



20755-1 RM



*Dégradation des matières organiques dans le milieu naturel après les rejets urbains.*

*Etude et quantification des processus essentiels.*

**Martin Seidl**<sup>1</sup>, **Pierre Servais**<sup>2</sup>, **Adriana Anzil**<sup>1</sup> et Jean-Marie **Mouchel**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CERGRENE, ENPC-ENGREF.

<sup>2</sup> GMMA Université Libre de Bruxelles

Etude réalisée pour l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse dans le cadre du programme Inter-Agences.

## INTRODUCTION

La désoxygénation induite par les rejets urbains de temps de pluie est une nuisance majeure dans de nombreux milieux récepteurs, en particulier lorsque le réseau d'assainissement est unitaire. Les quantités importantes de carbone et d'azote organiques ainsi que d'ammonium déversées dans le milieu sont susceptibles de consommer rapidement la totalité de l'oxygène présent et de conduire à des anoxies parfois complètes comme celles qu'on observe dans la Seine à l'aval de Paris pour des durées de plusieurs dizaines d'heures après des orages estivaux importants (Mouche1 1993).

Plusieurs études pilotes et de nombreux projets d'installation d'usines de traitement des eaux pluviales ou unitaires ont été réalisées au cours des dernières années. Néanmoins, il reste difficile de relier quantitativement les rejets mesurés aux déficits observés (Mouche1 et Seidl, 1993), et donc de prédire quelle sera l'efficacité de tel ou tel équipement ou traitement.

Les courtes échelles de temps auxquelles réfèrent les rejets urbains de temps de pluie ainsi que leur possible sédimentation dans la rivière demandent une représentation plus exacte des phénomènes qu'un modèle d'ordre 1 classique, dit de Streeter et Phelps (1923, en général calé sur des situations moyennes et donc a priori inadapté à représenter des phénomènes transitoires. En particulier, il convient de rappeler que la dégradation des matières organiques est un phénomène microbien et non **pas** simplement chimique, et que sa cinétique est contrôlée par l'activité de la flore microbienne hétérotrophe. Or, sa vitesse de croissance est limitée en milieu naturel. En conséquence, l'hypothèse d'un pseudo-équilibre entre quantité de matières organiques et activité microbienne sera probablement invalidée, rendant caduques les modèles d'ordre 1 classiques et exigeant l'emploi de modèles plus complets.

L'application des modèles récents de fonctionnement des écosystèmes rivières, tels que ceux développés dans le cadre du PEN-Seine (modèle Monet, modèle Prose) (Billen et al., 1993; Even et Poulin, 1993), nécessite comme données d'entrée une caractérisation de la matière organique apportée par les rejets urbains de temps de pluie en termes des variables des modèles (formes biodégradable et réfractaire du carbone organique dissous et particulaire) et non dans les unités habituellement utilisée pour décrire le fonctionnement des stations d'épuration comme la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) ou la demande chimique en oxygène (DCO).

D'autre part, les travaux récents d'écologie microbienne ont mis en évidence l'importance de l'impact sur le fonctionnement des rivières, non seulement des rejets de substances chimiques des grands ouvrages d'épuration, mais aussi de leur rejet de micro-organismes. Ainsi, les bactéries hétérotrophes rejetées en rivières avec les effluents des stations d'épuration (Garnier et al., 1992; Servais et Garnier, 1993) mais aussi avec les rejets urbains de temps de pluie lors du déversement de ceux-ci sans traitement (Servais et al., 1996) jouent un rôle particulièrement important dans le processus de dégradation de la matière organique dans la rivière. Dans ces conditions, il est apparu important de préciser les apports de bactéries accompagnant les rejets urbains de temps de pluie.

Le chapitre 1 décrit les sites d'échantillonnage utilisés au cours de cette étude, sur deux bassins versants urbains unitaires de taille très différente. Le chapitre 2 décrit les techniques d'échantillonnage et d'analyse employées au cours de l'étude. Le cadre de ce travail nous a donné l'occasion de développer un système sensible et fiable de mesure de la respiration, une description détaillée en est donnée au chapitre 3. Le chapitre 4 décrit les événements pluvieux étudiés, mettant en lumière la contribution respective des eaux usées et des eaux de pluie, ainsi que, parfois, celle de dépôts. La composition des effluents collectés par temps de pluie est décrite au chapitre 5 en référence aux caractéristiques de temps sec mesurées sur ces sites mais aussi à l'occasion d'autres

projets, alors que le chapitre 6 décrit les expérimentations cinétiques en réacteur réalisées au cours de ce travail. Dans le chapitre 7, le modèle **HSB** est utilisé sur la base des données acquises en réacteur afin de démontrer l'importance de la prise en compte de la biomasse microbienne comme variable d'entrée aux modèles qui décrivent les phénomènes de désoxygénation. Le chapitre **8** illustre l'efficacité potentielle de certaines techniques de traitement des eaux unitaires de temps de pluie, notamment celle de la floculation avec des hydroxydes de fer.

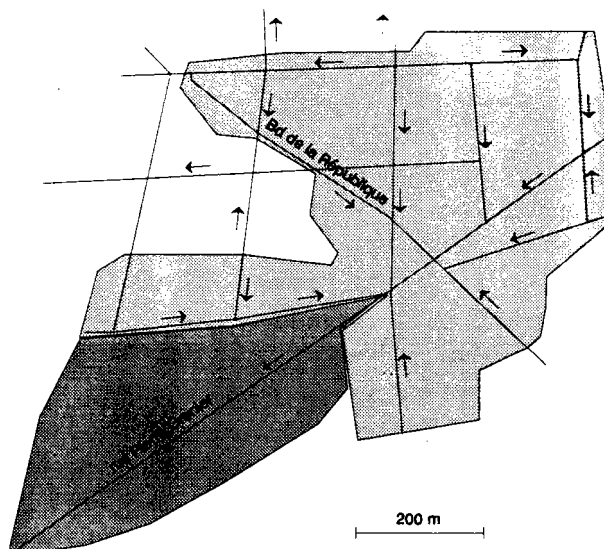
## 1. SITES D'ÉCHANTILLONNAGE

### 1.1. Boulogne-Billancourt

La plupart des échantillonnages ont été réalisés dans le réseau unitaire à l'intérieur de la commune de Boulogne-Billancourt, où une campagne de mesure a été lancée par la SAFEGE avec le concours du Conseil Général des Hauts-de-Seine et de l'Agencede l'Eau Seine-Normandie. Xous remercions particulièrement ces deux organismes pour nous avoir autorisés à utiliser ce site expérimental et nous avoir fourni gracieusement un support logistique indispensable. Le collecteur principal est ovoïde de largeur 130cm et de hauteur variable de 190 à 230 cm. La pente moyenne du bassin versant est d'environ 0.5%. Le point dit amont, situé à l'intersection de la rue Thiers et de l'avenue Pierre Grenier, draine les eaux du quartier des Peupliers et les eaux de la rue du Point du Jour et du cimetière de Boulogne, soit un bassin de 35 ha. Le réseau y est **assez** propre, presque sans dépôt par temps sec, compte tenu d'une pente assez forte, mais la mise en place d'un petit seuil destiné à la mesure des débits a provoqué une accumulation locale de dépôts sur une longueur de réseau de quelques dizaines de mètres.

Le point aval situé à l'intersection de l'avenue Pierre Grenier et de l'avenue Jean Jaurès rassemble les eaux du bassin versant amont et d'un autre bassin de 15 ha. La pente en ce point est nettement moins forte, la chaussée étant elle même en contre-pente. De plus, la connexion au collecteur qui longe la Seine, quelques dizaines de mètres plus en aval, provoque un net ralentissement de l'écoulement et une remontée de la ligne d'eau (plus de 60 cm d'eau par temps sec contre 10cm au point amont). A cela s'ajoutent des travaux qui ont eu lieu durant la période d'échantillonnage. Des couches de graisse d'une épaisseur de plus de 10cm ont fréquemment été observées au niveau du regard d'échantillonnage témoignent de l'existence d'une obstruction partielle de l'écoulement. Un dépôt important existe dans le réseau à ce niveau, il est susceptible de participer à la pollution évacuée par temps de pluie si des resuspensions massives ont lieu.

Les deux points ont été équipés par la SAFEGE d'un capteur de hauteur deau et d'un ensemble de capteurs de vitesse ultrasoniques à corde, reliés à une centrale d'acquisition **CX2M**. Au point amont, l'échantillonneur était placé dans un cabanon de jardin avec les autres appareils installés par la SAFEGE. Au point aval, nous avons dû installer un conteneur indépendant alimenté en électricité grâce au concours de la **SEMERU**.



**Figure 1.1** : Carte schématique du bassin versant de Boulogne, d'après Soulier, 1996. Le bassin amont est en gris claire, le secteur complémentaire du bassin aval est en gris plus foncé.

## 1.2. Usine de Clichy

L'usine de Clichy, gérée par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (S.I.A.A.P.) draine un bassin versant urbanisée d'environ 12000 ha. Elle constitue un déversoir important à l'échelle de la région parisienne. Par temps sec, les eaux sont dégrillées et désablées avant d'être dirigées par gravité vers la station d'épuration d'Achères. Dans le cas de trop fortes pluies, les eaux excédentaires ne pouvant transiter par l'émissaire Clichy-Achères sont évacuées en Seine avant dégrillage. L'échantillonnage s'effectue dans l'usine même, au niveau du point de déversement. Notre objectif en ajoutant à cette étude le site de Clichy était de pouvoir comparer les caractéristiques des matières organiques dans deux bassins versants unitaires de taille très différente.

## 2. METHODOLOGIE

### 2.1. Echantillonnage.

L'échantillonneur, de marque Bühler et de type PB-MOS était placé dans un congélateur réglé pour maintenir les échantillons à une température de 4 à 6°C. Les échantillons étaient aspirés par dépression après une phase de purge (envoi d'air à travers le tuyau d'échantillonnage) et acheminés par un tuyau d'environ 1 cm de diamètre.

A raison d'un prélèvement toutes les 2 minutes, 24 flacons étaient remplis successivement, six prélèvements étant nécessaires pour remplir un flacon de 850 ml. L'échantillonnage se déroulait sur une période de presque 5 heures, suffisante en général, pour couvrir un événement pluvieux. Des échantillonnages par temps sec ont été réalisés sur des périodes de 24 heures, soit 24 flacons remplis en six échantillons successifs chaque heure. Suivant les cas, on a pu compter de 2 à 12 heures entre la fin de l'échantillonnage et le début de traitement des échantillons au laboratoire. Le transport des flacons était effectué dans des glacières réfrigérées.

Aux sites de Boulogne, l'échantillonneur était connecté à un boîtier de mesures par un interrupteur double qui permettait de maintenir l'échantillonneur enclenché jusqu'au bout de la série des flacons, une fois un signal de mise en route reçu. Il était programmé pour se déclencher lorsque le niveau des eaux du réseau atteignaient un seuil. Nous fixions ce seuil après observation des courbes de hauteur enregistrées précédemment par temps sec.

Le seuil ne pouvant pas être programmé en fonction de l'heure de la journée, il devait être fixé au delà de la plus forte hauteur de temps sec. Ainsi, une petite pluie pouvait ne pas suffire pour déclencher l'appareil en pleine nuit au moment des plus bas débits de temps sec. Comme des travaux ont entraîné des fluctuations très importants des hauteurs de temps sec au point aval, il était très difficile de d'ajuster le seuil, et l'efficacité du déclenchement était assez aléatoire.

A l'usine de Clichy, l'échantillonneur était déclenché automatiquement dès le début du déversement. La commande était réalisée par une connexion au pressostat qui contrôle la mise en route des siphons de débordement. Nous remercions le **SIAAP** pour le soutien technique qu'il nous a apporté au cours de l'installation du préleveur et son asservissement au système de mise en charge des siphons du déversoir de Clichy..

### 2.2. Evénements échantillonnés.

Le programme initial prévoyait l'étude de six événements pluvieux à Boulogne-Billancourt, trois au site amont, et trois au site aval. Cependant, nous avons décidé de remplacer le sixième échantillonnage à Boulogne au site aval par une étude de déversement à Clichy. En effet, le site aval de Boulogne avait un fonctionnement très curieux, et le site de Clichy représente un site aval **par** excellence étant donnée la taille de son bassin versant. Enfin, dans l'objectif d'avoir une référence et de mieux connaître nos sites de Boulogne, il était prévu d'échantillonner en chacun des sites par temps sec, sur une période de 24 heures.

Les principales difficultés d'échantillonnage ont en général eu les causes suivantes :

- des fuites dans le système de pompage,
- un colmatage du tuyau pendant le pompage,
- un seuil de hauteur, commandant la mise en route de l'appareil, **fixé** trop haut par rapport à un événement pluvieux.

Le tableau ci-dessous résume les événements analysés. Les données limnimétriques correspondant à ces événements ainsi que les tableaux des résultats sont données en annexe.

Date	Site	Type
30 août 1994	Amont	Sec
4 décembre 1994	Amont	Pluie
8 janvier 1995	Amont	Pluie
24 janvier 1995	Amont et Aval	Pluie
25 avril 1995	Aval	Pluie
16 mai 1995	Amont et Aval	Pluie
22 juin 1995	Aval	Sec
18 septembre 1995	Clichy	Pluie
18 janvier 1996	Clichy	Sec

**Tableau 2.1** : Liste des dates et des sites d'échantillonnage.

Après chaque événement ou période de temps sec échantillonné, les divers prétraitements et analyses ont été réalisés de la façon suivante :

- analyse de conductivité et turbidité sur chacun des 24 échantillons. Préservations d'aliquotes pour les analyses de DCO et ammonium.
- regroupement des échantillons par 4 pour former 6 échantillons. Filtration et préservation d'aliquotes pour analyses de DCO filtrée, carbone organique dissous (COD), carbone organique particulaire (COP), ammonium et DCO dissoute, DBO,, **MES** et bactéries. Lancement des expériences de biodégradation sur 40 jours.
- constitution d'un échantillon global en fonction des données de conductivité et turbidité. Lancement de l'expérimentation en réacteur. Lancement des essais de floculation.

La principale difficulté était de lancer toutes ces mesures le plus rapidement possible de façon à éviter une modification quantitative de la flore ou une dégradation significative de la fraction la plus rapidement dégradable. En pratique, toutes ces opérations duraient six heures, pendant lesquelles les échantillons étaient conservés au frais.

### 2.3. Techniques analytiques.

#### Conductivité-Turbidité.

La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre WTW LF 196 équipé d'un système de correction de température. Toutes les conductivités sont ramenées à 25°C. La turbidité est mesurée avec un turbidimètre HACH 2100 P. Avant et après chaque série de mesures, une série de standards secondaires (3 gélules de turbidités variables) sont analysés afin de vérifier la stabilité de l'appareil. Les normes AFNOR concernées sont respectivement les normes NFT90-031 et NFT60-033.

### *Matières en suspension.*

Les **MES** sont mesurées sur des filtres Whatman GF/F (diamètre **47** mm) prégrillés à 550°C, après séchage à 60°C. Nous préférons un séchage à **60°C** de façon à éviter au maximum une éventuelle dégradation du COP. Un volume d'environ 50 ml a pu être filtré sur chaque filtre sous dépression. Toutes les filtrations ont été doublées et l'erreur exprimée comme déviation standard sur la moyenne varie entre **2** et 8%.

Nous avons renoncé à mesurer les **MVS** sur ces filtres, les erreurs analytiques de pesée limitant considérablement l'intérêt de la mesure. En effet, la mesure finale des matières non volatiles après cuisson des filtres à 550°C se fait sur une quantité de matière très faible (de l'ordre de 3 mg pour une eau usée comptant 200 mg/l de MES dont 70% de **MVS**). L'erreur de pesée est assez importante, nous l'estimons à 0.3 mg étant données les erreurs de pesées et toutes les phases de cuisson subies par le filtre entre sa pesée initiale et la pesée finale. Ceci conduit à des erreurs du même ordre que les variations réelles des **MVS** au cours d'un événement. Par contre, les mesures de COP (Carbone Organique Particulaire) sont beaucoup plus performantes.

### *Demande chimique en oxygène.*

La DCO est analysée selon la micro méthode **HACH** sur 2 ml d'échantillon fraîche. L'attaque est réalisée à 150°C sous pression pendant 1 heures et demie. La lecture est colorimétrique et non pas par titration en retour comme la norme Afnor. Une gamme de calibration a été réalisée pour chacune des séries de mesure en utilisant de l'hydrogénophthalate de potassium comme matière organique de référence. Selon le protocole conseillé par HACH, deux gammes ont été utilisées une petite de 15 au 150 ppn ( $\lambda=440$  nm) et une grande de 150 au 1500 ppn ( $\lambda=615$  nm). Nous avons vérifié à partir d'ammonium et de différents produits organiques azotés que l'attaque pour la DCO n'oxydait pas l'ammonium ni l'azote des composés azotés. L'erreur de reproductibilité est de moins de 5%, faisant de la DCO une des mesures les plus fiables lorsque la bonne dilution est utilisée. De fait, comme pour la mesure de la DBO<sub>5</sub>, le choix de la dilution ou de la gamme de mesure est la plus grande difficulté dans une étude de type "pluvial en réseau unitaire" où les concentrations peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur.

### *Azote ammoniacal.*

L'ammonium a été analysé sur des aliquotes de 50 ml des **24** échantillons brut et filtrés, acidifiés (1 à 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et congelés. L'ammonium a été mesuré suivant la méthode colorimétrique dite "bleu d'indophénol" adaptée de la norme AFNOR NFT90-015. La modification consistait en l'utilisation d'hypochlorite comme source de chlore et en une modification des volumes de travail, suite aux recommandations de l'APHA (Clesceriet ai., 1989). Comme l'intensité de la coloration dépend du pH, le pH de tous les dilutions a été vérifiée avec de l'héliantine à 2 ppn avant l'ajout des réactifs et si nécessaire corrigé avec du NaOH 2N. Le pH ainsi obtenu variait entre 5 et 7 et ne modifiait plus l'intensité finale. La coloration reste stable pendant au moins 12 heures, avec une erreur de moins de 0.8%. Trois analyses successives avec **congélation-décongélation**, dilution-neutralisation donnent des résultats avec moins de 10% d'erreur. Une meilleure répétabilité a été obtenue avec des échantillons non-acidifiés ( $c=1.11 \pm 0.04$ ,  $n=5$ ) qu'avec des échantillons acidifiés puis neutralisés ( $c=1.13 \pm 0.18$ ,  $n=5$ ) : une simple congélation peut être préférable à l'acidification plus congélation si les analyses peuvent être faites suffisamment rapidement.

### *Demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>).*



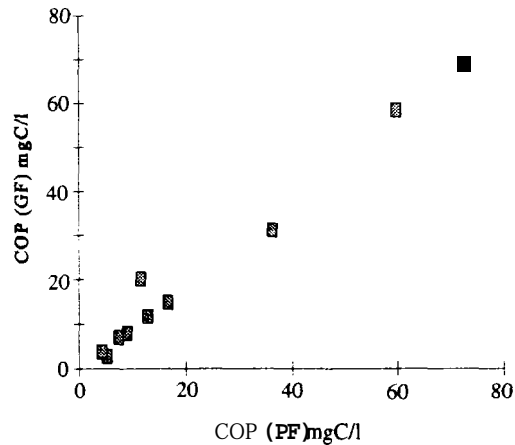
La DBO, a été mesurée après dilution par de l'eau d'Evian, avec des facteurs de dilution de 40, 80 et 160. La DBO, a été obtenue par différence entre la teneur initiale et finale en oxygène dans chaque flacon après incubation à 20°C. Une correction a été appliquée pour tenir compte des blancs effectués au cours de chaque série et des facteurs de dilution (AFNOR NF i60-103). Le blanc consiste en de l'eau d'Evian,ensemencée avec de l'eau d'égout à 0.2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Les lectures de concentrations d'oxygène ont été effectuées à l'aide d'un oxymètre Orbisphère calibré dans l'air humide avant chaque série de mesures. Pour le calcul final de la DBO,, nous avons utilisé les dilutions telles que la consommation d'oxygène soit comprise entre 15 et 75 pour cents de la teneur initiale. L'erreur entre les différentes estimations de la DBO, obtenue pour différentes dilutions (lorsque plusieurs d'entre elles sont dans la gamme acceptabilité) est d'environ 10%.

### **Carbone organique dissous (COD)**

L'eau à analyser est filtrée sur des filtres Whatman GF/F grillés (passés au four à 550°C pendant 4h afin d'éliminer toutes contaminations organiques). Les échantillons ont été préservés avec 2.5% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré et gardé au frais à l'abri de la lumière. Ce type de filtration est classiquement utilisé pour différencier les formes dissoutes et particulaires du carbone. Le carbone organique dissous (COD), contenu dans l'échantillon, est dosé au moyen d'un analyseur de carbone (Dorhman DC180). Cet appareil oxyde le COD par du persulfate de sodium en présence de rayonnements UV après élimination du carbone inorganique par acidification et bullage. Le CO, formé lors de l'oxydation au persulfate est dosé par spectrométrie infrarouge.

### **Carbone organique particulaire (COP)**

Classiquement, le dosage du COP est effectué après filtration d'un volume d'échantillon sur un filtre Whatman **GF/F** (grillés à 550°C pendant 4 heures) d'un diamètre de 1.2cm compatible avec le four utilisé pour la combustion. **Lors** de la présente étude, le COP a été dosé sur un volume d'échantillon récolté sur un filtre Whatman GF/F (diamètre 4.7 cm) grillés à 550°C pendant 4 heures qui sert également à la détermination des **MES**. Ces filtres sont surgelés ; après décongélation juste avant analyse, plusieurs petits filtres ronds (diamètre 1.2cm) sont découpés dans le grand filtre. (résultats de la comparaison) Cette procédure permet de s'assurer, d'une part, d'une meilleure précision sur le volume filtré (volume filtré plus important) par rapport à la procédure classique et, d'autre part, que le dosage des **MES** et du COP est bien effectué sur un matériel identique. Des tests comparatifs des deux procédures ont été réalisés. Ils montrent (figure 2. 1) que les valeurs de COP obtenues sont identiques par les deux procédures mais que la déviation standard sur les résultats est plus faible (7% en moyenne pour des répliqués effectués sur 10 échantillons) lorsque l'on fait la filtration sur une membrane de diamètre de 4.7 cm que lorsque la filtration est réalisée directement sur des petits filtres (déviati on standard moyenne de 16 %). Le carbone organique particulaire (COP) est dosé dans un analyseur de carbone Dorhman muni d'un four. Le carbone organique est oxydé par combustion catalytique à 800°C. Le CO, formé est dosé par le même détecteur à infrarouge que celui utilisé pour le dosage du carbone dissous. Le carbone inorganique est éliminé avant dosage en imbibant le filtre d'HC1 puis en le séchant à l'étuve.



**Figure 2.1 : Comparaison des dosages de COP utilisant les deux procédures de filtration décrites dans le texte (axe vertical: valeurs obtenues lorsque la filtration est effectuée sur un filtre de diamètre égal à 4.7 cm (GF), axe horizontal: valeurs obtenues lorsque la filtration est effectuée sur un filtre de diamètre égal à 1.2 cm (PF)).**

### *Fractions biodégradable et réfractaire du COD et du COP*

Les échantillons d'eau brute sont incubés à 20°C et à l'obscurité durant 45 jours. Des conditions d'aérobiose sont maintenues durant l'incubation par bullage d'air (supprimé après quelques jours quand la consommation est nettement ralentie) et une agitation continue. Le COD et le COP sont dosés en début et fin d'incubation ; les valeurs obtenues en fin d'incubation représentent les fractions réfractaires respectivement du COD (CODR) et du COP (COPR), les fractions biodégradables (CODB et COPB) sont obtenues par différence entre les valeurs initiales et finales du COD et du COP (Servais et al., 1995). Le carbone organique total biodégradable (**COTB**) est obtenu en sommant les valeurs de CODB et COPB. Il convient de prendre garde aux éventuelles pertes de COP par adsorption sur les parois et/ou formation de biofilms. En particulier, le système de bullage ne doit pas comporter de verre fritté qui favoriserait le développement d'un biofilm.

### *Biomasse bactérienne totale*

Pour le dénombrement des bactéries, un aliquot de 30 ml était préservé avec du formol (3 ml de formol à 18% filtré sur 0.2 µm) puis conservé à 4°C. Les dénombrements bactériens ont été effectués par microscopie en épifluorescence après coloration au DAPI (Porter & Feig, 1980), considérant différents critères de taille et de **forme** des organismes. La biomasse a été estimée en considérant un contenu en carbone variable par unité de biovolume (Simon & Azam, 1989). Dans le cas des effluents urbains de temps de pluie, les aliquotes filtrées pour le comptage sur filtre polycarbonate noir sont comprises entre 50 µl et 250 µl selon la charge en bactéries. Les bactéries sont, dans ce type d'échantillon, souvent agglomérées, ce qui rend leur comptage difficile. Afin d'éliminer cette source d'erreur, les échantillons sont soumis à une ultrasonication ménagée de manière à séparer les bactéries des agrégats avant la filtration préalable au comptage. Une comparaison d'estimation de biomasse avec et sans ultrasonication de l'échantillon a été effectuée; elle montre une sous-estimation de la biomasse dans l'échantillon non soniqué d'un facteur 2.1 ± 0.9 par rapport à la biomasse mesurée dans l'échantillon passé aux ultrasons.



