totale de l'eau usée

---

La mesure de DCO est effectuée selon la méthode standard ISO 6060 à l'aide de tubes prêts à l'emploi contenant une solution de dichromate de potassium. On utilise la gamme haute (High Range)

Préparation d'un blanc :

- Ajouter 2 mL d'eau distillée à l'aide d'une micropipette dans un prêt à l'emploi

Mesure de la DCO de l'échantillon d'eau usée :

- Homogénéiser l'échantillon avec une spatule et le verser dans un petit contenant
- Broyer les fines particules avec un broyeur
- Pipeter 2 mL d'eau usée et l'ajouter à la solution de dichromate de potassium contenue dans un tube prêt à l'emploi
- Réaliser un triplicata
- Agiter vivement les tubes et les chauffer dans un système de digestion DCO pendant 2h à 150°C
- Placer les tubes à l'obscurité pendant 30 min
- Mesurer la DCO de l'échantillon avec un spectrophotomètre à UV préprogrammé (Hach DR 5000) en sélectionnant le programme adapté.