### 3. &ACTEUR

#### 3.1. Conception du réacteur.

La mesure des évolutions de concentrations d'oxygène demande des mesures très précises car ces consommations sont en général faibles en regard des dérives potentielles des capteurs. Pour améliorer la précision des mesures, nous proposons de mesurer les concentrations dans un volume d'air surnageant l'eau utilisée pour l'expérience. **A** la condition que les échanges eau/gaz soient suffisamment intenses, la mesure en phase gazeuse sera assez représentative de la concentration en phase liquide. Cette configuration a de nombreux avantages, dans le cadre d'une expérimentation qui doit pouvoir se dérouler avec un minimum d'interventions de la part de l'opérateur.

- la membrane de l'électrode ne peut pas être colmatée par les microorganismes qui se développent habituellement sur les surfaces exposés à un milieu aqueux non stérile puisqu'on y mesure une activité microbienne.
- il est possible d'introduire facilement de l'air dans le circuit de gaz afin de contrôler la calibration à saturation de l'électrode. Une telle opération de calibration en cours d'expérience serait beaucoup plus délicate si l'électrode était plongée dans un liquide (risque de présence de bulles mal contrôlées à la remise en route en cas de calibration en phase gazeuse, risque de mélange entre le liquide expérimental et le liquide de concentration d'oxygène connue en cas de calibration en milieu liquide).
- la présence d'un volume de gaz en contact avec l'eau du milieu permet de travailler avec de fortes consommations sans risquer d'atteindre l'anaérobiose. En contre-partie, dans le cas de faibles consommations, le volume de gaz surnageant limite la sensibilité du dispositif.

Par contre, deux désavantages du dispositif peuvent être mentionnés :

- d'une part, il est indispensable de bien contrôler le rapport de volume d'eau et de gaz, car il intervient directement dans le calcul du rapport entre la consommation ramenée au volume d'eau et la consommation mesurée dans la totalité du réacteur,
- d'autre part, il est nécessaire d'assurer un très bon contact entre la phase liquide et la phase gazeuse. En effet, les constantes de temps d'échange sont typiquement inférieures à la journée dans le cas d'écoulements lents (fluvial par exemple), nous verrons que la conception d'un système d'échange eau/gaz suffisamment intense posera problème.

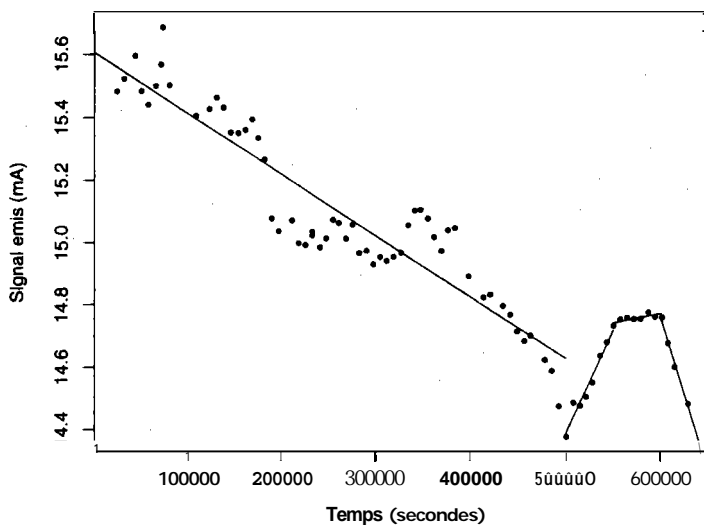
#### *Installation du capteur d'oxygène et contrôle de son fonctionnement.*

Le réacteur est muni d'un système de circulation de la phase gazeuse surnageante qui permet d'amener le gaz au contact de l'électrode. **A** l'amont de l'électrode, le passage dans un condenseur (serpentin et fiole de garde) maintenu à 20°C permet de collecter la vapeur qui risquerait de se déposer au contact de la membrane de l'électrode et d'altérer sa réponse. L'électrode est également maintenue à 20°C de même que l'ensemble du réacteur.

**A** pas de temps fixe, le circuit de circulation de gaz est ouvert, ce qui permet à la fois de contrôler la calibration de l'électrode et de réoxygéner le milieu après une phase de consommation

en circuit fermé. Il aurait été également possible de déclencher les phases d'ouverture par le niveau d'oxygène mesuré dans le réacteur voire une combinaison des deux méthodes.

La figure 3.1 montre un exemple de suivi de la calibration du capteur au cours des phases successives d'aération (capteur Orbisphere, type 2 126.61). Au cours des différentes expérimentations, la réponse à saturation en oxygène du capteur a typiquement varié dans une plage de 1 à 1.5 mA, sur une plage totale de mesure de 20 mA, sauf dans un cas où une évolution sur 3 mA a été observée en début d'expérimentation. Ces évolutions démontrent l'intérêt de la vérification de la calibration puis d'une correction des résultats en fonction de la dérive observée. En pratique, les causes de dérive ne sont pas toutes bien cernées. Cependant, deux causes importantes ont pu être mises en évidence au cours de nos travaux : la présence d'une couche d'eau plus ou moins homogène dans le capteur malgré le serpentin de garde, et la détente progressive de la membrane après sa mise en place sur le capteur. Ces deux phénomènes provoquent une baisse du rapport signal délivré sur pression partielle d'oxygène dissous en diminuant la perméabilité de la membrane.

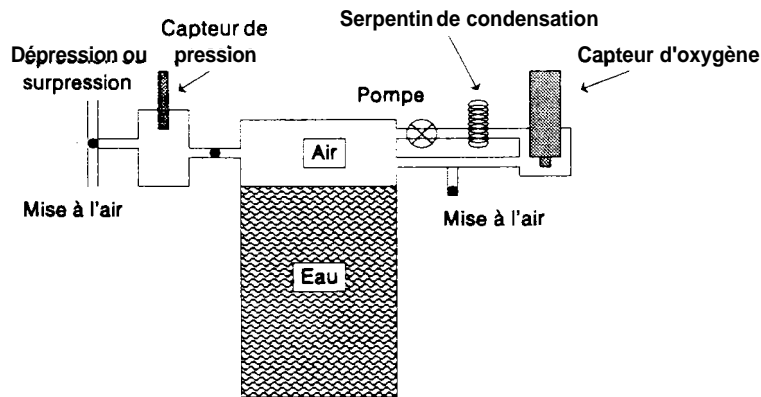


**Figure 3.1 :** Evolution au cours du temps du signal (mA) délivré par le capteur au cours des phases de réaération. Il s'agit de l'expérimentation du 22 mars 1995. Les lignes droites illustrent les corrections de calibration en fonction du temps utilisées pour corriger les mesures dans le cas de cette expérimentation.

La pression partielle d'oxygène dans l'air saturé d'eau sous une pression atmosphérique de 1 atm est d'environ 0.21 atm. Nous avons considéré que les corrections à effectuer étaient uniquement des corrections de type gain (modification de la pente de réponse du capteur) et non pas de type offset (dérive du zéro du capteur), une concentration nulle d'oxygène donnant toujours un courant de mesure nul, restant quasi-nul après amplification. Le signal reçu à saturation dans l'air ( $S_{sat}$ ) a été ajusté par une série de régressions par morceaux en fonction du temps (voir figure 3.1 pour un exemple), soit  $S_{sat} = ax + b$ . Par la suite, nous avons simplement estimé la pression partielle d'oxygène (en atm) par  $p_{O_2} = \frac{S}{ax + b} \times 0.21$ , où  $S$  est le signal reçu en mA.

### *Système d'échange eau/gaz.*

Le réacteur d'un volume de 4 litres environ (figure 3.2) est maintenu à une température de 20°C grâce à une double paroi avec circulation d'eau thermostatée. Un barreau magnétique permet d'homogénéiser le milieu.

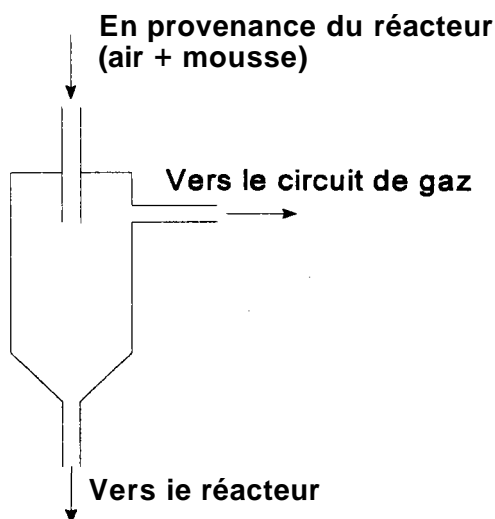


**Figure 3.2 : Croquis du réacteur. La partie en haut à gauche sert à mesurer avec précision le volume de gaz dans le réacteur par rapport à un volume de référence. La partie de circuit en haut à droite figure le dispositif de circulation d'air : en sortie de pompe, l'air est refroidi dans un condenseur avant d'atteindre le capteur d'oxygène. Tout le circuit peut être mis à l'air grâce à une électrovanne.**

Nous avons initialement utilisé le circuit de circulation de la phase gazeuse pour effectuer le contact eadgaz. En sortie de circuit, le gaz était réinjecté dans le bas du réacteur au travers de diffuseurs. Ce dispositif (utilisé au cours de l'expérimentation du 8 janvier 1995 permet de procéder à un échange efficace entre eau et gaz mais il présente deux défauts importants :

- la traversée des diffuseurs provoque une surpression dans le circuit d'air, surpression qui peut aller s'accroissant en cours d'expérience car un biofilm est susceptible de se développer dans les diffuseurs. Elle modifie le rapport entre la concentration d'oxygène dans le réacteur et sa pression partielle, et affecte donc la réponse du capteur d'oxygène.
- le bullage de gaz au travers du réacteur provoque l'apparition de fortes quantités de mousse, surtout en début d'expérience en présence d'eaux usées. La mousse transporte de l'eau et des particules en suspension au travers du circuit d'air et occasionne deux difficultés supplémentaires : (i) de l'eau finit par atteindre l'électrode, malgré la fiole de garde et (ii) une partie des suspensions reste collée dans le circuit d'air d'où une perte de matière dans l'expérience.

Nous avons cherché à résoudre ces problèmes en améliorant le circuit d'air (voir figure 3.3). Le principe de ces dispositifs est de permettre une condensation de la mousse dans un volume de garde, l'eau ainsi formée pouvant redescendre dans le réacteur alors que l'air poursuit son cheminement dans le circuit. En pratique, ces dispositifs n'ont jamais fonctionné de manière complètement satisfaisante, se remplissant progressivement de mousse alors qu'ils augmentent significativement le volume de la phase gazeuse et donc la sensibilité du dispositif.



**Figure 3.3 : Schéma d'un dispositif de récupération de mousse. L'eau et les suspensions transportées avec la mousse se condensent dans le dispositif et peuvent descendre par gravité dans le réacteur. En pratique, la redescente est insuffisante, et le dispositif finit par se remplir de mousse.**

Au cours des expériences suivantes, à partir du 24 janvier, une circulation d'eau a été ajoutée au dispositif et le retour d'air sous forme de bullage a été supprimé. Dans ce nouveau dispositif, l'eau pompée à l'intérieur du réacteur est réinjectée au dessus de la surface du liquide par un orifice de 1 mm de diamètre environ sous forme d'un jet fin. A son entrée dans le liquide, le jet provoque l'apparition d'une multitude de très fines bulles brassées dans tout le réacteur grâce au vortex généré par le barreau magnétique en fond de réacteur. En outre, le jet brise la mousse qui apparaît au dessus du liquide. Dans cette configuration, le point de réinjection du circuit d'air est situé au dessus du liquide et les diffuseurs sont supprimés.

Au cours de l'expérimentation du 24 janvier, la pompe de circulation d'eau a grillé, à cause des matières fibreuses présentes dans l'échantillon qui ont bloqué la turbine de la pompe après 4 heures de fonctionnement. Pour les expériences suivantes, nous avons tamisé l'échantillon au travers d'une maille d'environ 400 µm avant sa mise en réacteur de façon à éviter un blocage de la pompe. Evidemment, une certaine quantité de matières solides, variable selon l'échantillon, est perdue au cours du tamisage.

### *Prélèvement d'échantillons.*

A des intervalles de temps prédéfinis, des échantillons peuvent être prélevés sans perturber la mesure de consommation d'oxygène puisque des mises à l'air sont régulièrement programmées. Dans notre cas, des échantillons d'environ 200 ml ont été prélevés pour analyses de DCO totale et filtrée, COT, COD, ammonium et nitrates. Au moment du prélèvement, le réacteur est ouvert et le jet du circuit d'eau utilisé pour décoller les particules des parois du réacteur et homogénéiser l'échantillon. Il faut noter que ces problèmes d'homogénéité sont récurrents en présence de particules ; en particulier, les biofilms qui se forment à l'intérieur du circuit d'eau sont très difficiles à décoller.

Le réacteur est muni d'un piston dans sa partie supérieure, qui permet de ramener le volume de gaz à son niveau initial après prélèvement d'un certain volume d'eau.

### 3.2. Traitement des données d'oxygène.

L'électrode nous fournit des données en principe proportionnelles aux pressions partielles d'oxygène phase gazeuse, après recalibration systématique en fonction des mesures effectuées au cours des mises à l'air successives. Il est nécessaire de traiter ces séries de données pour en extraire des estimations des consommations d'oxygène en phase aqueuse.

#### Mise en équation du problème.

On supposera que les gaz sont parfaits et que la solubilité de l'oxygène est décrite par la loi de Henry.

Soit  $M_G$  la masse (en moles) d'oxygène dans le volume de gaz. On a :

$$\frac{dM_G}{dt} = \frac{V_G}{RT} \times \frac{dp_G}{dt} = k \times (p_E - p_G) + k_f \times (p_S - p_G) - k_{el} \times p_G$$

où  $V_G$  est le volume d'air,  $p_G$  la pression partielle d'oxygène dans la gaz surnageant,  $p_E$  la pression partielle d'oxygène dans l'eau.  $T$  est la température absolue et  $R$  la constante des gaz parfaits, soit  $0.082057$  litre.atm.deg<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.  $k$  est une constante (moleS.atm<sup>-1</sup>.S<sup>-1</sup>) qui caractérise l'intensité des échanges eadgaz.  $p_S$  est la pression partielle à saturation dans l'air. On peut employer une cinétique d'échange d'ordre 1 sous réserve que les deux milieux (eau et gaz) sont homogènes. Les facteurs physiques dont dépend  $k$  sont principalement le nombre et la taille des bulles, ainsi que leur temps de séjour dans le réacteur, donc  $k$  dépendra d'abord de la puissance du jet et dans une moindre mesure du volume d'eau qui influence le temps de séjour des bulles. Les volumes respectifs d'eau et de gaz  $k_f$  est un terme de fuite, qui tend à équilibrer le gaz contenu dans le réacteur avec l'atmosphère. Nous n'avons pas pu déterminer quel était précisément le lieu de la fuite, il pourrait s'agir a priori d'une connexion (bouchon du réacteur par exemple), de diffusion au travers des tuyaux, ou bien encore de fuites au niveau de la membrane de la pompe de circulation.  $k_{el}$  est le terme de consommation par l'électrode.

La concentration d'oxygène dans l'eau est donnée par

$$C_E = \frac{P_E}{C_H} ,$$

où  $C_H$  est l'inverse de la constante de Henri. A 20°C,  $C_H$  vaut  $729.52$  atm.l.mole<sup>-1</sup> (Benson et Krause, 1980).

L'évolution de la masse d'oxygène (en moles) contenue dans l'eau est donnée par :

$$\frac{dM_E}{dt} = \frac{V_E}{C_H} \times \frac{dp_E}{dt} = -k \times (p_E - p_G) - V_E \times \phi$$

où  $\phi$  est la respiration qu'on cherche à mesurer (en moles.s<sup>-1</sup>.l<sup>-1</sup>).

En outre, la réponse du capteur d'oxygène n'est pas immédiate. Pour traduire le retard de la mesure, on peut écrire que l'équation différentielle qui régit la mesure est :



$$\frac{dm}{dt} = \alpha(p_G - m)$$

On arrive finalement au système différentiel suivant :

$$\begin{cases} \frac{dm}{dt} = \alpha(p_G - m) \\ \frac{dp_G}{dt} = \frac{RT}{V_G} (k \times p_E + k_F \times p_S - (k + k_F + k_{el}) \times p_G) \\ \frac{dp_E}{dt} = \frac{C_H}{V_E} (k \times p, - k \times p_E) - 4 \times C_H \end{cases}$$

Toute la question est de savoir comment et jusqu'à quel point on peut estimer  $\phi$  à partir du suivi au cours du temps de  $m$ .

*Première approche descriptive.*

On peut s'attendre à ce que  $\phi$  évolue assez lentement. Une première approximation serait de supposer  $\phi$  constant, au moins par morceaux assez longs (par rapport aux constantes de temps liées à  $k$  et  $\alpha$ ) et de négliger les fuites et la consommation par l'électrode.

Sous ces hypothèses, la quantité totale d'oxygène dans le système varie simplement en fonction de  $\phi$ , soit :

$$\frac{V_G}{RT} \times p_G + V_E \times C_E = Q = Q_0 - \phi \times V_E \times t$$

où  $Q$  est la quantité totale de moles d'oxygène dans le système. Ce bilan permet de calculer  $C_E$  à partir de  $p,$ , puis :

$$\frac{dp_G}{dt} = \frac{kRT}{V_G} \times \left[ \frac{C_H(Q_0 - \phi \times V_E \times t)}{V_E} - \left( 1 + \frac{V_G C_H}{V_E RT} \right) p_G \right]$$

Cette équation est de la forme :

$$\frac{dp_G}{dt} = a - bt - ct,$$

où

$$\begin{cases} a = kRT C_H Q_0 / (V_E \times V_G) \\ b = kRT C_H \phi V_E / (V_E \times V_G) \\ c = k \times (C_H / V_E + RT / V) \end{cases}$$

Sa solution générale est :

$$p_G = \frac{a}{c} - \frac{bt}{c} + \frac{b}{c^2} + A \exp(-ct)$$

Les courbes d'évolution de l'oxygène doivent donc tendre vers une droite décroissante. La pente asymptotique nous donne la consommation  $\phi$ , indépendamment de  $k$ , le coefficient d'échange aideau. Cette solution montre également l'importance majeure d'une bonne connaissance du

rapport  $\frac{e}{VE}$ .  $\phi$  est donné par  $\frac{P}{C_H} \left[ 1 + \frac{V_G}{V_E} \frac{C_H}{RT} \right]$  où  $P$  est la pente asymptotique estimée en  $\text{atm.s}^{-1}$ .

Si  $k$  est très faible (échanges air/eau trop faibles par rapport à l'échelle d'évolution de  $\phi$  ou bien au phasage de l'aération), le terme exponentiel va nous perturber. Il faudrait attendre des temps de mesure très long, avec des possibilités d'évolution pour  $\phi$  ou bien de fuites devenant sensibles dans le réacteur ou bien encore d'anoxie. L'expérience montre que l'ajustement de courbes exponentielles avec une dérive linéaire ne fournit en général que de piètres estimations, si la durée de l'expérience n'est pas très supérieure à la constante de temps de l'exponentielle et si le modèle n'est pas parfait (i.e. si  $\phi$  n'est pas exactement constant). Le problème posé par la fuite est sans doute quantitativement moins important, la fuite demeurant en principe assez faible, mais elle nous empêche théoriquement d'écrire l'équation de bilan au départ de cette première approche.

Notons que l'introduction de l'équation de réponse de l'électrode par rapport à la pression partielle en phase gazeuse ne modifie pas considérablement la discussion précédente. La prise en considération de cette équation introduit un terme exponentiel supplémentaire dans la solution  $y$ . Ce terme décroît très rapidement étant donnée la vitesse de réponse de l'électrode par rapport aux échanges eadgaz.

### Solution en filtrage

Ecrivons le système sous la forme :

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = \alpha \times (x_2 - x_1) \\ \frac{dx_2}{dt} = \beta \times x_3 + \beta_F \times p_{sat} - (\beta + \beta_F + \beta_{el}) \times x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} = \gamma \times (x_2 - x_3) - x_4 \times C_H \\ \frac{dx_4}{dt} = 0 \end{cases}$$

avec  $\beta = \frac{kRT}{V_G}$ ,  $\beta_F = \frac{k}{vc}$ ,  $\beta_{el} = \frac{k_{el} RT}{V_G}$  et  $y = \frac{k C_H}{VE}$ . On observe  $x_1$  (la mesure),  $x_2$  est la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse,  $x_3$  la pression partielle d'oxygène dans l'eau et  $x_4$  la consommation. L'équation Supplémentaire  $\frac{dx_4}{dt} = 0$  est un artifice qui, nous le verrons, permet de laisser  $\phi$  évoluer en fonction d'un bruit indépendant des autres variables, ce bruit fixé par l'utilisateur permettra en fait de définir la gamme de variation possible de  $\phi$  dans un intervalle de temps.

Selon le formalisme habituel en automatique (D'Andrea-Novet et Cohen de Lara, 1994) le système discrétisé peut être écrit :

$$\begin{cases} x_{k+1} = A_d x_k + B_d \mu_k \\ y_k = C x_k \end{cases}$$

La matrice du système (en temps discret, et en s'arrêtant au premier ordre) est :

$$\mathbf{A}, = \begin{vmatrix} 1 - \alpha \times \Delta t & \alpha x \Delta t & 0 & 0 \\ 0 & 1 - (\beta + \beta_F + \beta_{el}) \times \Delta t & \beta \times \Delta t & 0 \\ 0 & y x \Delta t & 1 - \gamma \times \Delta t & -\Delta t \times C_H \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

et la matrice d'observation est  $\mathbf{C} = [1 \ 0 \ 0 \ 0]$ , car seule  $x_1$ , la réponse du capteur, est observée.

Le terme de commande,  $u_k$ , se réduit à la pression partielle d'oxygène à saturation.

### *Observabilité-commandabilité*

L'observabilité et la commandabilité sont des propriétés importantes des systèmes dynamiques, qu'il importe de vérifier avant de les utiliser en estimation ou en commande. Ces deux propriétés peuvent être vérifiées en observant le rang de matrices un peu difficiles à calculer formellement.

Nous avons pu calculer que la matrice d'observabilité était bien de rang 4 et donc que le système était observable. En d'autres termes, à partir d'une série de mesures de la seule variable observable ( $x_1$ ), il est mathématiquement possible de reconstituer tout l'état du système et donc en particulier de calculer la consommation d'oxygène ( $x$ ).

Par contre, la matrice de commandabilité n'est pas de rang 4, c'est à dire qu'il n'est pas possible de piloter le système vers n'importe quel état à partir de la seule commande constituée par la pression partielle à saturation.

### *Construction d'un observateur de Luenberger*

Le système étant observable, nous pouvons construire un observateur.

Un observateur de Luenberger est une nouvelle série  $\hat{x}_k$  telle que la dynamique de l'erreur  $e_k = \hat{x}_k - x_k$  soit asymptotiquement stable (D'Andrea-Novel et Cohen de Lara, 1994). Pour construire cet observateur, on cherche une matrice L telle que  $\mathbf{A}_d - \mathbf{L}\mathbf{C}$  n'ait que des valeurs propres de parties réelle strictement inférieures à 1 en valeur absolue, et par définition de l'observateur :

$$\hat{x}_{k+1} = A_d \hat{x}_k + B_d \mu_k - L(C \hat{x}_k - y_k)$$

L est appelé "gain" du filtre. L'estimation initiale ( $A_d \hat{x}_k + B_d \mu_k$ ), est corrigée d'un facteur L en fonction de l'erreur observée par rapport à la mesure ( $C \hat{x}_k - y_k$ ). On vérifie aisément que l'erreur est donnée par :

$$e_{k+1} = (A_d - LC) e_k$$

Si les valeurs propres de  $\mathbf{A}_d - \mathbf{L}\mathbf{C}$  sont proches de zero, le filtre va converger très rapidement, alors qu'il sera nettement plus lent si les valeurs propres sont proches de 1. Finalement, c'est à l'utilisateur de choisir comment il veut "placer" son observateur, un filtre trop lent ne lui donnera

une estimation correcte qu'au bout d'un temps de mesure assez long, alors qu'un filtre trop rapide sera très sensible à des bruits de mesure (noter au passage que la notion de bruit de mesure en principe totalement absente du filtre de Luenberger).

L peut être calculée à partir d'une matrice S, solution d'une équation de Riccati :

$$L = A_d S C' (R + C S C')^{-1},$$

où le ' indique la transposition.

S est solution définie positive de  $S = Q + A_d S A_d' - A_d S C' (R + C S C')^{-1} C S A_d'$ .

Q et R sont deux matrices arbitraires mais symétriques et positives à se donner au départ. Bien entendu, les valeurs propres de  $A_d - LC$  dépendront de ces deux matrices. S peut être construite comme limite d'une suite facile à programmer, mais la convergence est très longue. Il est préférable de chercher directement la solution S, nous avons pour cela utilisé la méthode de Laub (1979) employée dans le logiciel Scilab (projet META-2).

### Filtre de Kalman.

Nous n'avons pas directement employé le filtre de Kalman pour estimer la consommation. Mais la comparaison des filtres de Kalman et de Luenberger permet de donner un sens physique aux matrices Q et R (D'Andrea-Novet et Cohen de Lara, 1994).

Toujours selon les notations de D'Andréa-Novet et Cohen de Lara (1994) et selon le formalisme de Kalman, le système peut s'écrire :

$$\begin{cases} x_{k+1} = A_d x_k + B_d \mu_k + v_k \\ y_k = C x_k + w_k \end{cases}$$

où on introduit,  $v_k$ , le bruit d'état, et  $w_k$ , le bruit de mesure.

Les  $x_k$  et les  $y_k$  sont considérés comme des variables aléatoires. Le filtre de Kalman-Bucy donne un estimateur de l'espérance de  $x_k$  connaissant tous les  $y_k$  précédents (soit  $\mathbb{Y}_k$ ) et de la dispersion de l'erreur  $e_k = \hat{x}_k - x_k$ .

Le filtre peut s'écrire :  $\hat{x}_{k+1} = A_d \hat{x}_k + L_{k+1} (y_{k+1} - C A_d \hat{x}_k)$ , les  $L_k$  étant calculés selon une procédure que nous ne détaillons pas ici.

On montre que  $L_k$  tend vers une matrice  $L$ ,  $L = S C' (R + C S C')^{-1}$  où S est toujours la solution définie positive de l'équation de Riccati, où Q est la dispersion d'état et R la dispersion de mesure, soit les dispersions des bruits gaussiens  $v_k$  et  $w_k$ .

L'observateur  $\hat{x}_{k+1} = A_d \hat{x}_k + L_{KB} (y_{k+1} - C A_d \hat{x}_k)$  peut être considéré comme une version implicite de l'observateur de Luenberger, la correction étant effectuée à partir de l'observation au **pas k+1** ou lieu de l'observation au pas k dans le cas du filtre de Luenberger. De fait, la matrice de gain de Luenberger est égale à  $A_d L_{KB}$ , et inclut donc un pas de dynamique de plus que L.

En pratique, un filtrage de Kalman ou un estimateur de Luenberger construits à partir des mêmes matrices Q et R donnent des résultats indiscernables. Comme le filtre de Luenberger est plus rapide, il est préférable de construire une fois pour toutes la matrice L de Luenberger et utiliser

ce filtre, tout en donnant un sens en termes de bruits d'état ou de mesure à Q et R bien que les notions de bruit soient absentes de la théorie de Luenberger.

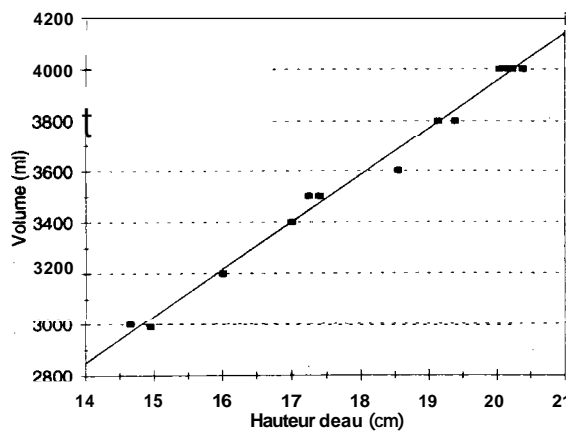
### 3.3 Estimation des paramètres du réacteur.

Le modèle comporte cinq paramètres,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta_F$ ,  $\beta_{el}$  et  $\gamma$ . Nous pouvons considérer ces cinq paramètres comme des variables de l'état et chercher à les filtrer. Mais on aboutirait à un système non linéaire, pour lesquels les problèmes de filtrage sont nettement plus complexes. De plus la dynamique propre des paramètres, autrement dit leurs bruits d'état sont complètement inconnus et probablement très sensibles. Ces cinq paramètres dépendent des constantes (plus ou moins constantes en réalité) que sont les volumes du réacteur (volume de gaz et volume d'eau) et leurs constantes cinétiques d'échange ( $k, k_1$ , et  $k_{el}$ ).

#### Volumes du réacteur

Une régression a été établie entre le positionnement du piston dans le réacteur et son volume (figure 3.4). Elle est donnée par :

$$Vol_{eau}(ml) = 273.557 + 183.947 \times h(cm)$$



**Figure 3.4 :** Volumes d'eau mesurés dans le réacteur en fonction de la hauteur mesurée.

Le volume d'air contenu au-dessus de l'eau et dans le circuit d'air est un paramètre important, car il contrôle la quantité d'oxygène pouvant éventuellement est redissoute dans l'eau au fur et à mesure de la consommation. Il a été initialement estimé à **130 ml** (avec le grand flacon de garde de l'électrode) puis **107 ml** avec le petit flacon de garde (soit à partir du **19.4.95**).

Il est apparu nécessaire d'avoir de meilleures estimations de ce volume. Pour l'expérimentation du 22 juin **1995**, un nouveau système de mesure du volume de gaz a été mis en place, il est basé sur des mesures de pression dans le réacteur et dans un volume de référence. Après une phase d'équilibrage à la pression atmosphérique ( $p_0$ ) la vanne qui sépare le volume de référence du stock de gaz du réacteur est fermée. Une nouvelle pression ( $p_1$ ) est générée dans le volume de référence, puis la vanne est ré-ouverte et les pressions d'équilibrent ( $p_2$ ). Par application de la loi des gaz parfaits (et donc à condition que les températures soient bien équilibrées), le volume de gaz dans le réacteur est donné par :

$$V_G = V_{Réf} \times \frac{p_1 - p_2}{p_2 - p_0}$$

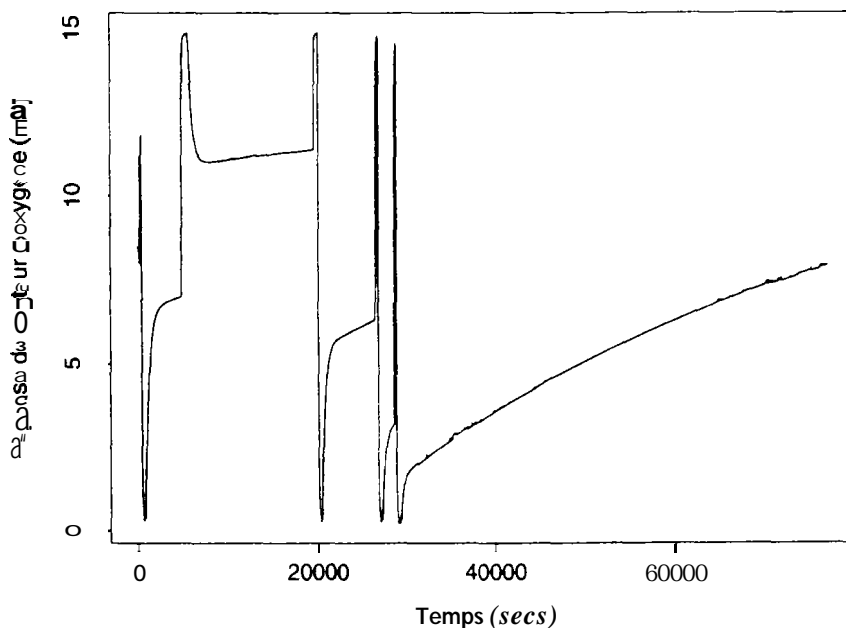
On notera que les erreurs d'offset ou de gain dans la calibration du capteur de pression n'ont pas de conséquences sur l'estimation du volume de gaz.

#### *Constantes de temps.*

Le temps caractéristique de l'électrode ( $1/\alpha$ ) peut être directement estimé par immersion de l'électrode dans un milieu donné. Il caractérise la vitesse à laquelle le signal tend vers un équilibre. Il a été estimé à 16'15secondes au cours d'expériences où l'électrode était placée dans un petit volume stérile et clos.

Les deux paramètres  $k$  et  $k_1$  ont été estimés à l'aide d'expériences sans consommation biologique d'oxygène, mais en injectant différentes concentrations d'azote au départ pour avoir des séries de données avec des conditions initiales d'oxygénation différentes.

Dans de telles expériences, le signal recueilli peut être ajusté par une somme d'exponentielles, tendant vers un équilibre. Leurs constantes de temps sont directement reliées aux valeurs propres de la matrice du système, et dépendent donc des paramètres à estimer. La mesure de ces constantes devrait donc nous permettre d'estimer les paramètres. La figure 3.5 donne un exemple de résultats bruts obtenus au cours de ces expérimentations.



**Figure 3.5** : Evolution du signal mesuré en phase gazeuse dans une expérience sous azote. La phase gazeuse est initialement remplacée par de l'azote, ce qui conduit à un signal correspondant à une concentration d'oxygène nulle. Puis le circuit étant fermé et le système d'échanges eadgaz mis en route, on observe une remontée rapide du signal mesuré en phase gazeuse, elle correspond à une phase d'équilibrage due aux échanges eadgaz. Par la suite, le signal mesuré continue de monter, il s'agit là de l'effet du phénomène de fuite.

#### *Approche directe (simplifiée).*

Après un certain temps, les pressions partielles et le signal mesuré seront presque équilibrés (soit  $p = p_{GAZ} = p_{EAU} = m$ ). L'équation régissant l'évolution de  $p$  est :

$$\left( \frac{V_G}{RT} + \frac{V_E}{C_H} \right) \frac{dp}{dt} = k_F (p_{sat} - p)$$

$k_F$  est donc relié à la constante de temps correspondant à la dérive la plus longue par :

$$k_F \times \tau_F = \left( \frac{V_G}{RT} + \frac{V_E}{C_H} \right)$$

Au contraire,  $k$  doit être estimé à partir des observations du début de chaque série. Nous ferons alors l'hypothèse que les termes de fuite sont négligeables. Soit donc :

$$\frac{V_G \times p_G}{RT} + \frac{V_E \times p_E}{C_H} = C_{ie}$$

Cette équation permet d'estimer  $p_E$  en fonction de  $p$  et par substitution d'écrire l'équation d'évolution de  $p_G$ . Ce qui permet de relier  $k$  à la constante de temps ( $\tau$ ) d'évolution initiale de  $p_G$  :

$$k \times \tau = \frac{1}{\frac{RT}{V_G} + \frac{C_H}{V_E}}$$

### *Approche plus complète.*

En l'absence de consommation biologique d'oxygène, la solution générale du système en temps continu va s'écrire comme une somme de deux exponentielles dont les constantes de temps sont directement reliées aux valeurs propres de la matrice de dynamique du système simplifié (effet de  $a$  négligé) soit

$$A = \begin{bmatrix} -(k+k_F) \frac{RT}{V_G} & \frac{kRT}{V_G} \\ \frac{kC_H}{V_E} & -\frac{kC_H}{V_E} \end{bmatrix}$$

Ses valeurs propres annulent le polynôme caractéristique, soit :

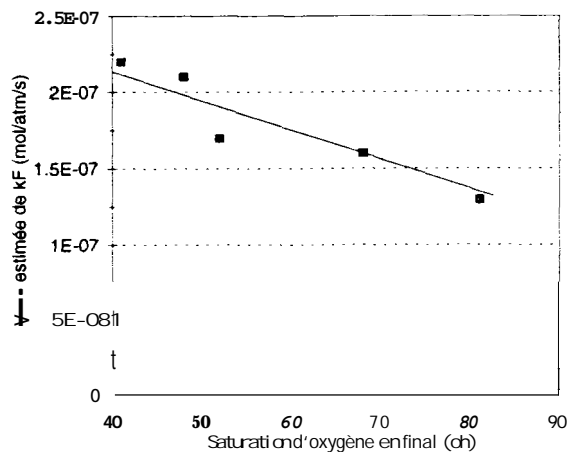
$$\lambda^2 + \lambda \left( \frac{kC_H}{V_E} + (k+k_F) \frac{RT}{V_G} \right) + \frac{k k_F C_H RT}{V_E V_G} = 0$$

Nous avons procédé à des ajustements de sommes de deux exponentielles, pour des durées très longues (typiquement un jour). Pour des durées plus courtes, l'exponentielle la plus lente n'était pas assez développée et ne pouvait pas être ajustée. Les deux constantes de temps ajustées ( $-1/\lambda_1$  et  $-1/\lambda_2$ ) permettent de recalculer les coefficients du polynôme et donc  $k$  et  $k_F$ .

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Série	Durée	Gamme O <sub>2</sub>	V <sub>E</sub>	V <sub>i</sub>	k	k <sub>F</sub>	k	k <sub>r</sub>
	sec.	%sat.	litres		mole.atm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup>			
		approx.			Estimation simplifiée		Estimation complète	
<b>Azote15</b>	16900	24-48	2.97	0.107	1.08210 <sup>-5</sup>	2.144 10 <sup>-7</sup>	1.078 10 <sup>-5</sup>	2.154 10 <sup>-7</sup>
<b>Azote 14</b>	46800	13.52	2.97	0.107	7.198 10 <sup>-6</sup>	1.68210 <sup>-7</sup>	7.798 10 <sup>-6</sup>	1.691 10 <sup>-7</sup>
<b>Azote 13'</b> )	<b>10600</b>	39-41	3.47	0.107	6.075 10 <sup>-6</sup>	2.226 10 <sup>-7</sup>	6.018 10 <sup>-6</sup>	2.247 10 <sup>-7</sup>
<b>Azote 13</b> <sup>(2)</sup>	161300	26-81	3.47	0.107	5.459 10 <sup>-6</sup>	1.310 10 <sup>-7</sup>	5.426 10 <sup>-6</sup>	1.318 10 <sup>-7</sup>
<b>Azote 12</b>	57400	45-68	4.00	0.107	5.205 10 <sup>-6</sup>	1.63110 <sup>-7</sup>	5.157 <b>10<sup>-6</sup></b>	1.646 10 <sup>-7</sup>

Il apparaît que les estimations simplifiées ne sont que peu différentes des estimations directes. C'est à dire qu'en pratique, les deux constantes de temps sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait presque pas d'interférences entre les deux processus exponentiels. Il apparaît également que k<sub>r</sub> est d'autant plus petit que la série utilisée pour l'ajuster est grande (figure 3.6). Ceci signifie que la fuite serait simulée plus exactement par un autre modèle qu'un ordre 1. Nous excluons a priori une évolution systématique de k<sub>r</sub> en fonction du temps, car k<sub>r</sub> doit dépendre des paramètres physiques du système, et le système n'a pas évolué. Il semble donc que k<sub>r</sub> soit d'autant plus petit que l'oxygène approche de la saturation (c'est à dire en pratique que l'expérience est longue).



**Figure 3.6 : Evolution du paramètre de fuite en fonction de la concentration en oxygène atteinte en fin d'expérience.**

On notera également que k, la constante d'échange eau/gaz, peut varier d'un facteur 2. Nous le verrons, ces variations sont nuisibles dans l'estimation de la consommation. Elles sont probablement dues à des variations du débit de la pompe dues à des pertes de charge dans le circuit de recirculation et également à des modifications de la forme du jet, le petit orifice pouvant partiellement s'obstruer.

L'ordre de grandeur de ce phénomène de fuite peut être assez considérable en cas de différence importante de pression partielle d'oxygène. En effet, pour une différence de pression partielle d'oxygène de 0.02 atmosphères (soit environ 10% de la saturation), sur deux heures, soit l'intervalle de temps typique entre deux ouvertures de réacteur, le flux d'oxygène de l'extérieur

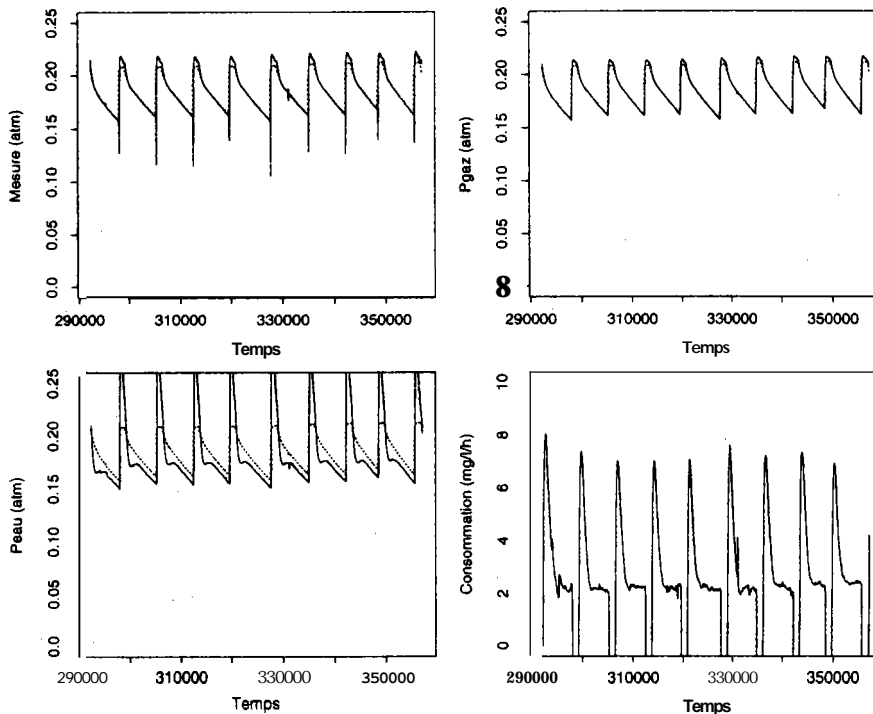


vers l'intérieur du réacteur est d'environ  $3 \cdot 10^{-5}$  moles, soit environ 2% du contenu total d'oxygène du réacteur en phase gazeuse.

La consommation d'oxygène par l'électrode a été mesurée au cours d'une expérience dans un petit circuit d'air et pour une durée de 4 jours. Nous avons calculé le coefficient  $k_{el}$  défini par :  $\frac{dp_G}{dt} = -k_{el} \times \frac{RT}{V_G} \times p_G$  ou  $\frac{dn_G}{dt} = -k_{el} \times p_G$ , où  $n_G$  est le nombre de moles consommées par l'électrode à une pression partielle égale à  $p_G$ . Nous avons mesuré un coefficient  $k_{el}$  égal à  $5.04 \cdot 10^{-11}$  mol.atm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, soit toujours nettement inférieur au terme de fuite. Il est donc raisonnable de négliger  $k_{el}$  dans l'estimation de  $k$  et  $k_s$ .

### 3.4. Sensibilité des résultats de consommation aux incertitudes sur les paramètres.

Au cours de cette partie, nous utilisons une série de mesures acquises au cours de l'expérience du 22 mars. L'expérience du 22 mars, menée sur des eaux décantées de la station d'épuration de Noisy le Grand, nous a permis d'effectuer différents tests. La figure 3.7 montre les mesures de pression partielle d'oxygène (courbe pointillée), les mesures réestimées par le filtre ( $x_1$ ), les pressions partielles d'oxygène estimées par le filtre ( $\hat{x}$ ), les pressions partielles d'oxygène dans l'eau estimées par le filtre ( $\hat{x}$ ) et les consommations d'oxygène estimées par le filtre ( $\hat{x}$ ).



**Figure 3.7 :** Mesures (trait pointillé sur les trois premières figures) et simulations par filtrage de la mesure, de la pression partielle d'oxygène en phase gazeuse, de la pression partielle d'oxygène en phase aqueuse et de la consommation d'oxygène en phase aqueuse. Données acquises au cours de l'expérimentation du 22 mars 1995.

Au cours des phases d'ouverture du réacteur, le filtre produit des résultats aberrants (il n'est pas pensable en particulier que les consommations d'oxygène subissent de telles variations). En

fait, le système différentiel qui décrit le comportement du filtre devrait être modifié pour tenir compte de l'ouverture. Comme nous ne l'avons pas fait, le filtre cherche à simuler les augmentations d'oxygène en phase gazeuse par une consommation négative très forte au moment de l'ouverture. On aurait pu envisager de modifier le système différentiel au moment des ouvertures du circuit d'air, mais il aurait fallu connaître avec précision le moment d'ouverture, ce que ne nous permettait pas le système d'ouverture à pas de temps fixe que nous avons employé. Il faut donc éliminer les estimations effectuées au cours des périodes d'ouverture du filtre et au cours des périodes de recalage du filtre après les fortes dérivées occasionnées par les ouvertures.

La figure 3.7 montre également que les pressions partielles en phase aqueuse sont toujours légèrement inférieures aux pressions partielles en phase gazeuse, c'est l'effet de la lenteur des échanges gazeux.

### *Erreur sur les estimations de volume.*

Les développements préalables, dans le cas d'une consommation quasi-constante et en négligeant les termes de fuite, nous ont montré que  $\phi$  pouvait être estimée par  $\frac{P}{C_H} \left( 1 + \frac{V_G}{V_E} \times \frac{C_H}{RT} \right)$  où  $P$  est la pente asymptotique théoriquement constante si  $\phi$  est effectivement constant. Cette expression illustre l'extrême importance d'une évaluation précise du rapport des volumes dès lors que  $\frac{V_G}{V_E}$  est de l'ordre de ou supérieur à  $\frac{RT}{C_H}$ , soit 0,033. L'imprécision sur  $\phi$  est directement proportionnelle à l'imprécision sur ce terme qui relie la pente asymptotique  $P$  et 4.

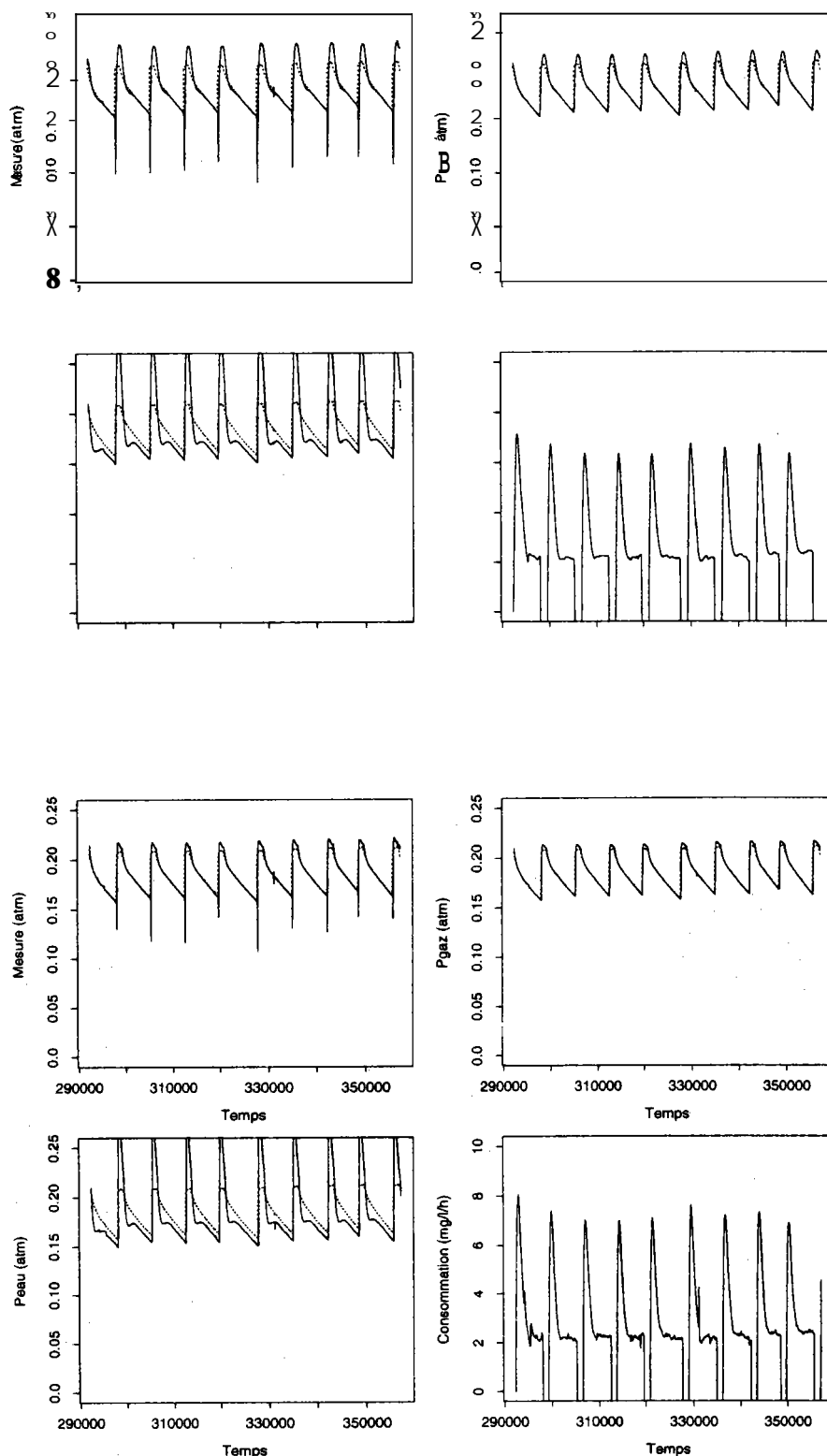
Notons au passage que 0,033 est le rapport de volume pour lequel il y a exactement autant d'oxygène à l'équilibre en phase gazeuse et en phase aqueuse.

### *Effet des bruits d'état et de mesure.*

Jouer sur les bruits d'état et de mesure permet de durcir ou de ramollir le filtre. Un filtre très mou produira des résultats lissés mais mettra beaucoup de temps à converger. Au contraire, un filtre durci convergera rapidement mais pourra générer un signal de sortie très oscillant, toutes les fluctuations du signal d'entrée étant transmises.

Un bruit de mesure important tend à ramollir le filtre. En effet, accepter un bruit important sur les mesures revient à accepter de les voir bouger sans pour autant transmettre les variations aux variables d'état puisqu'elles peuvent n'être que du bruit. Un bruit d'état important tend à durcir le filtre, en effet les variables d'état seront à même de répondre plus rapidement aux sollicitations induites par le signal d'entrée.

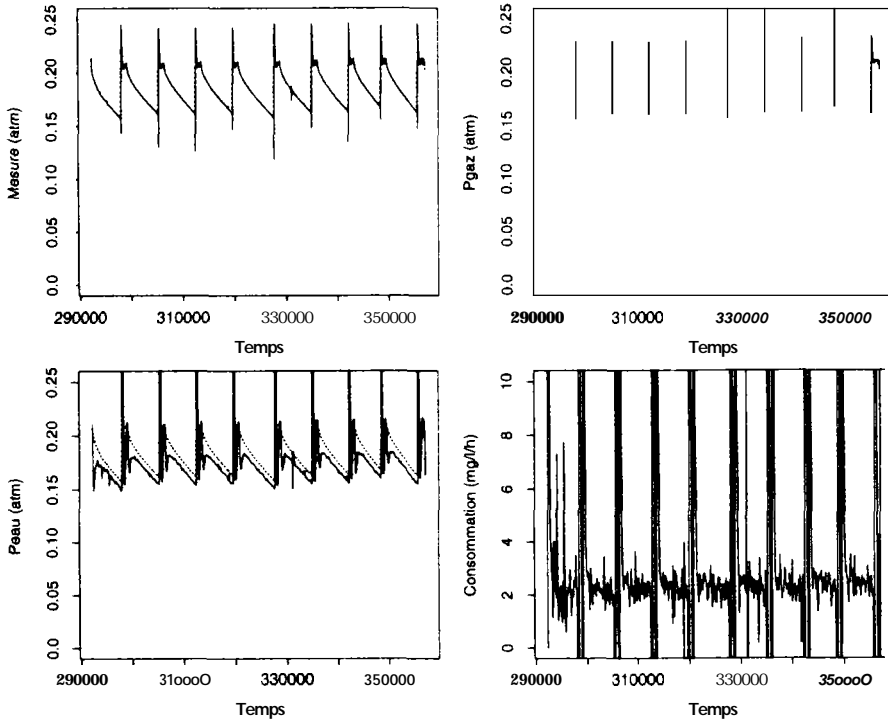
La variance du bruit de mesure que nous avons appliqué systématiquement était de  $4 \cdot 10^{-4}$ , soit un écart-type de  $2 \cdot 10^{-2}$  égal au dixième de la valeur maximale théorique de la mesure (soit la pression partielle atmosphérique d'oxygène). Il s'agit d'une valeur élevée, l'électrode ayant bien fonctionné dans la plupart des cas, le bruit de mesure était donc nettement inférieur à cette valeur. Les tests de sensibilités effectués (variances de bruit de mesure de  $4 \cdot 10^{-2}$  ou  $4 \cdot 10^{-4}$ , figures 3.8 a et 3.8 b) montrent que le filtre est très modérément "durci" par un bruit de mesure faible. L'effet serait beaucoup plus marqué si le signal produit par l'électrode était de moins bonne qualité, c'est à dire si le bruit effectif de l'électrode était plus fort.



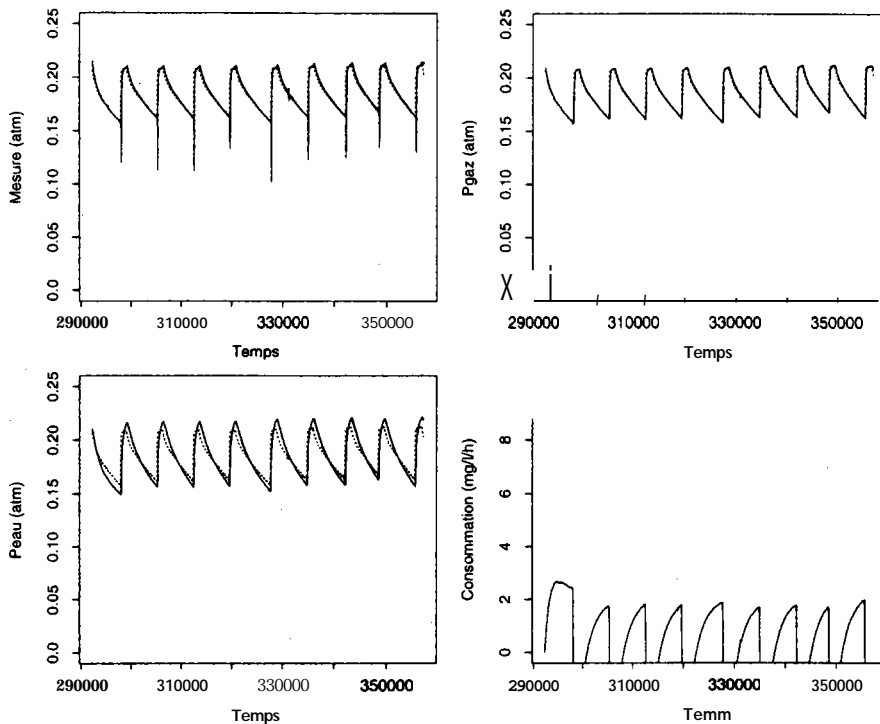
**Figure 3.8 b** : Résultats du filtrage avec une variance de bruit de mesure de  $4 \cdot 10^6$  (au lieu de  $4 \cdot 10^4$  dans la situation de référence)

Les différents bruits d'état ont également une grande importance sur le comportement du filtre, en particulier le bruit d'état sur le paramètre  $x_4$ , puisque c'est lui qui définit la dynamique possible de la consommation d'oxygène. S'il est très faible, les consommations ne varieront que très lentement à moins que les évolutions des mesures soient telles qu'une variation de  $x_4$  soit

rendue absolument nécessaire. Les figures 3.9 a et 3.9 b illustrent l'effet d'une modification du bruit d'état de  $x_4$ . Pour une variation relative des variances identiques, les résultats sont nettement plus spectaculaires que dans le cas du bruit de mesure. Un bruit d'état élevé autorise des variations importantes de la consommation. Ainsi, une petite fluctuation dans la mesure se répercute sous forme d'évolutions très rapides des consommations simulées, ce qui conduit à un signal apparemment bruité (figure 3.9 a). Au contraire, un bruit d'état faible empêchera les évolutions rapides de la consommation, les consommations simulées apparaîtront donc plus lissées. Mais en contrepartie, l'évolution attendue vers la consommation en oxygène réelle sera ralentie. Ainsi, après les fermetures du circuit d'air, il faudra du temps aux consommations simulées pour tendre à nouveau vers ce qui paraît être la valeur réelle (figure 3.9 b).



**Figure 3.9 a : Résultats du filtrage avec un bruit d'état de  $x_4$  de  $3 \cdot 10^{-12}$  (au lieu de  $3 \cdot 10^{-14}$  dans la situation de référence)**



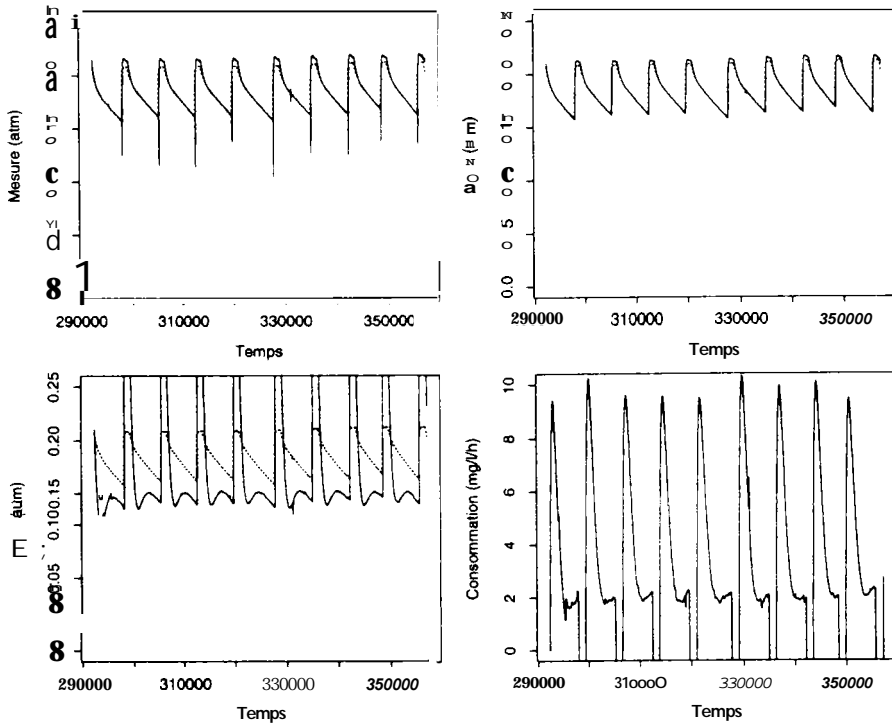
**Figure 3.9 a : Résultats du filtrage avec un bruit d'état de  $x_4$  de  $3 \cdot 10^{-16}$  (au lieu de  $3 \cdot 10^{-14}$  dans la situation de référence)**

### Erreur d'évaluation de $k$ .

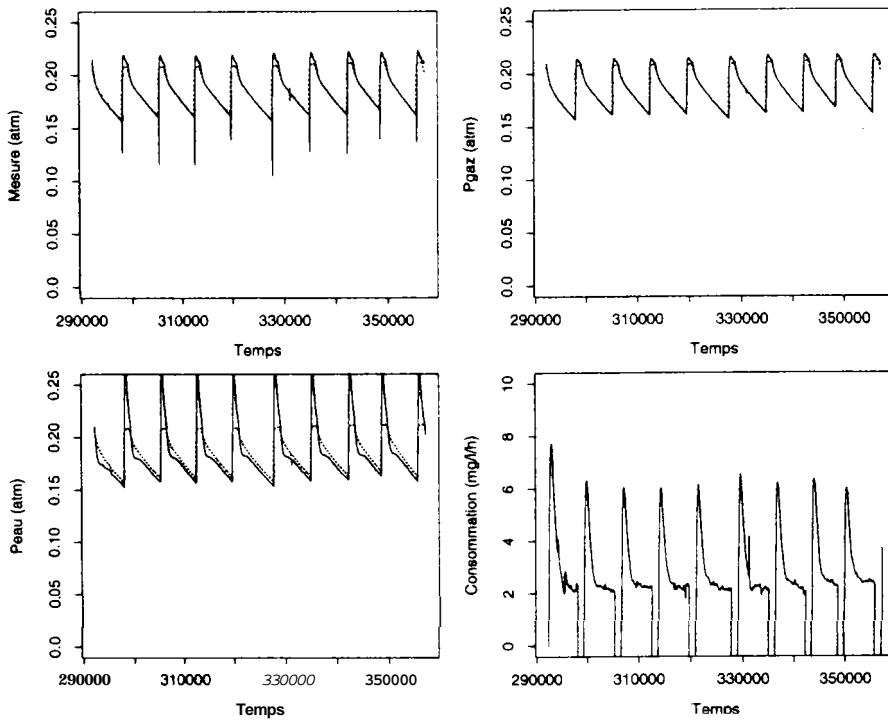
$k$  est le paramètre qui caractérise l'intensité des échanges entre phase liquide et phase gazeuse. Si  $k$  est très élevé, c'est à dire si les échanges eadgaz sont très intenses, la réponse du capteur d'oxygène convergera très rapidement vers la consommation réelle dans le réacteur, à un facteur multiplicatif près (voir ci-dessus). La réponse du système réel, comme celle du système d'équations différentielles qui nous sert de modèle ne dépend presque plus de  $k$ , les estimations de consommation seront donc également indépendantes de  $k$ . C'est la situation idéale que nous avons cherché à atteindre.

Hélas, les échanges eadgaz sont des phénomènes lents, limitants dans bien des cas (épuration biologique par exemple). **Dans** le cas du réacteur, l'échelle de temps du processus d'échange eadgaz n'était que faiblement inférieure au temps qui séparait deux phases successives d'oxygénation, la pente asymptotique n'est donc pas atteinte et l'utilisation de la technique de filtrage nous permet en principe d'éliminer l'effet de  $k$  sur le signal mesuré et d'atteindre directement la consommation.

Les figures 3.10 a et 3.10 b illustrent l'effet d'une mauvaise estimation de  $k$  par excès ou par défaut. Une valeur de  $k$  trop faible tend à diminuer la valeur estimée des concentrations dans l'eau après chaque remise en route du pilote, car les échanges eadgaz étant faibles il faut des concentrations dans l'eau très faibles pour simuler la diminution de concentrations observée en phase gazeuse. Réciproquement, un valeur trop forte de  $k$ , conduira à des estimations trop élevées pour  $k$ , qui ne diminueront que trop lentement.



**Figure 3.10 a : Filtrage obtenu avec une valeur du coefficient d'échange eadgaz,  $k$ , de  $2 \cdot 10^{-6}$  au lieu de  $6 \cdot 10^{-6}$  par défaut.**



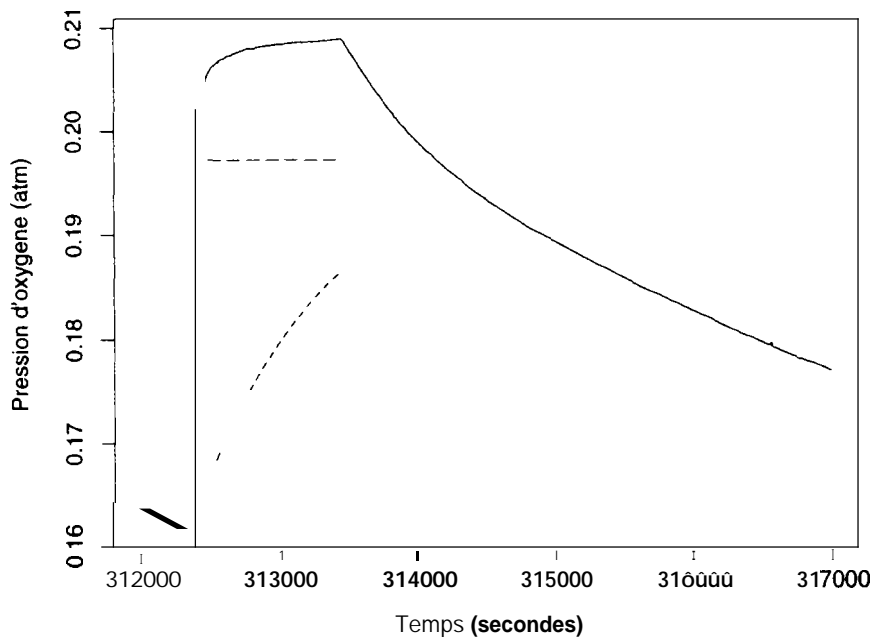
**Figure 3.10 b : Filtrage obtenu avec une valeur au coefficient d'échange eadgaz,  $k$ , de  $10 \cdot 10^{-6}$  au lieu de  $6 \cdot 10^{-6}$  par défaut.**

Une mauvaise estimation de  $k$  tend à augmenter le délai à partir duquel le filtre donne un résultat de consommation acceptable.  $k$  étant forcément variable à cause de problèmes de colmatage partiel du circuit de recirculation, il serait nécessaire de pouvoir estimer  $k$  en cours de filtrage. Hélas, cette estimation conduirait à un filtrage non linéaire pour lequel il n'existe pas de

théorie aussi efficace que dans le cas des systèmes linéaires. Une possibilité serait de rechercher systématiquement la valeur de  $k$  qui donne l'évolution la plus linéaire de la concentration dans l'eau après les remises en circulation, mais cette technique ne nous paraît pas aisément automatisable dans l'immédiat.

Par contre, il est probablement possible d'améliorer l'estimation après chaque nouvelle fermeture en partant de valeurs plus réalistes des concentrations. La figure 3.7 illustre la très mauvaise évaluation des variables  $x_3$  et  $x_4$  en fin de période d'ouverture. Nous avons amélioré l'estimation en utilisant un paramétrage différent du modèle pour le filtrage au cours des périodes d'ouverture, i.e. en supposant simplement que le coefficient de fuite ( $k_F$ ) devenait arbitrairement très élevé, mais nous ne sommes parvenu à un calage satisfaisant du filtre. En fait, il devient "peu" observable, car l'influence de la consommation dans le réacteur sur la mesure au niveau du capteur est extrêmement faible. Par contre, la variable  $x_2$  qui simule la concentration en phase gazeuse est très fortement influencée par l'apport d'air extérieur. La réoxygénation forcée (facteur influent principal) n'étant que médiocrement paramétrée par une augmentation arbitraire de la fuite, les valeurs imulées de  $x_2$  deviennent rapidement aberrantes, entraînant un très mauvais comportement de l'ensemble du filtre. Enfin, les instants d'ouverture et de fermeture des vannes n'étant pas précisément connus nous cherchions à appliquer le nouveau système dynamique au cours de périodes où il n'était pas forcément valide, ce qui introduisait une source d'erreur supplémentaire.

Il serait sans doute préférable de simplement arrêter le filtrage dès l'ouverture du réacteur et de simuler l'évolution de la concentration dans le réacteur à **partir** de la dernière estimation de  $\mathcal{C}$  et des valeurs données des paramètres ( $k, V_E$  ...). La concentration en phase gazeuse pourrait soit être arbitrairement supposée égale à la saturation soit estimée à chaque pas de temps à partir des mesures fournies par le capteur. La figure 3.1 1 illustre le comportement de la concentration d'oxygène dans le réacteur dans la cas d'une pression d'oxygène en phase gazeuse arbitrairement constante, et démontre que la concentration d'oxygène au moment de la fermeture est encore assez éloignée de la saturation.



**Figure 3.11 : Evolution théorique de la concentration dans le réacteur au cours d'une phase de réaération (en tireté fin). Le trait continu est la mesure d'oxygène dissous en phase gazeuse, le tireté élargi donne la concentration limite théorique en phase aqueuse compte tenu de la dernière estimation de la consommation et du coefficient d'échange eadgaz supposé connu. Données tirées de l'expérimentation du 22 mars 1995.**

La recherche du meilleur ensemble de bruits est en réalité une tâche délicate dans laquelle intervient l'expérience de l'opérateur. Il est parfois possible de connaître **a priori** le bruit de mesure d'un capteur, mais il est susceptible de varier si le capteur n'est pas parfait. En particulier, nous avons pu noter que la validité de la réponse apportée par le capteur n'était pas indentique au cours de toutes les expériences en raison notamment de la présence de gouttelettes d'eau. Par contre, l'estimation indépendante du bruit d'état est souvent impossible. En outre, il faut noter que le jeu de bruits de mesure ou d'état qui conduit à une matrice **L** donnée n'est pas unique, des bruits de mesure ou d'état peuvent se compenser. En particulier, multiplier toutes les variances des bruits par une même constante produira exactement la même matrice de gain **L**. Finalement, l'opérateur doit décider à qui il fait le plus confiance : à certaines équations du modèle dont les bruits d'état seront faibles, ou bien aux mesures auxquelles il imposera alors des bruits faibles. Dans l'état actuel nous avons obtenu par tâtonnement un jeu de bruits satisfaisant.

### 3.5. Conclusion

Le réacteur que nous avons conçu puis amélioré au cours du déroulement de ce programme répond finalement bien aux exigences de départ, moyennant un certain nombre de précautions dont l'importance est apparue en cours de projet.

- a. une très bonne estimation du volume de gaz en particulier est nécessaire. La solution la plus efficace est basée sur les mesures de pression.
- b. Un problème est posé par l'évolution du débit de la pompe ou de la puissance du jet, qui provoquent des variations du coefficient d'échange **k**. Les incertitudes sur **k** augmentent



#### 4. RÉSULTATS OBTENUS IN SITU.

Pendant la campagne de mesures sur les sites de Boulogne, 6 pluies ont été échantillonnées entre août 1994 et septembre 1995 : 2 événements en amont, 1 en aval plus 2 pluies échantillonnées simultanément en amont et en aval et 2 temps sec. Pour évaluer l'influence d'un grand bassin versant sur les caractéristiques des eaux transportées, une pluie et un temps sec ont été échantillonnés à Clichy (tableau **4.0**).

L'analyse de qualité des eaux par temps de pluie exige que soient bien différenciés les échantillons qui seront représentatifs du temps sec et ceux qui pourront être caractéristiques d'une situation pluvieuse. Cette différenciation est basée sur l'hydrologie en utilisant les hauteurs d'eau comme indicateur, et sur la conductivité comme indicateur de présence d'eaux de ruissellement de conductivité en général beaucoup plus faible que les eaux usées.

Les hydrogrammes (figure 4.2) démontrent une variation journalière des hauteurs d'eau dans le réseau plus importante au site amont ; la même différence a également été observée pendant les pluies. Le cycle jour-nuit sur le site amont se caractérise par un minimum de débit autour de 5 heures du matin suivi par un maximum vers 9 heures. Après une légère diminution dans l'après-midi une deuxième pointe se produit généralement vers 19 heures, suivi par diminution jusqu'à 5 heures du matin. Afin de définir la période de ruissellement, pour chaque événement pluvieux, les hauteurs sont comparées aux hauteurs d'eau par temps sec en temps sec dans les jours qui précèdent l'événement échantillonné. Il faut noter que le niveau de temps sec au site aval a varié considérablement au cours de la campagne de mesures en raison de travaux à proximité et en fonction de la gestion de certains équipements du réseau, ce qui a rendu cette procédure parfois délicate. Les hyetogrammes (figure 4.1) incluent aussi les 24 heures précédant l'échantillonnage pour évaluer la pluviosité de la période. Par exemple la pluie interceptée le **24/5/95** était précédée par un événement orageux susceptible d'avoir remis en suspension certains dépôts.

Dans le tableau **4.1**, les échantillons spécifiés dans la colonne "ruissellement" sont ceux dont certaines caractéristiques (hauteur d'eau dans le réseau ou conductivité) sont significativement différentes de celles du temps sec. Cette sélection a été utilisée pour la comparer temps sec et temps de pluie au paragraphe 5. Sauf pour la très petite pluie du 8 janvier, au cours de laquelle les caractéristiques physico-chimiques de l'eau du réseau n'ont été que très peu modifiées, les deux critères de reconnaissance des échantillons caractéristiques du temps de pluie ont donné des résultats tout à fait comparables.

La comparaison des hydrogrammes et de pluviogrammes disponibles (figures **4.1** et **4.2**) montrent la coïncidence des événements pluvieux avec l'augmentation des hauteurs dans le réseau. Sur ces bassins versants de superficie limitée, la hauteur dépend de l'intensité maximale plutôt que de la lame d'eau tombée.

Date	Station	échantillonnage		N° d'échantillons "ruissellement" hauteur / cond.(")	durée pluie	lame (mm)	intens. (mm/h)	
		début	fin					
18/08/94	<b>M</b>	<u>sec</u> (*)	11:30	11:30	-			
30/08/94	<b>M</b>	<u>sec</u>	06:00	06:00				
04/12/95	<b>M</b>	pluie	07:06	11:54	1 au 5 / 1 au 4	2h	38	40
08/10/95	<b>M</b>	pluie	13:00	17:48	1 au 10 /rien	3h	18	20
24/10/95	<b>M</b>	pluie	21:30	04:42	tous	(2)10h	(2)100	20
	<b>V</b>	pluie	21:45	04:57	tous	=	=	-
25/04/95	<b>V</b>	pluie	09:54	13:42	1 au 11	1h	8	40
16/05/95	<b>M</b>	pluie	18:24	23:14	tous	8h	182	100
	<b>V</b>	pluie	19:26	00:14	tous	=	=	-
13/06/95	<b>V</b>	<u>sec</u> (*)	16:30	16:30				
22/06/95	<b>V</b>	<u>sec</u>	11:00	11:00				
18/09/95	<b>d</b>	pluie	12:20	17:08	tous			
18/10/96	<b>d</b>	sec	11:30	11:30	tous			

**Tableau 4.1 : Les événements pluvieux échantillonnés au cours de la campagne à Boulogne. L'échantillonnage a été fait suite à une augmentation du niveau dans le réseau après une précipitation suffisante M:amont, V:aval, (\*): essai préliminaire (bis), ('): voir texte, (2): estimation**

Les événements pluvieux, interceptés peuvent être décrits globalement comme suit:

4/12/94: une petite pluie matinale, sans antécédents pluvieux importants, précédée par une autre, qui cependant n'avait pas atteint le seuil de déclenchement

8/1/95: une petite pluie à la mi-journée, après plus d'une semaine de temps sec. Le niveau de temps sec dans le réseau était à + 40 mm, pour des raisons inconnues.

24/1/95: une longue pluie le soir, 48 heures après une journée de très fortes précipitations.

25/4/95: une petite pluie matinale, précédée par une très forte précipitation le jour précédent. Le niveau de temps sec dans le réseau était à + 250 mm, en raison des travaux sur le réseau.

16/5/95: une forte et longue pluie à partir de la fin de l'après-midi, après quelques semaines de temps sec

Les petites pluies ont toutes été interceptées pendant la journée, et les événements orageux plutôt dans la soirée. Les pluies matinales étaient plus courtes et moins fortes que les pluies de fin de journée, elles n'ont que partiellement modifié la qualité de l'eau du réseau. Les pluies du soir, plus fortes, produisaient une chute de la conductivité et de la teneur en **MES**. Cet effet résulte de

la conjonction de la force des pluies et de la faiblesse des débits de temps sec en début de soirée. La figure 4.2 illustre la plus forte diminution des conductivités au cours des événements observés en début de soirée. Dans la plupart des cas, des valeurs plus fortes de turbidité sont observées en début d'événement, alors que les turbidités diminuent fortement par la suite pour atteindre des valeurs inférieures au temps sec (figure 4.3). La relation entre la conductivité et les teneurs en ammonium montre une corrélation globalement positive attendue. Des surcroît, elle se présente sous la forme d'un triangle dont les trois extrémités sont constituées par les eaux usées faiblement chargées au court du cycle jourhuit de temps sec, les eaux usées fortement chargées au cours du même cycle et les eaux de ruissellement dont la conductivité et la teneur en ammonium sont faibles par rapport aux eaux usées (figure 4.4). On retrouve presque les mêmes relations entre le COD et la conductivité. Les valeurs inhabituelles de la conductivité de plus de  $1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  par temps sec sont dû à une pollution ponctuelle systématiquement observée au petit matin au COUN des suivis de temps de 24 heures. Son origine n'a pas pu être décelée.

Toutes les mesures effectuées sur les échantillons collectés en réseau sont visualisés chronologiquement par événement dans les graphiques présentés à la suite de ce chapitre. Les valeurs utilisées sont tabulées en annexe.

	turbidité	cond.	NH <sub>4</sub>	DCO	DBO <sub>5</sub>	COD	bact.	changement
<b>AMONT</b>								
4/12/94	+140/-60	-60	+180	-30	-45	-45	-50	localisé
<b>8/1/95</b>	+80	0	-40	-30	+20	0	-70	localisé
24/1/95	+50/0	-70	-70	-65	-50/0	-70	-60	global
16/5/95	+70/-70	-80	-85	50/-80	ND	-60	<b>50/-85</b>	global
<b>CLICHY</b>								
18/9/95	+200/-20	-30	+60	80/-25	-25	-20	ND	localisé

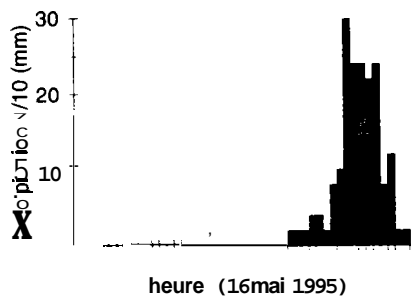
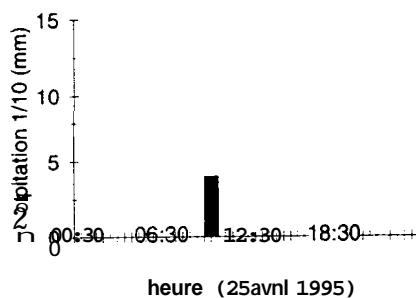
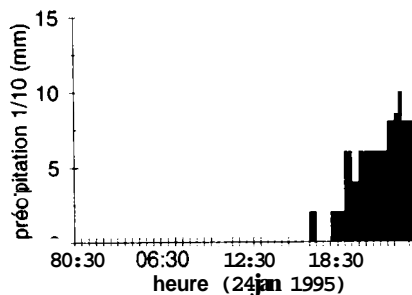
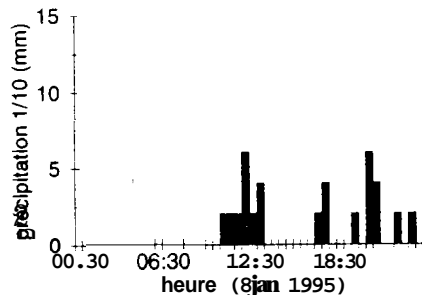
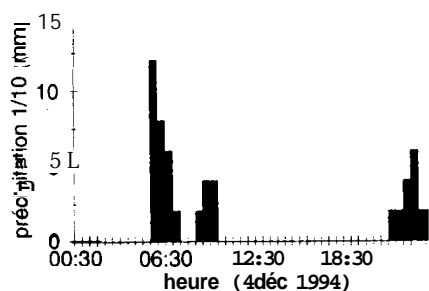
**Tableau 4.11 : Evolution des paramètres en temps de pluie en pourcentage de valeurs de temps sec. Les changements pour les deux premières pluies n'étaient que temporaire, évoluant par la suite vers les valeurs du temps sec. Les différences de moins de 20% ne sont pas significatives. La mention "localisé" signifie que quelques échantillons seulement dans la séries des échantillons collectés sont concernés par l'évolution mentionnée dans le tableau.**

L'impact des pluies d'intensités différentes est bien illustré par les événements de 8 et 24 janvier 1995 (tableau 4. Q). La conductivité et surtout l'ammonium illustrent bien l'évolution de la qualité des eaux en réseau au cours des événements pluvieux. Pendant les petites pluies (par exemple le 8/1/95) les concentrations ne diminuent que légèrement par rapport au temps sec, mais les jours de fortes pluies (le 24/1/95 et 16/5/95), elles chutent fortement. Comme l'ammonium et surtout conductivité restent relativement constants en temps sec, le principal facteur d'influence est la présence d'eau de ruissellement. Par exemple, au cours de l'événement du 16 mai 1995, une conductivité de  $225\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a été mesurée en moyenne durant 3,5 heures, elle correspond à une lame d'eau de ruissellement en excès d'environ 175 mm compte tenu d'une conductivité des eaux usées de  $900\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , d'un débit de temps sec de 24 fs et d'une conductivité des eaux de ruissellement de  $150\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (soit la plus faible valeur mesurée au cours de l'étude). Compte tenu des approximations faites (notamment celle qui concerne la conductivité des eaux de ruissellement), cette estimation ne diffère guère des 182 mm mesurés par la **SAFEGE**, le coefficient de ruissellement sur ce bassin très urbanisé étant probablement supérieur à 80%.

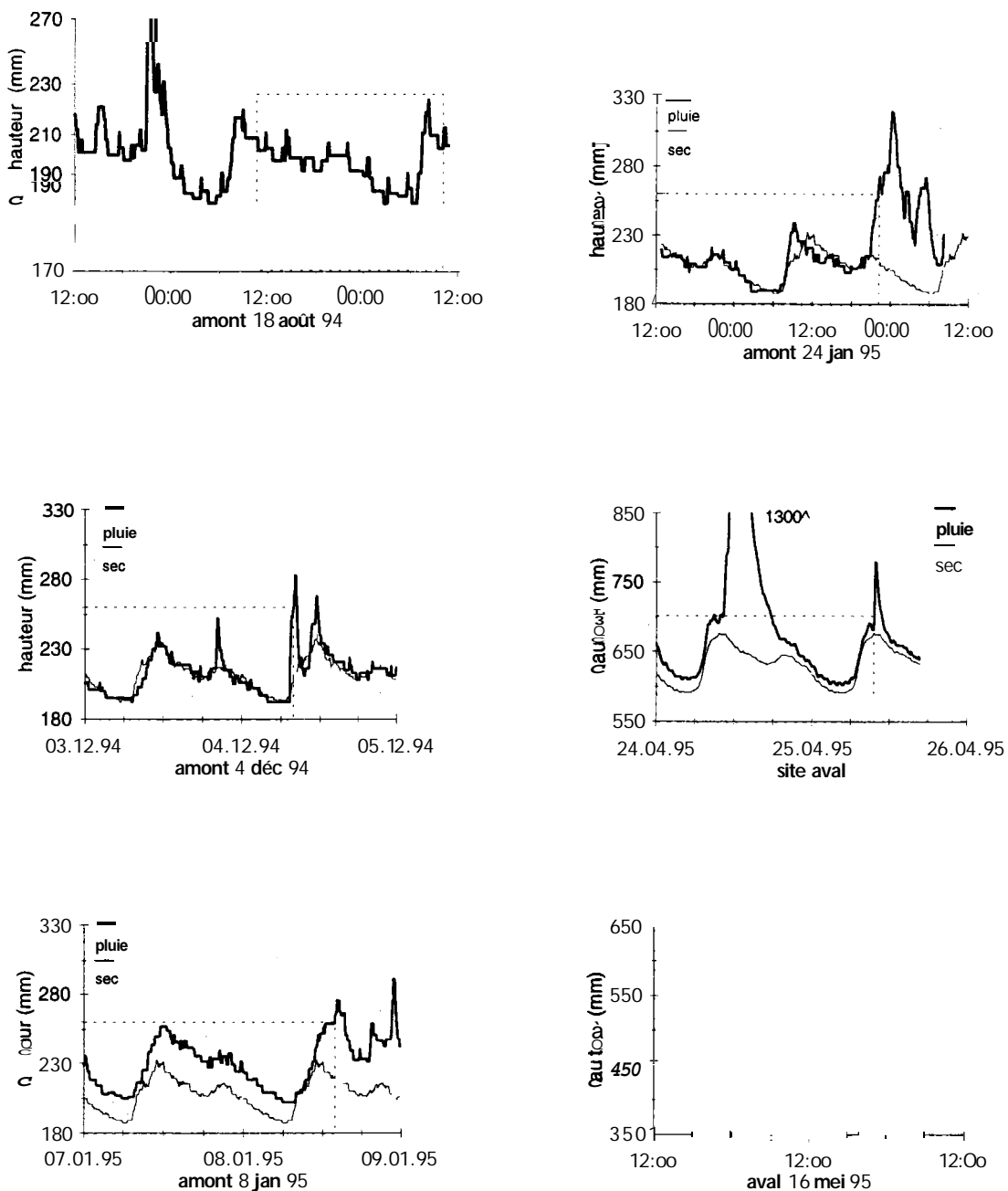
Les séries de turbidité par contre ne montrent pas que des effets de dilution. Le 4 décembre 1994, la turbidité a d'abord augmenté jusqu'à 140% de la valeur de temps sec puis diminué jusqu'à 60% de la valeur de temps sec avant de remonter à la valeur de temps sec. La diminution des valeurs des paramètres de qualité pendant la pluie de 24 janvier au soir coïncide avec une baisse dans le cycle journalier des paramètres de qualité (en dehors de la conductivité) et rend ainsi l'évaluation spécifique de l'effet du ruissellement plus difficile. De plus, il est probable que les fortes pluies précédentes ont enlevé les dépôts. Pour les pluies suivantes, l'augmentation de turbidité en début d'événement est systématique. C'est l'effet généralement nommé "first flush", observable dans certains cas sur de petits bassins versants, témoignant très probablement de phénomènes d'érosion mais dont la généralité aussi bien que la signification d'un point de vue dimensionnement des ouvrages a récemment été discutée (Saget et al, 1996).

La figure 4.5 démontre l'importance des phénomènes d'érosion sur la composition des eaux de temps de pluie dans ce petit bassin unitaire. Nous utilisons la turbidité comme indicateur valide des MES (voir chapitre 5), et nous supposons (hypothèse mineure) que les conductivités suivent des lois simples de dilution au cours de processus de mélange. Pour tous les événements, le début du ruissellement est marqué par des turbidités nettement supérieures à la turbidité qu'aurait eu de l'eau du réseau de temps sec mélangée à de l'eau de pluie. Pour les trois plus fortes pluies (i.e. en dehors de la faible pluie du 8 janvier) l'excès est supérieur à un facteur de 5 et les dépôts de surface ou de réseau constituent donc l'essentiel des particules transportées. Par la suite, après 30 à 90 minutes, les turbidités retournent sensiblement au faisceau des droites de dilution des eaux usées.

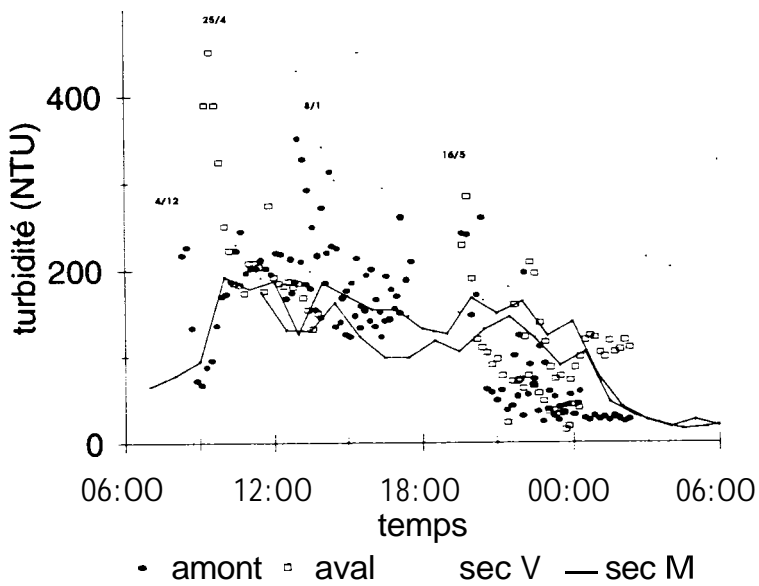
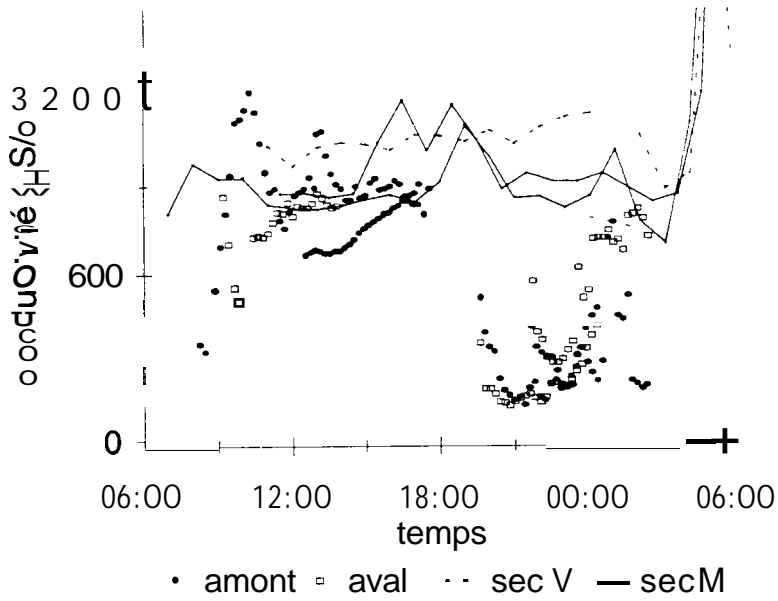
Le tableau 4.11 ne contient pas des données du site "Aval", car les données du temps sec, excessivement élevée, ont très probablement été faussées par des travaux sur le collecteur. L'augmentation de la turbidité au site aval pendant la petite pluie du 25/4/95 après un orage les jours précédents, peut être l'effet de stagnation des eaux usées dans le grand collecteur. Le même effet s'est produit un mois plus tard au même endroit mais après une période de temps sec avec 30 cm d'eau en moins dans le réseau.



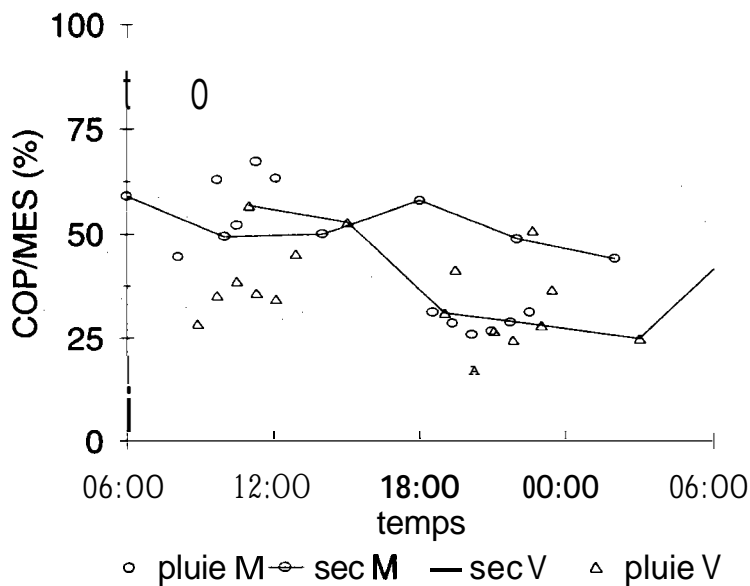
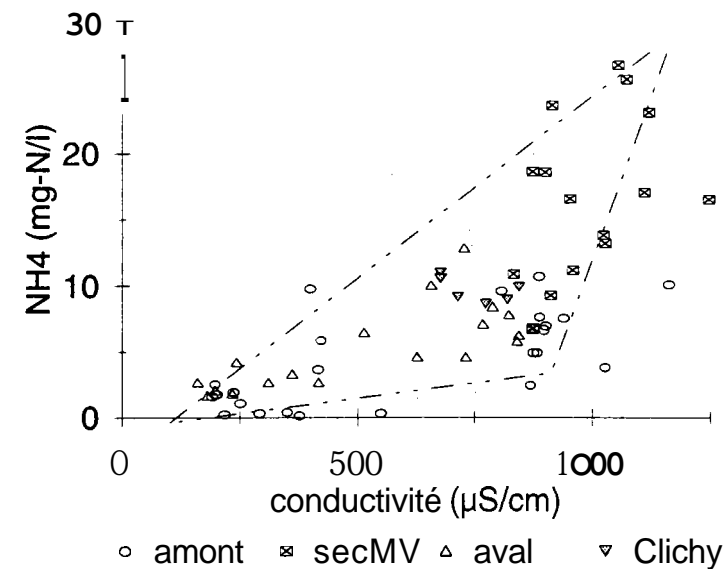
**Figure 4.1 : Précipitations sur 30 minutes à Boulogne pour les jours d'échantillonnage. Les données pluviométriques correspondant aux événements du 4.12 et du 24.1 ont été recueillies sur un bassin versant voisin. Toutes ces données nous ont aimablement été communiquées par la SAFEGE.**



**Figure 4.2 :** Variation de hauteur d'eau sur les sites amont et aval à Boulogne au cours de la campagne. Les hauteurs de temps de pluie sont figurées en traits gras, les temps secs précédents en traits fins. Les pointillés montrent l'instant de début d'échantillonnage.

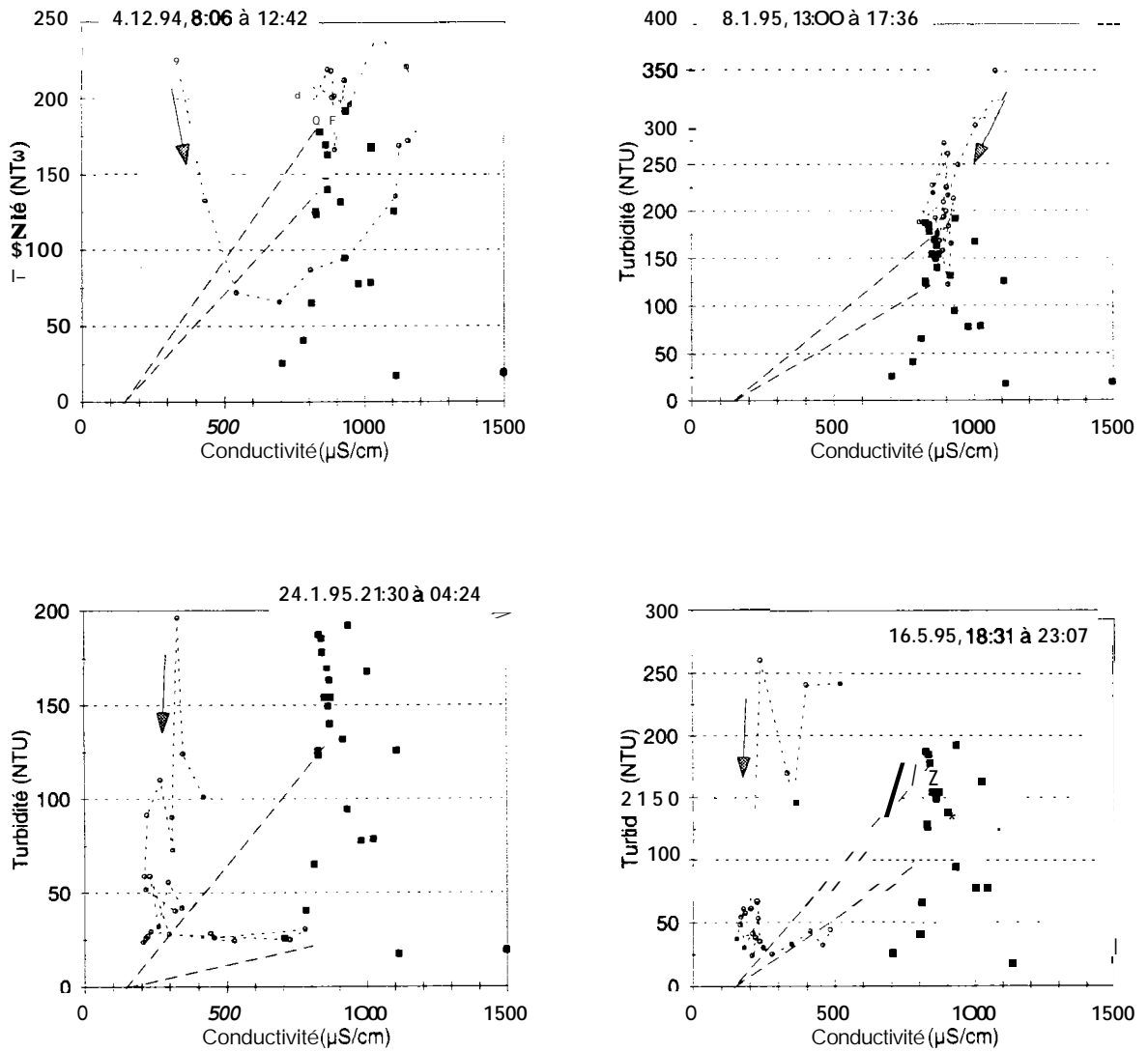


**Figure 4.3 : Conductivité et turbidité des événements pluvieux échantillonnés à Boulogne. Les traits continus donnent la référence de temps sec. On observe des sur-concentrations de MES au début des événements du 4.12, du 8.1, du 25.4 et du 16.5.**



**Figure 4.4 :** Relations entre ammonium et conductivité et composition des MES recueillies par temps et temps de pluie. Les conductivités sont des moyennes de 4 mesures sur 4 échantillons, NH, MES et COP ont été mesurés sur des échantillons moyennés.





**Figure 4.5** : Evolution comparée des conductivités et des turbidités au cours des quatre événements échantillonnés au point amont (cercles blancs et pointillé fin). La flèche indique la chronologie de la série de données. Les carrés noirs figurent les données de temps sec de référence obtenues le 30.08.94. Le faisceau en pointillé long montre le domaine de dilution des eaux de temps correspondant à l'heure du ruissellement observé avec des eaux de ruissellement de conductivité  $150 \mu S \cdot cm^{-1}$  et de teneur en MES nulle. Tout point situé au dessus et à gauche du faisceau démontre un apport de MES issues de la surface du sol ou du réseau.



## 5. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES MESURÉS

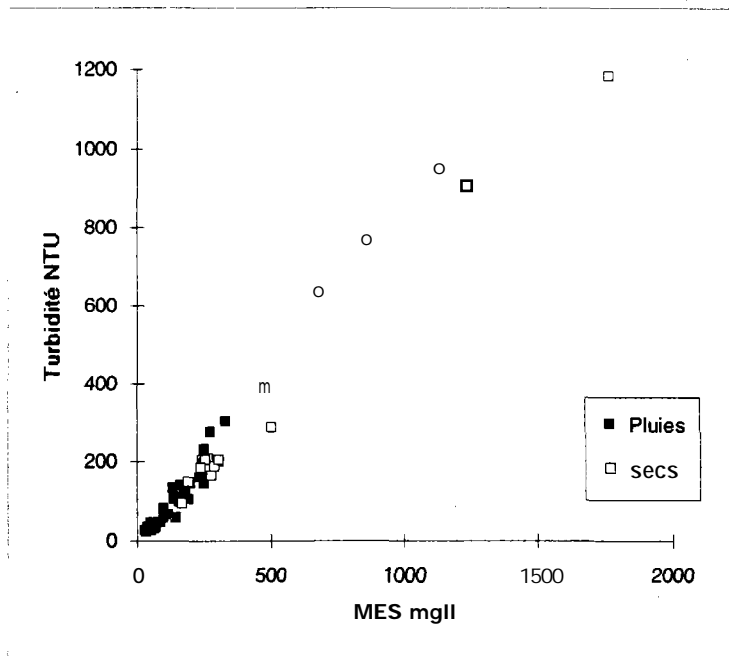
Ce chapitre est consacré à la comparaison des différents paramètres de qualité mesurés dans le réseau par temps sec et par temps de pluie. Ce travail nous permettra de bien cerner les principaux facteurs qui permettent de distinguer entre les eaux de temps sec et les eaux de temps de pluie, en particulier en ce qui concerne les matières organiques qu'elles transportent. De plus, ces comparaisons sont indispensables en vue de l'utilisation de modèles élaborés, tels que le modèle ProSe développé dans le cadre du programme PREN-Seine (Even, 1995), qui demandent une caractérisation plus approfondie des apports. La comparaison entre les différents paramètres doit permettre d'extrapoler la valeur de paramètres moins fréquemment mesurés à partir des paramètres habituels tels que la DBO.

### 5.1 Les matières en suspension (MES)

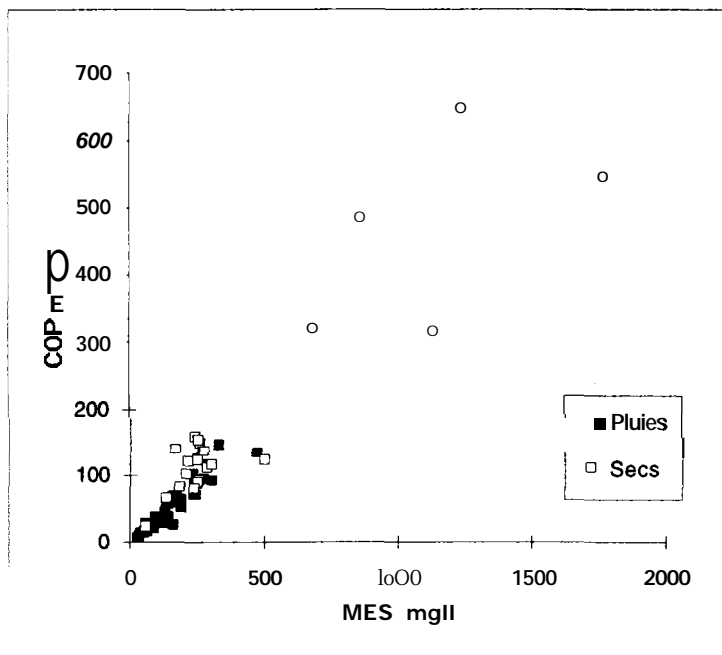
La figure 5.1 présente la relation entre les MES exprimées en mg/l et la turbidité exprimée en unité NTU; une excellente corrélation ( $r^2 = 0.97$ ) est observée montrant que dans ce type d'eau la mesure de turbidité reflète parfaitement la teneur en **MES**. Le rapport moyen MES/NTU pour l'ensemble des échantillons vaut 1.41H.32 indiquant que une unité NTU correspond à une teneur en MES de 1.41 mg/l. Le rapport moyen MES/NTU n'est pas significativement différent pour les eaux de temps de pluie (1.38M.30) et pour les eaux de temps sec (1.45a.36). On remarque immédiatement sur de diagramme la série de données de temps sec excessivement concentrées mesurées au point aval, cette constatation restera valide pour tous les autres graphiques.

La relation entre les deux valeurs de COP et de **MES** pour l'ensemble des échantillons est présentée à la figure 5.2. Une corrélation significative est observée ( $r = 0.85$ ). Le rapport moyen COP/MES pour l'ensemble des échantillons est  $0.4 \pm 0.12$ . Sur base du rapport moyen COP/MES pour l'ensemble des échantillons (0.4) et en considérant un pourcentage moyen de carbone moyenne dans la matière organique de l'ordre de 50 % (ce rapport varie selon la composition de la matière organique entre 40 % pour les glucide, 45 % pour les protéines et 75 % pour les lipides), on peut calculer que la matière organique représente en moyenne approximativement 80 % des matières en suspension. Dans nos échantillons, le rapport COP/MES est plus élevés par temps sec (0.48M.14) que par temps de pluie (0.35d.08) indiquant par là une contribution un peu plus importante de la matière minérale aux MES de temps de pluie. La valeur moyenne du rapport **COPMES** de temps sec indique que dans ces conditions la quasi totalité des MES sont d'origine organique.

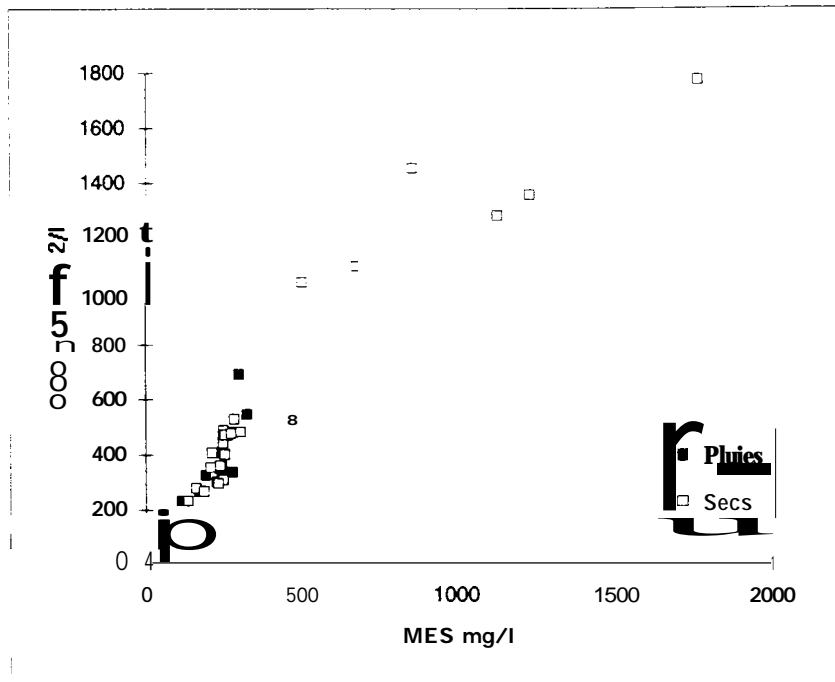
A la figure 5.3, les valeurs de demande chimique en oxygène de la fraction particulaire (DCO part.) ont été portées en fonction des teneurs en MES pour l'ensemble des échantillons. Une corrélation significative est observée. Le rapport moyen DCO part./MES pour l'ensemble des échantillons est égal à 1.36a.46; il est plus faible pour les eaux de temps de pluie (1.19a.49) que pour celles de temps sec (1.61H.29) confirmant la contribution de la matière organique aux MES plus importante dans les échantillons de temps sec.



**Figure 5.1 :** Relation entre les valeurs de turbidité et de MES pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  $NTU = 0.75 MES + 1.43$  ( $r^2 = 0.97, n=60$ )



**Figure 5.2 :** Relation entre les valeurs de COP et de MES pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  $COP = 0.38 MES + 8.77$  ( $r^2 = 0.85, n=60$ )

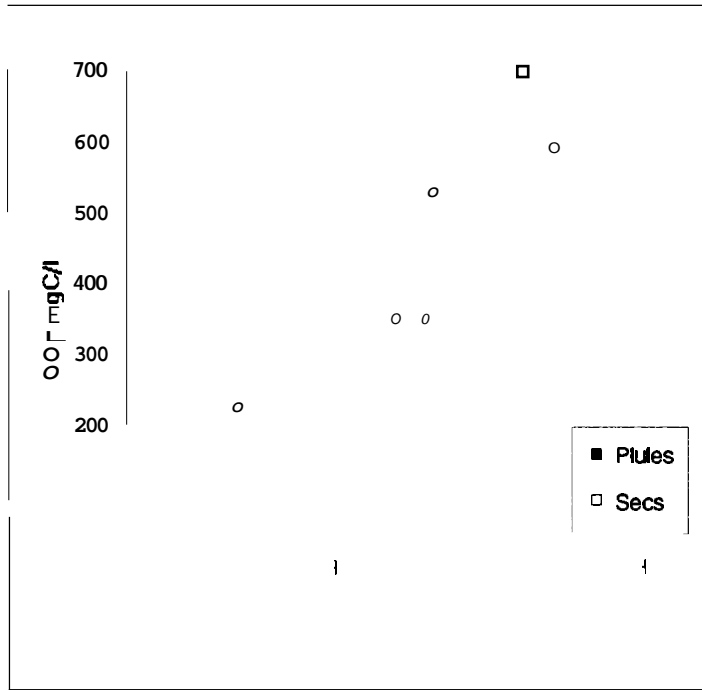


**Figure 5.3 :** Relation entre les valeurs de DCO particulaire et de MES pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  
 $DCO_{part.} = 1.16MES + 61.96$  ( $r^2 = 0.88, n=60$ )

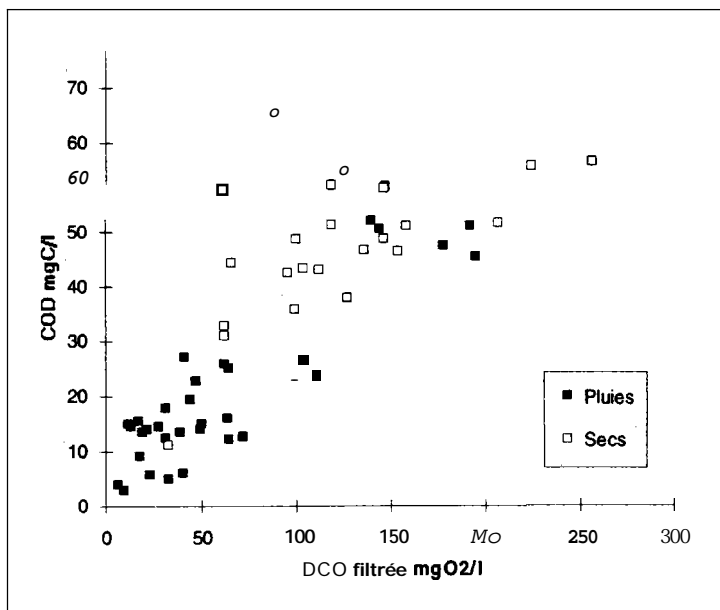
### 5.2 Estimation de la matière organique

Dans cette étude la matière organique a été estimée à la fois en utilisant les mesures classiques habituellement utilisée pour l'étude des eaux usées telles que la demande chimique en oxygène (DCO) mais également par des dosages du carbone organique dissous (COD) et du carbone organique particulaire (COP). Dans cette section, nous comparons les mesures obtenues avec ces deux approches différentes. Les figures 5.4, 5.5 et 5.6 présentent respectivement les relations entre le COT et la DCO, le COD et la DCO filtrée, le COP et la DCO particulaire. Le rapport DCO/COT est en moyenne pour l'ensemble des résultats de 3.34 soit une consommation d'oxygène de 3.34 gO<sub>2</sub>, nécessaire pour oxyder 1 gC. Les rapports moyens DCO/COT pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec sont peu différents respectivement 3.37 et 3.30. Le rapport moyen DCO filtrée/COD vaut pour sa part 2.84, tandis que le rapport DCO particulaire/COP vaut en moyenne 3.58. Les valeurs du rapport DCO filtrée/COD et DCO particulaire/COP qui correspondent respectivement à des consommations d'oxygène de 2.84 et 3.58 gO<sub>2</sub>/gC indiquent que la matière organique particulaire semble un peu plus réduite que la matière organique dissoute.

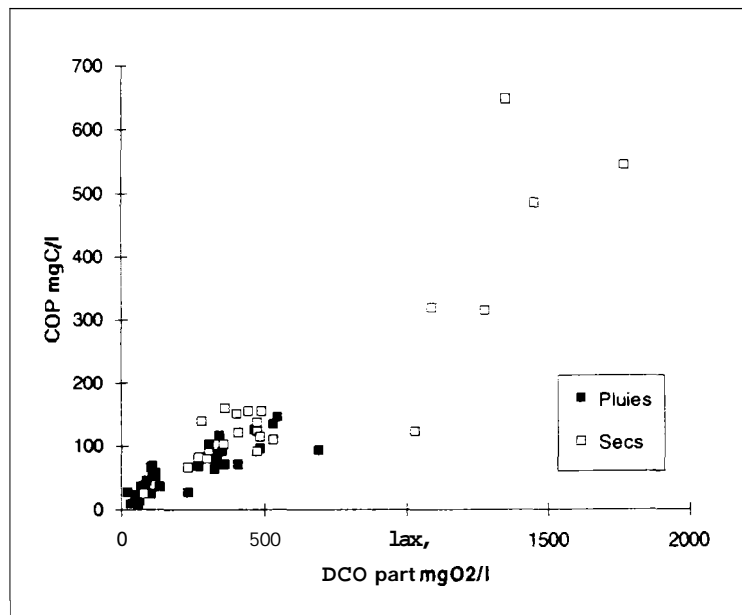
Habituellement on considère que l'oxydation d'une mole de matière organique nécessite une mole d'oxygène (soit 2.67 g d'oxygène consommé par mole de carbone oxydée); cette valeur provient de la stoechiométrie de l'oxydation du glucose est utilisé comme molécule représentative de la matière organique. Néanmoins selon leur étage d'oxydation, d'autres composés peuvent avoir une demande en oxygène différente. Ainsi si l'on se base sur la composition de la matière organique déterminée par Barillier (1992) sur les eaux brutes arrivant à la station de dépollution d'Achères, on peut calculer une demande en oxygène de 3.2 gO<sub>2</sub>/gC en considérant les demandes en oxygène respectives des carbohydrates (2.7 gO<sub>2</sub>/gC) des protéines (2.7 gO<sub>2</sub>/gC) et des lipides (3.83 gO<sub>2</sub>/gC) (Pitter et Chuboda, 1990). Les valeurs de consommation d'oxygène trouvées pour les fractions particulaires et dissoutes de la matière organique dans nos échantillons de temps de pluie et de temps de sec sont donc tout à fait en accord avec ce calcul théorique.



**Figure 5.4** Relation entre les valeurs de COT et de DCO pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  $COT = 0.29 DCO + 4.45$  ( $r^2 = 0.90$ ,  $n=59$ )



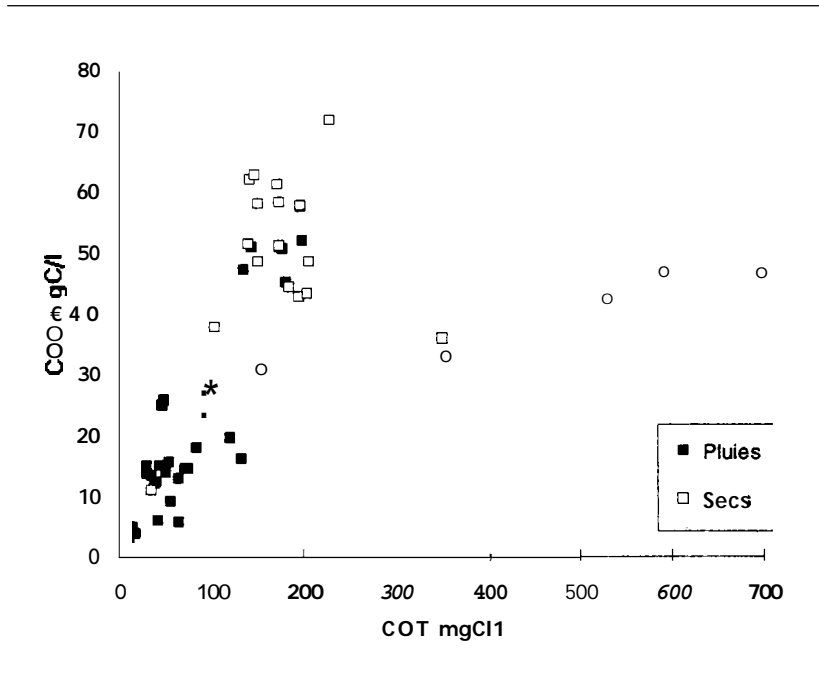
**Figure 5.5** Relation entre les valeurs de COD et de DCO filtrée pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  $COD = 0.257 DCO_{filt.} + 9.76$  ( $r^2=0.66$ ,  $n=59$ )



**Figure 5.6** -Relation entre les valeurs de COP et de DCO particulaire pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  
 $COP = 0.30DCO\ part. - 2.53$  ( $r^2 = 0.84, n = 60$ )

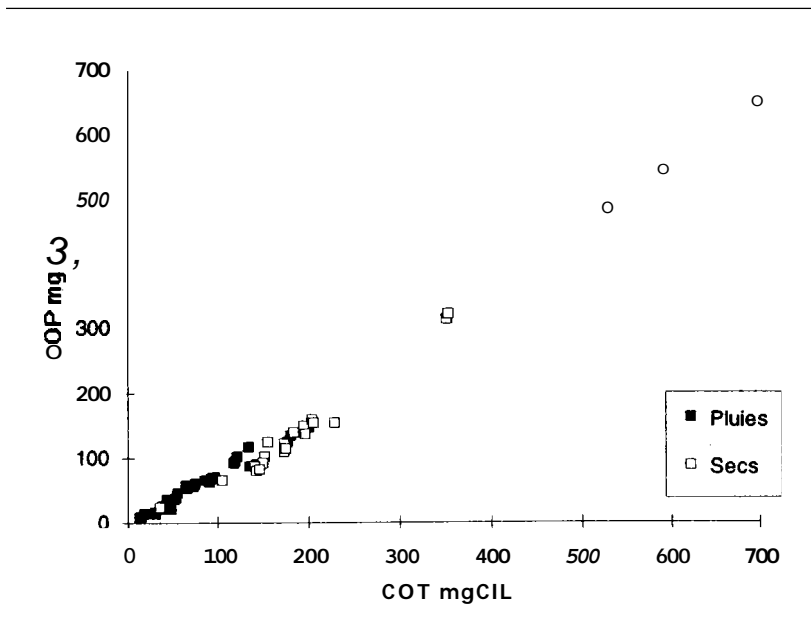
### 5.3 Fraction dissoute et fraction particulaire de la matière organique

Les figures 5.7 et 5.8 présentent respectivement les relations entre le COD et le COT, d'une part, et entre le COP et le COT, d'autre part. Si l'on excepte les échantillons collectés par temps sec en juin 1995 au site aval et qui présentent des teneurs extrêmement élevées en MES et en COP, on observe de très bonnes corrélations qui indique une constance des contributions du COP et du COD à la matière organique totale. Sur base de la moyenne des rapports COPKOT ( $0.72 \pm 0.11$ ) et CODKOT ( $0.28 \pm 0.11$ ), on constate pour l'ensemble de nos échantillons la matière organique particulaire représente 72 % et la matière organique dissoute 28 %. Lors de l'étude menée sur les eaux brutes des stations d'épuration de Achères, Valenton et Noisy-le-Grand, la proportion de matière organique sous forme particulaire était quasi identique (73 %) ( Servais et al, 1995)



**Figure 5.7 :** Relation entre les valeurs de **COD** et de **COT** pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$COD = 0.07 COT + 20.92 (r^2 = 0.29, n = 59)$$



**Figure 5.8 :** Relation entre les valeurs de **COP** et de **COT** filtrée pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$COP = 0.92 COT - 20.92 (r^2 = 0.98, n = 59)$$

#### 5.4 Fraction biodégradable et réfractaire de la matière organique

Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 présentent respectivement les relations entre les fractions biodégradables et totales du carbone organique total (COT) dissous (COD) et particulaire (COP). Les corrélations entre ces différents paramètres sont remarquables ( $r^2$  dans les trois cas supérieur



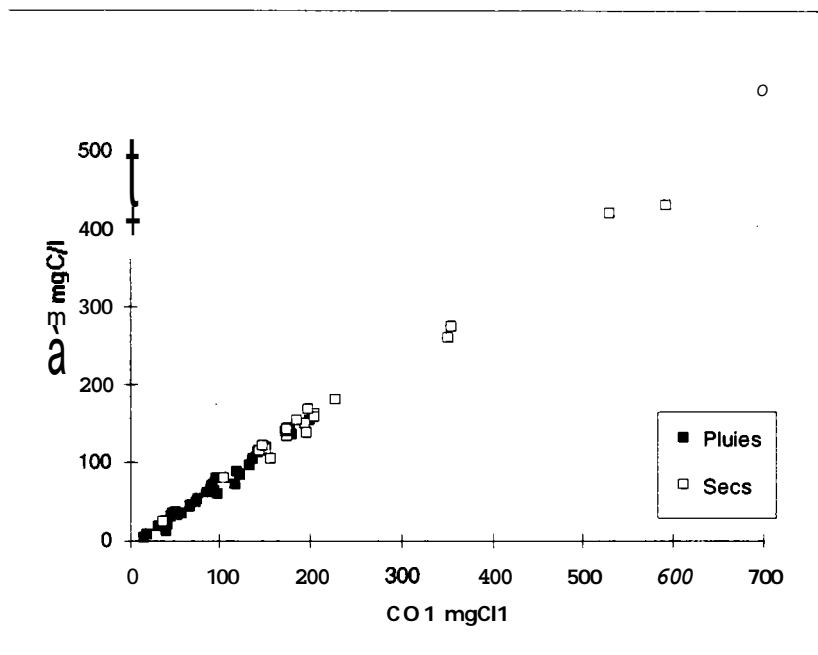
à 0.98). Dans ces corrélations les échantillons de temps de pluie ne distinguent pas de ceux de temps sec. Le rapport moyen entre COTB et COT ( $0.74 \pm 0.10$ ) indique que globalement 74 % de la matière organique contenue dans nos échantillons est biodégradable. Cette fraction de carbone organique biodégradable est peu différente pour la matière dissoute ( $0.75 \pm 0.16$ ) et pour la matière particulaire ( $0.72 \pm 0.10$ ). La moyenne des rapports COTB/COT, CODB/COD et COPB/COP est toujours un rien supérieure, sans que cela ne soit statistiquement significatif, pour les échantillons de temps sec que pour les échantillons de temps de pluie.

Une manière plus classique d'estimer la biodégradabilité de la matière organique contenue dans les eaux usées est de comparer les mesures de DCO et de DBO. La figure 5.12 présente la corrélation obtenue pour nos échantillons qui est tout à fait significative ( $r = 0.88$ ). Le rapport moyen DCODBO pour l'ensemble des échantillons vaut 2.57M.85, cette valeur est tout à fait classique des eaux usées urbaines.

Les deux types d'estimation de l'ensemble de la matière organique biodégradable, à savoir la DBO et le COTB sont comparés à la figure 5.13. Cette figure montre une dispersion plus importante que pour les figures précédente; le coefficient de corrélation est néanmoins tout à fait significatif ( $r^2 = 0.78$ ). Le rapport moyen DBOKOTB vaut 1.74a.52 si l'on excepte deux valeurs anormalement élevées ( $> 8$ ) résultant probablement d'une erreur de mesure.

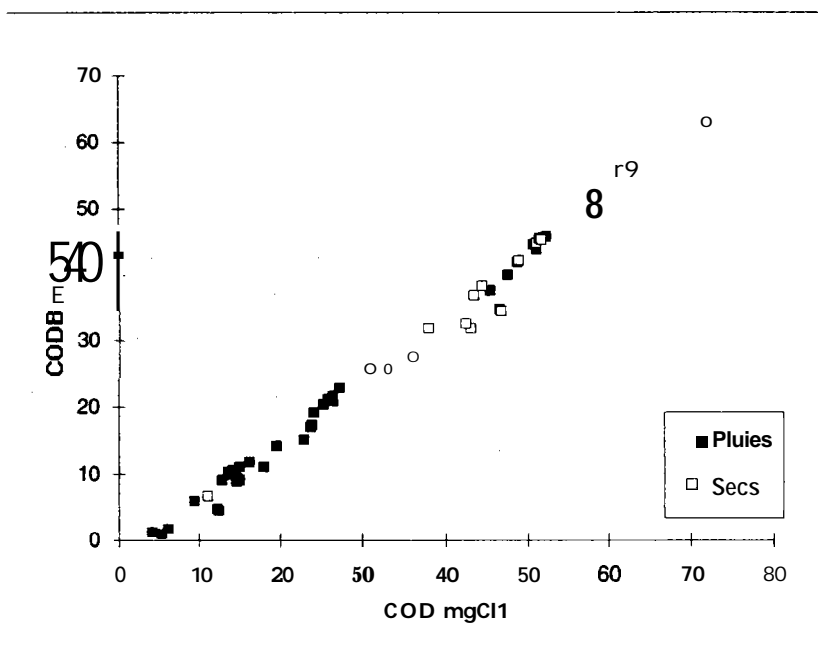
La valeur de ce rapport résulte d'une part de la quantité d'oxygène nécessaire à oxyder du carbone (nous avons vu que le rapport moyen DCO/COT était de 3.35) et d'autre part du fait que le COTB mesure la fraction biodégradable ultime (sur une période de 45 jours) alors que la DBO mesure la fraction biodégradable en 5 jours. On considère généralement que dans les eaux usées environ 80 % de la fraction biodégradable ultime peuvent être consommé en 5 jours ce qui amène à attendre un rapport DBOKOTB de 2.68. Lors de l'étude menée sur les eaux brutes entrant dans les stations dépuration d'Achères, de Valenton et de Noisy-le-Grand, ce rapport avait été estimé à 2.86 (Servais et al, 1995), soit une valeur très proche de la valeur attendue. La valeur moyenne mesurée dans cette étude apparzût en fait très faible ; il semble que le rapport DBO/COTB diminue pour les valeurs les plus élevées du COTB qui correspondent aussi aux échantillons contenant des teneurs très élevées en COP. Ceci est mis en évidence à la figure 5.14. Plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- soit la fraction biodégradable en 5 jours du COPB est faible et donc plus il y a de COP plus la DBO est faible comparée au COTB, soit dans les mesures de DBO il n'y a pas une bonne biodégradabilité du COP quand celui-ci est en concentration importante à cause d'une décantation du matériel particulaire (rappelons que les mesures de DBO sont effectuées sans agitation alors que les échantillons pour la mesure du COTB sont agités en permanence),
- soit on surestime le COPB dans les mesures de biodégradabilité ultime car durant cette longue incubation il a adsorption sur les parois du dispositif d'incubation d'une part du COP, le COP final étant donc sous-estimé et le COPB surestimé.



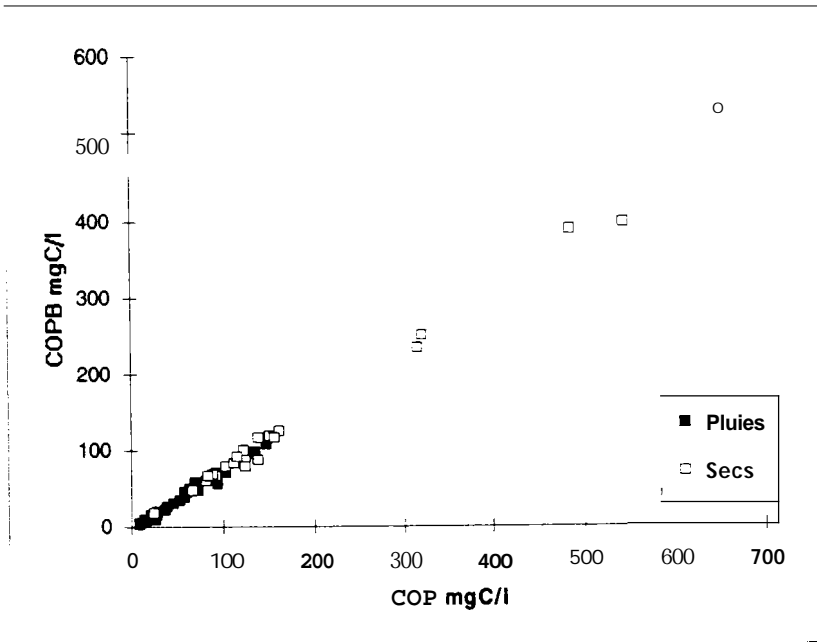
**Figure 5.9** Relation entre les valeurs de *COTB* et de *COT* pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$COTB = 0.80 COT - 5.02 \quad (R = 0.99, n = 56)$$

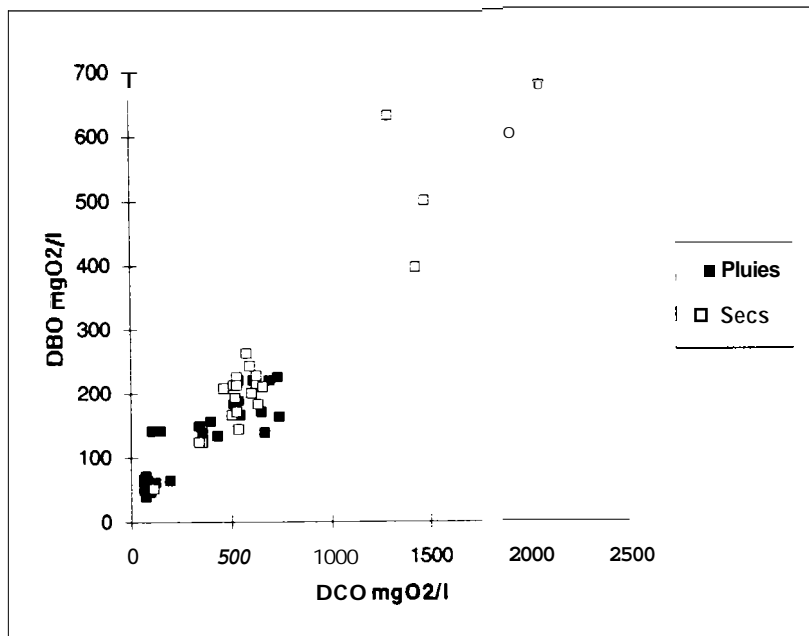


**Figure 5.10** Relation entre les valeurs de *CODB* et de *COD* pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

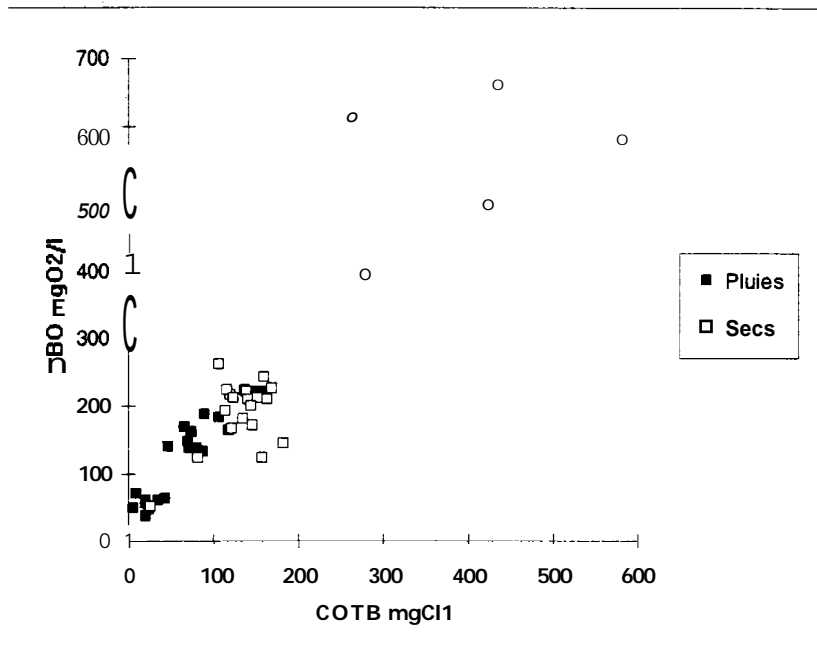
$$CODB = 0.93 COD - 4.11 \quad (R = 0.99, n = 56)$$



**Figure 5.11** Relation entre les valeurs de COPB et de COP pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  
 $COPB = 0.80 COP - 4.74$  ( $r = 0.99, n = 56$ )

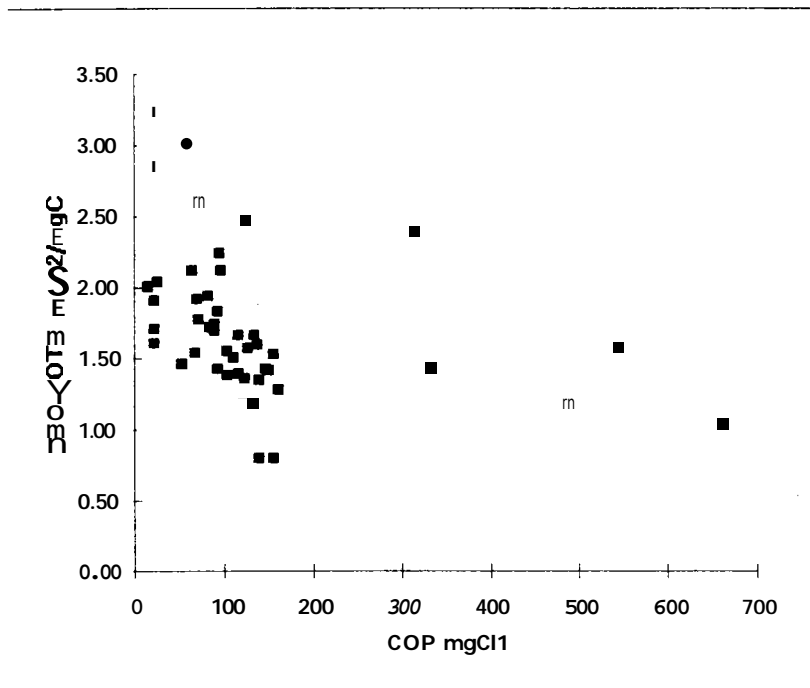


**Figure 5.12** Relation entre les valeurs de DBO et de DCO pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.  
 $DBO = 0.31 DCO + 29.53$  ( $r = 0.90, n = 48$ )



**Figure 5.13** Relation entre les valeurs de DBO et de COTB pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$DBO = 1.18 \text{ COTB} + 49.09 \quad (r^2 = 0.83, n = 45)$$



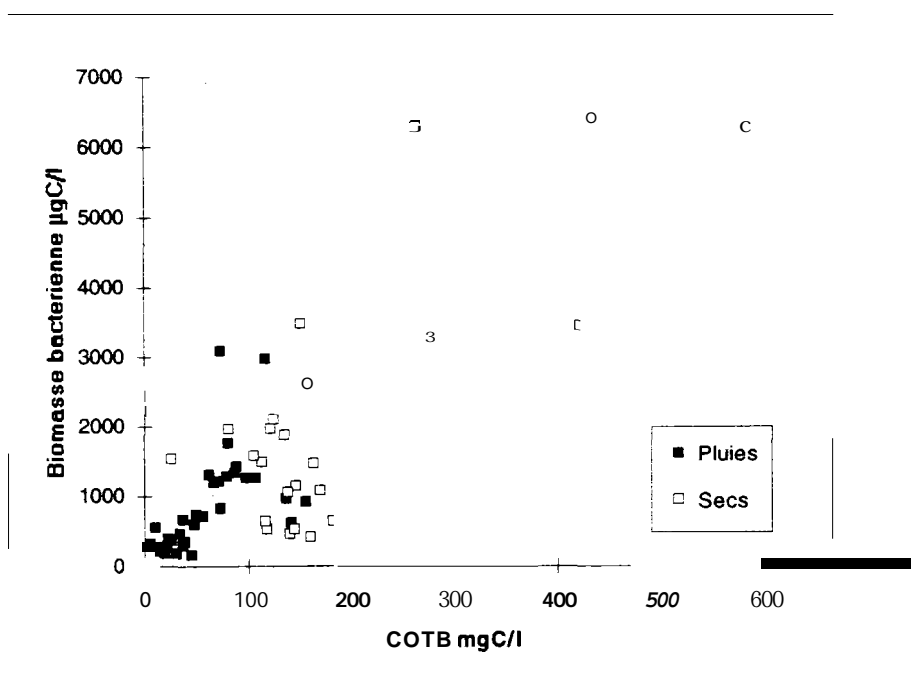
**Figure 5.14** Relation entre les valeurs du rapport DBO/COTB et le COP pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$DBO/COTB = -0.0015 \text{ COP} + 1.93 \quad (r^2 = 0.14, n = 45)$$

### 5.5 Relation biomasse bactérienne \* teneur en matière organique

Nous avons tenté de voir s'il existait dans les échantillons collectés lors de cette étude une relation entre la biomasse bactérienne et la matière organique biodégradable; une telle relation

avait en effet été mise en évidence par Servais et al (1995, 1996) pour les eaux brutes et traitées de la station de dépollution d'Achères. La figure 5.14 présente la relation entre la biomasse bactérienne et le COTB, bien que l'on observe une dispersion importante des points la corrélation est néanmoins significative à plus de 0.1 %. La moyenne des rapports entre biomasse bactérienne est de 0.016. Cette valeur qui n'est pas significativement différente pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec indique que en moyenne la biomasse bactérienne représente 1.6 % de la matière organique biodégradable. Ceci est beaucoup plus faible que ce que nous avons mesuré sur les eaux arrivant à la station de dépollution d'Achères où la biomasse bactérienne représentait 8 % du COTB. On peut faire l'hypothèse suivante qui pourrait expliquer la plus grande importance de la biomasse bactérienne à Achères par rapport aux échantillons collectés pour cette étude en amont du réseau d'égout : la biomasse bactérienne croît dans le réseau de collecte en dégradant la matière organique et augmente donc en fonction du temps passé dans ce réseau. Cette hypothèse mériterait certainement d'être testée dans le futur.



**Figure 5.15** Relation entre les valeurs de biomasse bactérienne et de COT filtré pour les échantillons de temps de pluie et de temps sec collectés lors de cette étude.

$$\text{Biom. Bact.} (\mu\text{gC/l}) = 10.84 \text{ COTB (mgC/l)} + 202.92 \quad (r^2 = 0.63, n = 56)$$



## 6. SUIVIS DE CONSOMMATION EN RÉACTEUR.

Les expériences menées en réacteurs nous permettent d'accéder à des cinétiques comparées d'évolution des consommations d'oxygène et de carbone organique. Les comparaisons peuvent être établies à plusieurs niveaux :

- a) entre différents type d'eaux : temps sec ou temps de pluie, échantillonnées à l'amont ou aval du bassin
- b) entre les différents paramètres : vitesse respective de consommation du carbone particulaire ou dissous, mise en parallèle des consommation de carbone et des bactéries
- c) entre les cinétiques observées et les paramètres de qualité mesurées initialement dans l'échantillon.

Les consommations observées seront ensuite interprétées au travers de l'utilisation du modèle **HSB** au chapitre 7.

### 6.1. Présentation des résultats.

#### *Déroulement des expériences.*

L'expérience du 08.01.95 a été effectuée dans un réacteur sans recirculation d'eau. En d'autres termes, la mesure de l'oxygène a été perturbée par la présence de mousse dans le système (voir chapitre 3). D'autre part, la mesure du volume de gaz n'est pas très précise. L'expérience du 24.01.95 a été mise en route avec une circulation d'eau, mais la pompe a grillé, sa turbine ayant été bloquée par les matières fibreuses présentes dans l'échantillon. Elle a été remplacée quelques heures plus tard, l'échantillon ayant été tamisé. Alors que la dégradation des matières organiques s'est poursuivie durant l'interruption, la mesure de la consommation d'oxygène a été interrompue. Toutes les expériences suivantes ont été réalisées après tamisage à 400  $\mu\text{m}$ . L'expérience du 22.03.95 a été une expérience de validation du système, avec une eau décantée primaire collectée à la station d'épuration du **SIAAP** à Noisy-le-Grand. Au cours des deux dernières expériences (22.06.95 et 18.09.95) les volumes gazeux ont été évalués avec plus de précision grâce au système de mesure de pression décrit au chapitre 3.

#### *Technique de validation des résultats.*

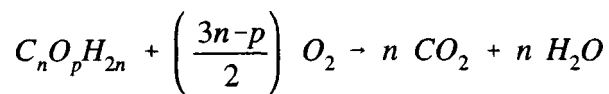
Nous avons comparé entre elles des couples de mesures indépendantes. Leurs rapports doivent être compris dans une gamme de rapports physiquement certains (par exemple la **DCO** ne peut être inférieure à la **DBO**), mais le plus souvent dans une gamme plausible. Nous utilisons en particulier les rapports de type oxygène sur carbone. Les figures 6.4 à 6.10 présentent les résultats obtenus pour les principaux paramètres mesurés au cours des expériences en réacteur. En plus des diagrammes illustrant les évolutions de concentration en fonction du temps, nous avons figuré la relation entre DCO et carbone organique afin de valider les deux types de mesure. Nous devons nous attendre à une série de points bien alignés, avec une pente de corrélation similaire à la pente moyenne sur tous les événements décrite au chapitre précédent.

Au cours de plusieurs expériences, nous avons noté un phénomène de déposition de particules et/ou formation de biofilms. Alors qu'il était possible de resuspendre les particules adhérant aux parois de verre du réacteur en utilisant le jet de la pompe de recirculation, les

particules déposées dans le tuyau du circuit de recirculation étaient très difficile à décoller. La procédure employée qui consistait à presser le tuyau pour y accélérer localement l'écoulement et y provoquer une érosion ne permettait pas de tout resuspendre.

En l'absence de sédimentation ou de perte de matières solides par adsorption sur les parois ou formation de biofilms, la diminution du COP devrait être quantitativement reliée à celle des **MES** à partir d'une estimation du contenu moyen en carbone des matières organiques (MO). A partir des estimations du rapport O/C nécessaire à la dégradation, il est possible par simple stoechiométrie d'estimer la quantité d'oxygène déjà présente en moyenne dans les molécules organiques et donc d'estimer le rapport MO/COP pour la matière biodégradable. Nous avons ensuite extrapolé ce rapport à l'ensemble de la matière organique pour chaque échantillon.

Pour ces calculs, nous avons pris l'hypothèse d'une composition moyenne de la matière organique égaie à  $C_n O_p H_{2n}$ . La stoechiométrie de l'oxydation s'écrit :



L'azote et plusieurs composants minoritaires de la matière organique sont négligés. Cette hypothèse n'est pas très restrictive en ce qui concerne l'azote organique dont l'état RedOx (-III) n'évolue pas au cours de l'oxydation biologique des matières organiques. Une autre hypothèse sous-jacente est que les liaisons doubles entre carbone et hydrogène (alcènes, hétérocycles) sont présentes en faibles quantités, faute de quoi le rapport de molarité entre H et C serait par trop différent de 2. Pour un rapport massique oxygène consommé par la dégradation sur carbone organique dégradé de x, soit un rapport de x/1.33 en nombres d'atomes, on peut recalculer le rapport n/p et donc la masse MO (azote exclu) par unité de COP. On obtient : 5.17 - x. Les rapports O/C données par Pitter et Chuboda (1990) donneraient des rapports **MOKOP** de 2.5 pour les glucides et protides et de 1.35 pour les lipides.

Le tableau 6.1 résume les rapports DCO/CO observés et les évolutions des teneurs en COP et en **MES** au cours des différentes expériences. Dans le cas de plusieurs pluies, les rapports DCO<sub>p</sub>/COD n'ont pas été reportés dans le tableau 6.1. Il s'agit de cas où, du fait des problèmes de mesure de DCO dissoutes à la limite de la sensibilité de la technique utilisée, les écarts-type des rapports obtenus montrent une grande variabilité. D'une manière générale, les rapports DCO<sub>p</sub>/COD sont plus faibles que les rapports DCO<sub>p</sub>/COP, ce qui témoigne probablement d'un caractère plus lipidique des matières organiques particulières, et en tous cas d'une consommation potentielle d'oxygène plus forte par atome de carbone.

Deux réacteurs montrent des rapports DCO/COT nettement différents des autres, il s'agit du réacteur du 24.01 (rapports faibles) et du réacteur du 18.09 (rapport très élevé). On notera qu'au cours de la pluie du 24.01, les trois échantillons de début de ruissellement, choisis pour constituer l'échantillon combiné, ont également donné des rapports assez faibles. Ces rapports sont inférieurs au rapport donné par Pitter et Chuboda (1990) pour les protides et glucides, et est donc probablement sous-estimé. De fait, les DCO étaient faibles au cours de cet événement et nous étions en deçà de la limite inférieure théorique du protocole de mesure de la DCO utilisé pour cette pluie. Par contre, les échantillons suivants au cours de la même pluie ont donné des rapports beaucoup plus élevés ; la faiblesse des rapports ne résulte donc pas uniquement d'un artefact analytique, qui affecterait tous les points de la série, mais bien d'une évolution des caractéristiques de la matière organique au cours de la période de ruissellement. Notons également que les DBO, ont été mal mesurées au cours de cet événement, les dilutions que nous avons utilisées n'étant pas adaptées aux très faibles concentrations finalement observées.



Au contraire, tous les échantillons collectés à Clichy le 18.09 ont des rapports DCOKOT très élevés ( $4,65 \pm 0,36$ ), alors que leur rapport DCO/DBO<sub>5</sub> moyen est de  $2,91 \pm 0,19$ , ce qui est tout à fait comparable à la valeur moyenne du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> mesuré par Paffoni (1994) à Clichy. Les rapports observés ne sont donc pas spécifiques aux échantillons collectés dans le réacteur. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce qui semble être une faiblesse toutes les valeurs de carbone organique pour la série d'échantillons du 18.09 à Clichy.

Les quatre dernières colonnes du tableau 6.1 illustrent l'importance du problème posé par la ségrégation des **MES** pour certaines expérimentations. Pour deux événement parmi les 3 premiers, les rapports MOP/COP sont supérieurs ou égaux aux rapports MES/COP, ce qui n'a pas de sens, les matières organiques particulières faisant partie des **MES**. L'origine des ces erreurs réside dans le mode de mesure du COP que nous avons choisi pour ces premières expérimentations (voir chapitre méthodes). Par la suite, COP et **MES** ont été déterminés sur les mêmes échantillons, et sur un volume suffisant pour qu'une représentativité acceptable des aliquots soit atteinte (soit 50 ml). Ainsi le COP exprimé en pourcentage des **MES** devient une mesure beaucoup plus fiable.

La dégradation progressive du carbone organique particulaire doit conduire à une diminution du COP exprimé en pourcentage des **MES**. Ces diminutions observées sont synthétisées dans la huitième colonne du tableau 6.1, elles s'échelonnent de **0,50** à 0,81. En faisant l'hypothèse d'une certaine constance du contenu en carbone des matières organiques au cours de la dégradation, on peut recalculer l'évolution théorique des **MES** compte tenu des deux mesures a priori plus fiables **COP**, et COP,, plus fiables parce que moins soumises aux phénomènes de ségrégation des particules. Appelant  $\beta$  le rapport M.O. sur COP, la conservation des matières minérales dans le réacteur s'écrit :  $MES_0 - \beta MES_0 COP_0 = MES_F - \beta MES_F COP_F$ , d'où une évaluation du rapport des **MES** :  $\frac{MES_F}{MES_0} = \frac{1 - \beta COP_0}{1 - \beta COP_F}$ . Les indices 0 font référence à la situation initiale, les indices F à la situation finale.

	DCO/ DBO,	DCO/ COT	DCO# COD	DCOd COP	MOP/ COP théor. (") ( $\beta$ )	$R_{COP}$ observé	MES# MES, théor. (4)	MES# MES <sub>0</sub> obs.
04.12 <sup>(2)</sup>	2,60	3,09	-	-	2,08	0,67	-0,33 <sup>(5)</sup> (0,06/-1,40)	0,66
08,01	2,92	3,351 0,22	2,351 0,34	3,541 0,32	1,63	0,62	0,43 (0,31/-0,58)	0,41
24,01 <sup>(3)</sup>	-	2,281 0,11	(0,541 0,16)	2,331 0,18	2,84	0,62	-17,1 <sup>(5)</sup> (-0,02/-2,67)	0,79
25,04 <sup>(3)</sup>	3,08	3,681 0,23	2,861 1,00	3,961 0,22	1,21	0,81	0,90 (0,79/0,38)	0,69
16,05	2,84	3,231: 0,42	-	2,911 0,63	2,26	0,57	0,50 (0,65/0,41)	1,30
22,06	2,78	3,401 0,48	3,041 0,67	3,511 0,62	1,66	0,63	0,75 (0,71/0,47)	0,56
18,09	2,96	5,051 <b>0,67</b>	3,911 0,35	5,021 0,86	≈ 2 ?	0,50	0,51 (0,58/0,32)	1,20

**Tableau 6.1** : Caractérisation des échantillons composites ayant été utilisés pour les expériences en réacteur et évolution comparée des teneurs en COP et en MES. Les rapports O/C sont les rapports moyens observés au cours du suivi du réacteur.

<sup>(1)</sup> : estimé à partir de la fononulation donnée dans le texte (5.17-x) et du rapport DCO/COP.

<sup>(2)</sup> : pas de mesures de DCO, le rapport DCO/COT a été utilisé pour estimer le rapport MO/COP.

<sup>(3)</sup> : L'évolution comparée de la DCO et du COT démontre un décrochement des DCO en fin d'expérimentation, qui se traduit par un décalage dans la relation DCOKOT (figure 6.7). Les premières données seules ont été utilisées pour établir le rapport moyen DCOKOT

<sup>(4)</sup> : voir dans le texte la signification de ce rapport. Les valeurs entre parenthèses ont été calculées avec des valeurs de  $\beta$  de 1,8 et 2,5.

<sup>(5)</sup> : Le rapport MOPKOP excessif induit ces rapports négatifs.

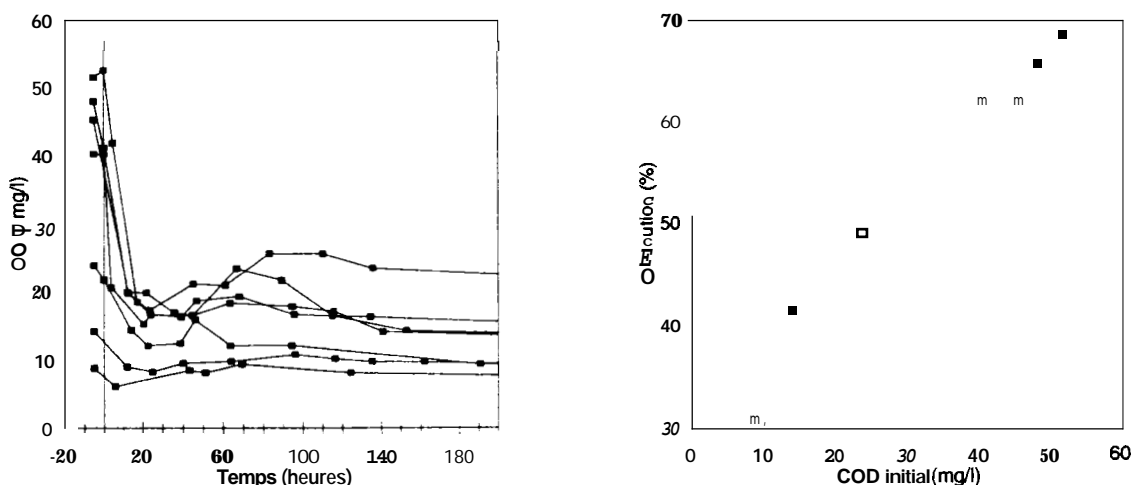
Le tableau 6.1 montre que l'évolution observée des MES n'est pas en bon accord avec celle que l'on peut attendre en fonction de l'évolution du COP. Les valeurs entre parenthèses données dans la sixième colonne du tableau montrent que le rapport de MES attendu est en fait sensible à la valeur de  $\beta$ . Dans le cas des événements du 04.12 et du 24.01, les valeurs de  $\beta$  sont incompatibles avec les mesures de COP (il y a un excès de matières organiques particulières en masse- par rapport aux MES elles-mêmes), d'où les rapports théoriques négatifs. Néanmoins, la prise en compte d'une fourchette plus réaliste dans l'évaluation de  $\beta$  (1,8 à 2,5) ne permettent d'expliquer qu'une partie des dissemblances. Ceci démontre l'importance des problèmes d'échantillonnage de MES dans une telle expérimentation.

Cette analyse critique des résultats obtenus met bien en évidence les difficultés qu'il y a à faire des mesures représentatives des teneurs en suspension dans les eaux usées à l'intérieur d'un réacteur même si l'échantillon a été prétéamisé. Ces difficultés affectent principalement les mesures de MES, mais aussi tous les autres paramètres dépendants des suspensions (DCO, COT). Même

si, en raison de la dégradation progressives des matières organiques particulaires, leur évolution est rendue plus régulière, et apparemment plus exploitable que celle des **MES**, il convient de rester prudent dans une interprétation totalement quantitative des résultats visant à définir précisément une cinétique de dégradation du carbone organique particulaire.

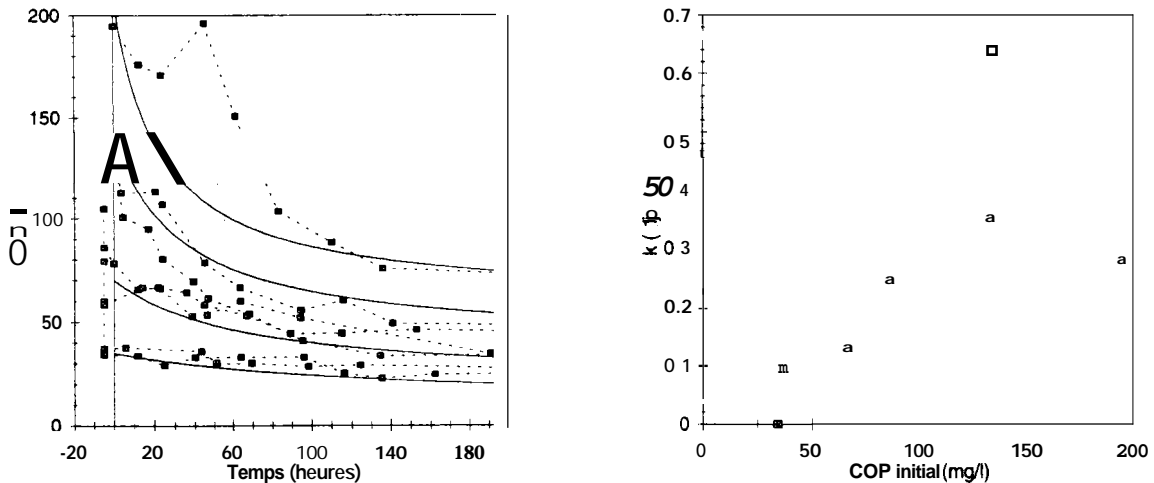
### Evolution des concentrations.

Sur les figures 6.4 à 6.6 les points figurant avant l'instant zéro sont des moyennes des concentrations des sous-échantillons ayant servi à constituer l'échantillon global. **A** partir du 25.04.95, et pour les concentrations particulières et totales, un deuxième point figure les concentrations estimées après tamisage. Ces estimations ont été effectuées en fonction de la teneur mesurées en **MES** extraites de l'échantillon par le tamisage et en supposant que la composition de ces **MES** en DCO et en COP est semblable à celle de l'échantillon complet.



**Figure 6.1** (a) évolution des teneurs en COD au cours des expériences en réacteur. (b) intensité de la diminution initiale (typiquement en 20 heures) du COD en pourcentage du COD initial. Le pourcentage initialement dégradé augmente quand le COD initial augmente.

La figure 6.1 illustre l'évolution des teneurs en COD pour toutes les expériences en réacteur. **Dans** tous les cas, on peut noter une diminution très rapide des teneurs au cours des 20 premières heures, cette diminution correspond à 30 à 60% du COD initial, et est d'autant plus importante, en pourcentage, que le COD initial est élevé (figure 6.1). Par la suite, on observe une phase d'augmentation du COD. Elle est plus importante en valeur absolue pour les échantillons initialement les plus chargés en matières organiques, mais il n'est pas possible de relier son intensité relative à l'un des paramètres initiaux caractérisant l'échantillon. En particulier, dans le cas des deux réacteurs du 04.12 et du 08.01, les augmentations secondaires de COD sont assez limitées alors que les quantités de matière organique initiales ou de bactéries sont du même ordre que dans l'échantillon du 25.04 pour lequel un maximum secondaire important est observé.



**Figure 6.2** (a) évolution des teneurs en COP au cours des expériences en réacteur. (b) évolution de la constante de dégradation d'ordre 1 en fonction de la teneur initiale en COP.

La figure 6.2 montre les évolutions des teneurs en COP dans les différentes expériences. On observe une dégradation plus ou moins rapide des teneurs en COP au cours des différentes expériences. Après soustraction du COP non dégradé au bout de 40 ou 45 jours, considéré comme résiduel, il est possible d'ajuster une exponentielle décroissante à ces courbes, et donc d'estimer un taux de dégradation du premier ordre (figure 6.2). Au cours de l'essai du 16.05, la diminution du COP est très faible, et il n'a pas été possible de calculer un taux de dégradation. Pour les autres, on observe globalement des taux de dégradation d'autant plus forts que les teneurs initiales en COP sont fortes. Nous avons utilisé un modèle empirique d'ordre 1 pour évaluer l'ordre de grandeur de la cinétique de décroissance du carbone organique particulaire. Parmi la panoplie des modèles empiriques possibles, un modèle dont le ou les paramètres dépendent des conditions initiales est loin d'être satisfaisant, car il devient inapplicable en cas de mélange d'eaux par exemple. Pour représenter le fait que le taux de décroissance est d'autant plus élevé que le COP est élevé, deux hypothèses de travail, qui conduisent à deux modèles empiriques différents peuvent être utilisées. La première consiste à décomposer le COP en plusieurs classes (3 classes dans le cas du modèle HSB sur lequel nous reviendrons), la cinétique de dégradation étant différente dans chaque classe. La deuxième consiste à supposer que le taux de dégradation dépend (linéairement) de la concentration en COPB, ce qui revient à faire l'hypothèse d'une cinétique du deuxième ordre :  $\frac{dCOPB}{dt} = -a \times COPB^2$ . Ce deuxième modèle fait appel à un seul paramètre et n'implique pas de spécifier a priori arbitrairement la distribution entre les classes dans l'échantillon initial. La figure 6.2 illustre les évolutions calculées du COP à partir de différentes valeurs initiales pour une valeur de  $a$  égale à  $0,0071 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ .

Azote.

Les teneurs en azote ammoniacal évoluent de façon souvent erratique, mis à part deux expériences parmi les sept (figures 6.4 à 6.10). Or, on pourrait s'attendre à une augmentation progressive de l'ammonium au fur et à mesure de la dégradation des matières organiques. Le chapitre 2 donne le niveau de reproductibilité que nous avons pu atteindre, la variabilité observée au cours des expériences dépasse largement les erreurs analytiques. Notre interprétation est que le système de mélange de gaz a également fortement favorisé le dégazage de l'ammonium, les excès d'ammonium produits étant progressivement transmis dans la phase gazeuse puis échangés avec l'atmosphère. Les données nous paraissent donc pas interprétables ni en termes cinétiques ni

pour estimer des rapports N/C de la matière organique dégradée. Même pour les quelques expérimentations ayant donné des évolutions régulièrement croissantes, l'existence d'un échange potentiellement important avec l'air ambiant ne nous permet pas d'évaluer de stoechiométrie.

Comme pour l'oxygène dissous, en raison du système d'échange de gaz, la production d'ammonium aurait dû être étudiée grâce à un capteur en continu, au cours de cycles de fermeture du réacteur. ~~De~~ tels capteurs existent, mais ils sont en pratique utilisés en milieu alcalin de façon à transformer tout l'ammonium en ammoniac. Cependant, nous doutons de leur applicabilité au réacteur, quatre problèmes majeurs devraient être résolus (voir annexe).

Une technique de type piège acide sur le circuit de gaz en sortie du réacteur paraît être plus praticable, mais il convient de vérifier son efficacité (quelle fraction de l'ammonium produit sera effectivement transférée dans le piège) et l'intensité de l'interférence due au passage d'air ambiant de concentration en ammoniac inconnue au moment des remises à l'air. ~~De~~ plus, il conviendrait également de vérifier que la diminution des teneurs en ammonium n'inhibera pas la croissance bactérienne. Un avantage connexe de cette technique est d'éliminer complètement les éventuelles consommations d'oxygène dues à la nitrification, et donc de se concentrer sur la demande en oxygène carbonée.

Les mesures de nitrates ont toujours donné des valeurs faibles ( $2\text{mg.l}^{-1}$  au maximum). Elles sont de surcroît assez constantes au cours d'une expérimentation donnée. Quelque soit la cause de cette réponse positive de la technique analytique aux nitrates (interférence ou présence réelle de nitrates), la consommation d'oxygène par nitrification demeure très faible comparée à la consommation totale mesurée. Néanmoins, l'occurrence d'une dénitrification, en particulier dans les biofilms observés dans les tuyauteries, ne peut pas être complètement négligée. Elle pourrait être de l'ordre de  $0.3\text{ mg.l}^{-1}.\text{j}^{-1}$  N-NO, dans le réacteur, étant donné un ordre de grandeur de dénitrification par biofilm en aérobiose et à l'obscurité de  $5\text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  pour du périphyton de rivière (Benmoussa et al., 1995)

### *Evolution des teneurs en oxygène.*

La procédure de calibration *a posteriori*, puis de filtrage des séries de données d'oxygène, a été appliquée à toutes les expérimentations en réacteur à partir du 08.01.95. On rappelle que :

- le 08.01, le circuit d'air assurait la réoxygénation grâce à des diffuseurs. La présence de mousse nous a obligés à utiliser un système anti-mousse peu efficace au demeurant, mais qui a augmenté le volume total du circuit d'air.

- le 24.01, la **pompe** de recirculation d'eau ayant *gnilé* au bout de trois heures d'expérimentation, nous avons dû interrompre la mesure de la consommation tout en maintenant une forte agitation pour éviter la désoxygénation dans le réacteur. Le lendemain, une nouvelle pompe a été adaptée et l'échantillon tamisé.

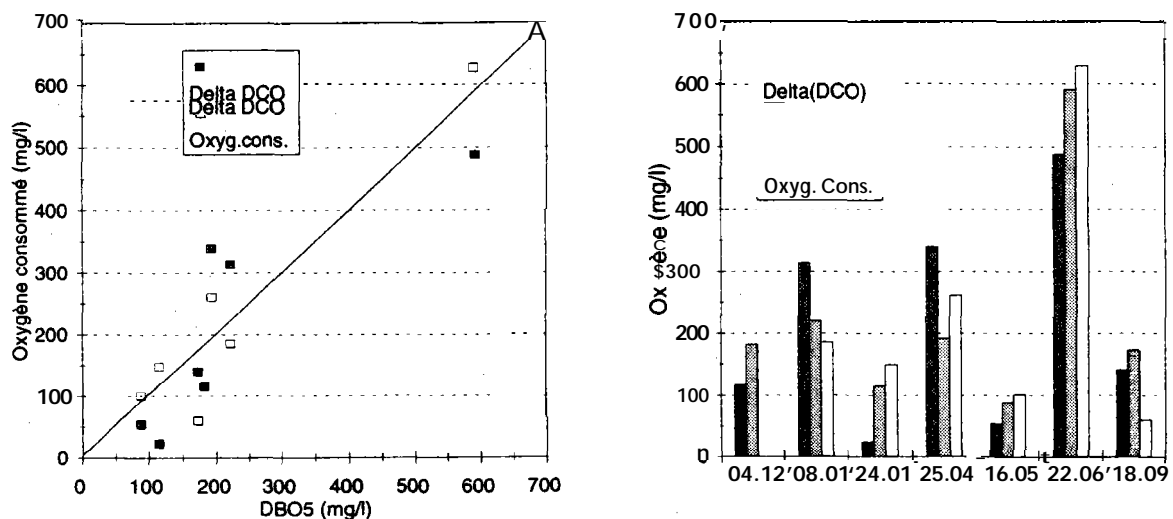
- à partir du 25.04 (du 22.03 en fait, un échantillon d'eaux usées décantées primaires de la station de Noisy ayant été utilisé pour vérifier le bon fonctionnement de la nouvelle configuration du réacteur), nous avons travaillé avec un volume de gaz plus faible, un pré-tamassage à 400 pm, et une circulation d'eau.

Les consommations cumulées d'oxygène au moment des prélèvements ont été insérées dans les tableaux des résultats d'analyses et tracées sur les figures 6.4 à 6.10. Des courbes complètes, tracées avec la totalité des points de mesure disponibles, sont données en annexe. Il est important

de noter l'absence de phénomène de latence dans le démarrage de la consommation sauf dans un cas : la consommation maximale est presque toujours atteinte dès les premiers instants, sauf au cours de l'expérimentation du 08.01 où apparaît une phase de démarrage de deux heures (voir courbe en annexe). Ceci tend à prouver que la biomasse microbienne est déjà présente en quantité suffisante dans les échantillons initiaux pour qu'on observe pas de phase exponentielle de croissance cellulaire. Si tel était le cas, la respiration étant directement proportionnelle à la croissance (au rendement de croissance près, et il est sensiblement constant, Barillier et Garnier, 1993), on aurait également une augmentation de la consommation instantannée de carbone et d'oxygène.

Si une différence est théoriquement possible entre la DBO, et les consommations d'oxygène observées en réacteur parce que pas la même expérience, la diminution de DCO et la consommation d'oxygène devraient être parfaitement égales. Néanmoins, la possibilité de perte de DCO par formation de biofilms ou accrochage de particules sur les parois, ainsi que les possibilités d'erreur sur l'oxygène (voir chapitre 3) peuvent induire des différences.

Le 08.01, la consommation d'oxygène doit être considérée comme douteuse en raison du système anti-bulle, mal maîtrisé. Le 24.01, les mesures d'oxygène ont été perturbées par l'incident survenu sur la pompe de circulation d'eau. De plus des valeurs de DCO très faibles et hors gamme pour cet événement.



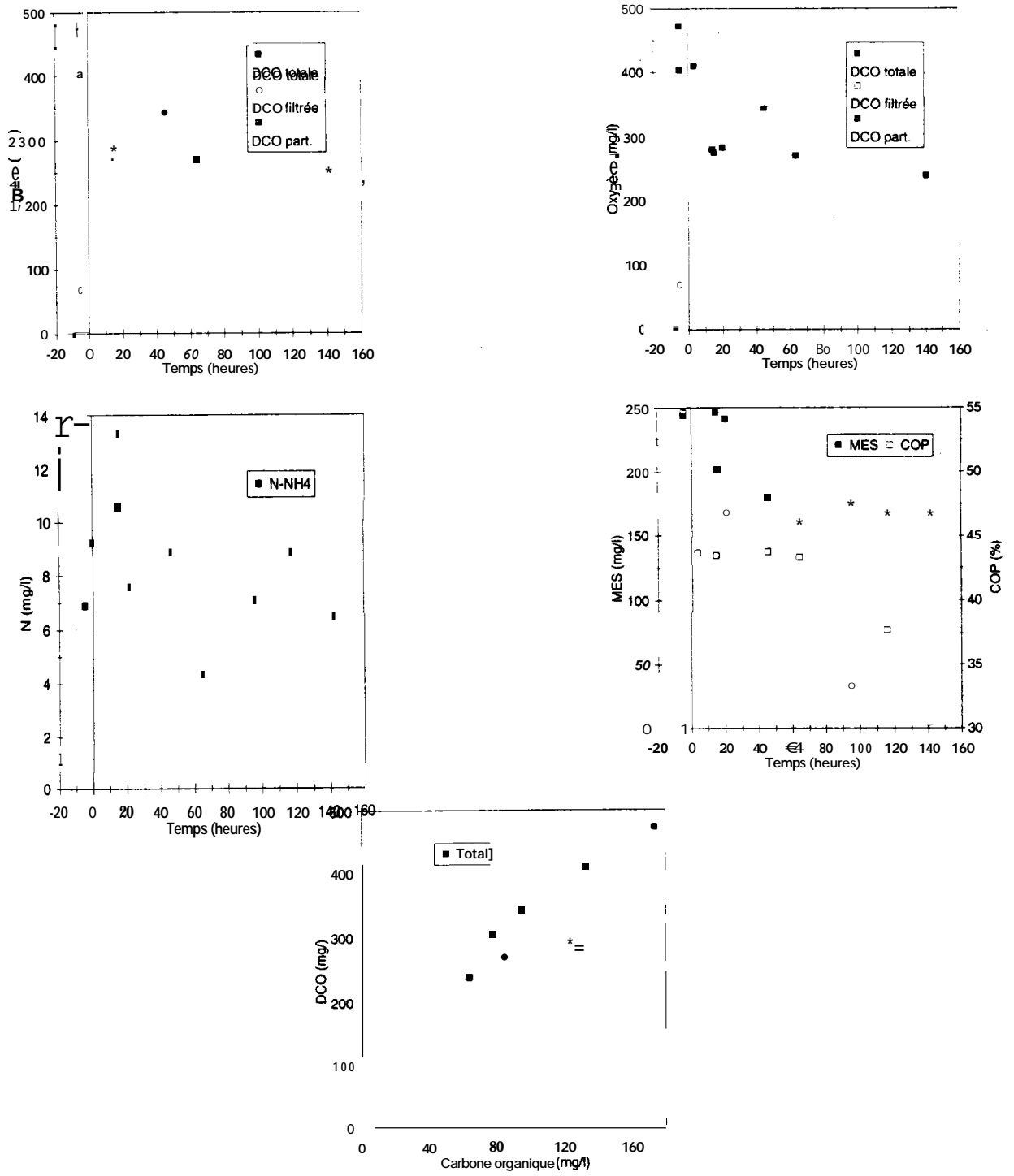
**Figure 6.3** : Consommations d'oxygène mesurées en réacteur, comparées aux évolutions de DCO en 5 jours et aux consommations d'oxygène en 5 jours en réacteur. Apartir du 25.04, l'échantillon ayant été tamisé avant le passage en réacteur, les DBO, calculées à partir des échantillons ayant servi à fabriquer l'échantillon composite sont surestimées.

Pour les autres échantillons les différences entre la diminution de DCO et la consommation d'oxygène demeurent importantes, en particulier pour les événements du 16.05 et du 18.09. Le 16.05, la diminution de DCO est trop faible. De fait, la courbe d'évolution de la DCO au cours du temps (figure 6.8) montre une augmentation de la DCO à 5 jours par rapport aux valeurs précédentes et suivantes. Ignorer les DCO à 5 jours grâce une interpolation des valeurs suivantes et précédentes aurait augmenté la diminution de DCO de 25 mg.l<sup>-1</sup> environ. Rappelons que pour cette série, les teneurs en DCO sont restées faibles par rapport à la gamme de mesure sans qu'il ait été possible de reprendre les mesures avec une autre gamme, ce qui peut expliquer la médiocre qualité des mesures de DCO. En ce qui concerne le 18.09, nous n'avons aucune explication

plausible qui puisse justifier la faiblesse de la consommation d'oxygène par rapport à la diminution de DCO. Pour cet événement, DCO, diminution de DCO et DBO, sont compatibles entre eux alors que COT et consommation d'oxygène sont également compatibles, mais les deux derniers groupes paramètres sont trop faibles de près d'un facteur 2.

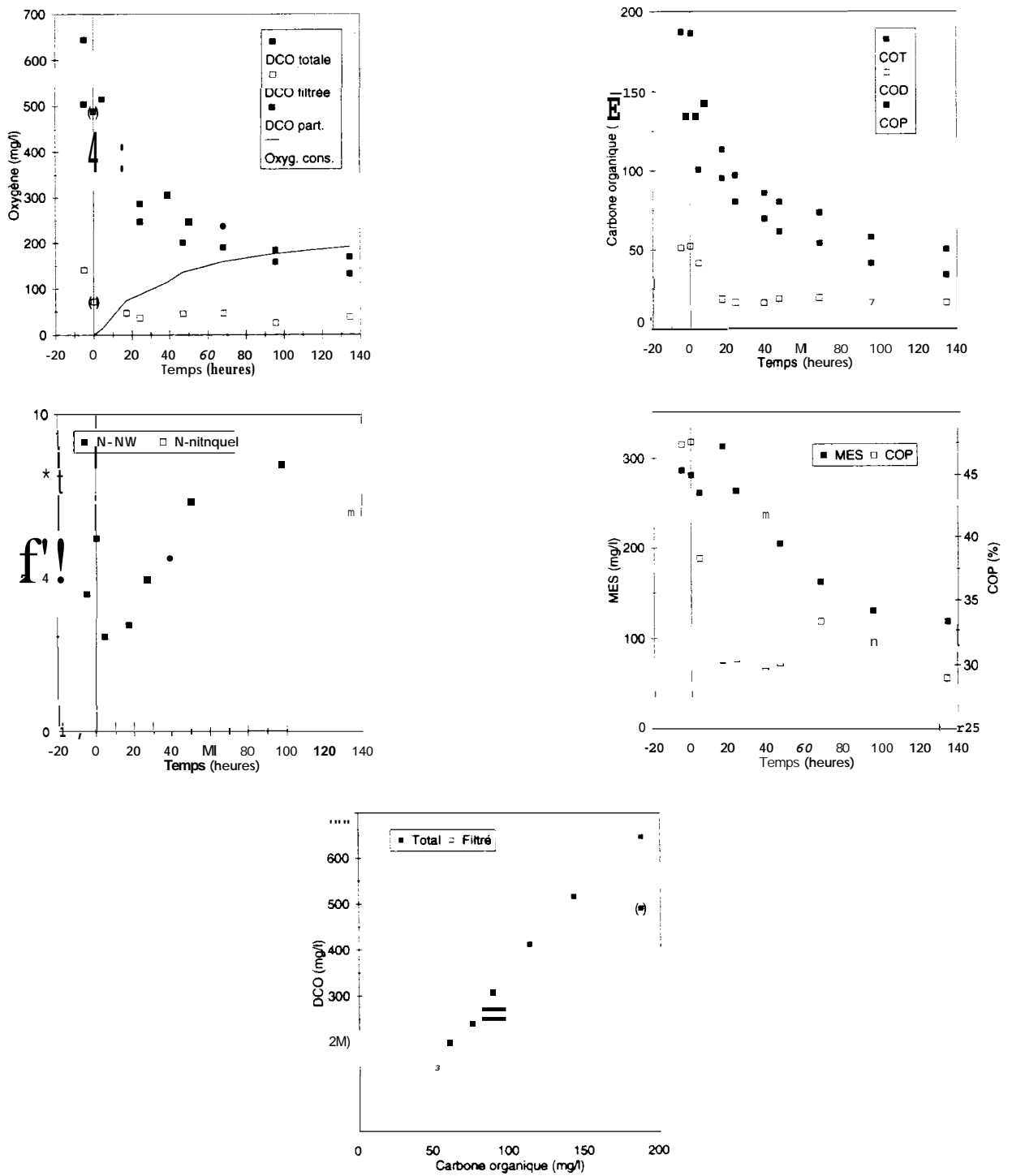
Nous retiendrons de ces expériences que si des améliorations techniques demeurent nécessaire pour fiabiliser l'acquisition des données (contrôle plus précis des volumes d'eau et de gaz, préservation d'échantillons pour prévenir les mesures hors-gamme, meilleure homogénéisation des particules dans le réacteur ...), des cinétiques d'évolution significatives ont été obtenues, c'était là notre objectif premier. L'analyse des stoechiométries (C/O/N) a été perturbée par différents problèmes techniques (dégazage d'ammoniac trop important, dispositif de mesure de consommation en constante amélioration au cours de l'expérimentation). Il demeure possible de comparer les stoechiométries globales d'un échantillon à un autre, mais il est impossible d'analyser l'évolution de ces stoechiométries en cours d'expérience (par exemple pour distinguer les cinétiques de dégradation des matières organiques en fonction de leur teneur en azote ou de leur degré d'oxydation initial). Les évolutions du COD ont régulièrement montré l'apparition d'un maximum secondaire de concentration après un à deux jours, ce maximum n'est pas bien expliqué aujourd'hui. Le pourcentage initial de dégradation du COD est dépendant de sa concentration. Plus les concentrations de COD sont faibles, plus la proportion d'un matériel peu dégradé à l'échelle de la journée est importante. Les évolutions de COP ou de DCO (essentiellement particulaire) amènent également à des conclusions d'un point de vue cinétique, malgré le biais dû à l'inhomogénéité de la distribution des matières solides dans le réacteur. Comme pour celle du COD, la dégradation du COP est plus active quand la qualité de COP est plus importante, nous avons proposé une cinétique d'ordre 2 pour quantifier ce phénomène. Les consommations d'oxygène mesurées par l'évolution de la DCO (soumise au biais dû à la ségrégation des particules), par le système de filtrage (la nouvelle technique) et la DBO, donnent des résultats comparables. Evidemment, l'avantage de la nouvelle technique en réacteur est de donner une **image** dynamique de la consommation.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de ces cinétiques au travers du modèle HSB.



**Figure 6.4 :** Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur au cours de l'expérimentation du 04.12.





**Figure 6.5 : Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 08.01.95.**

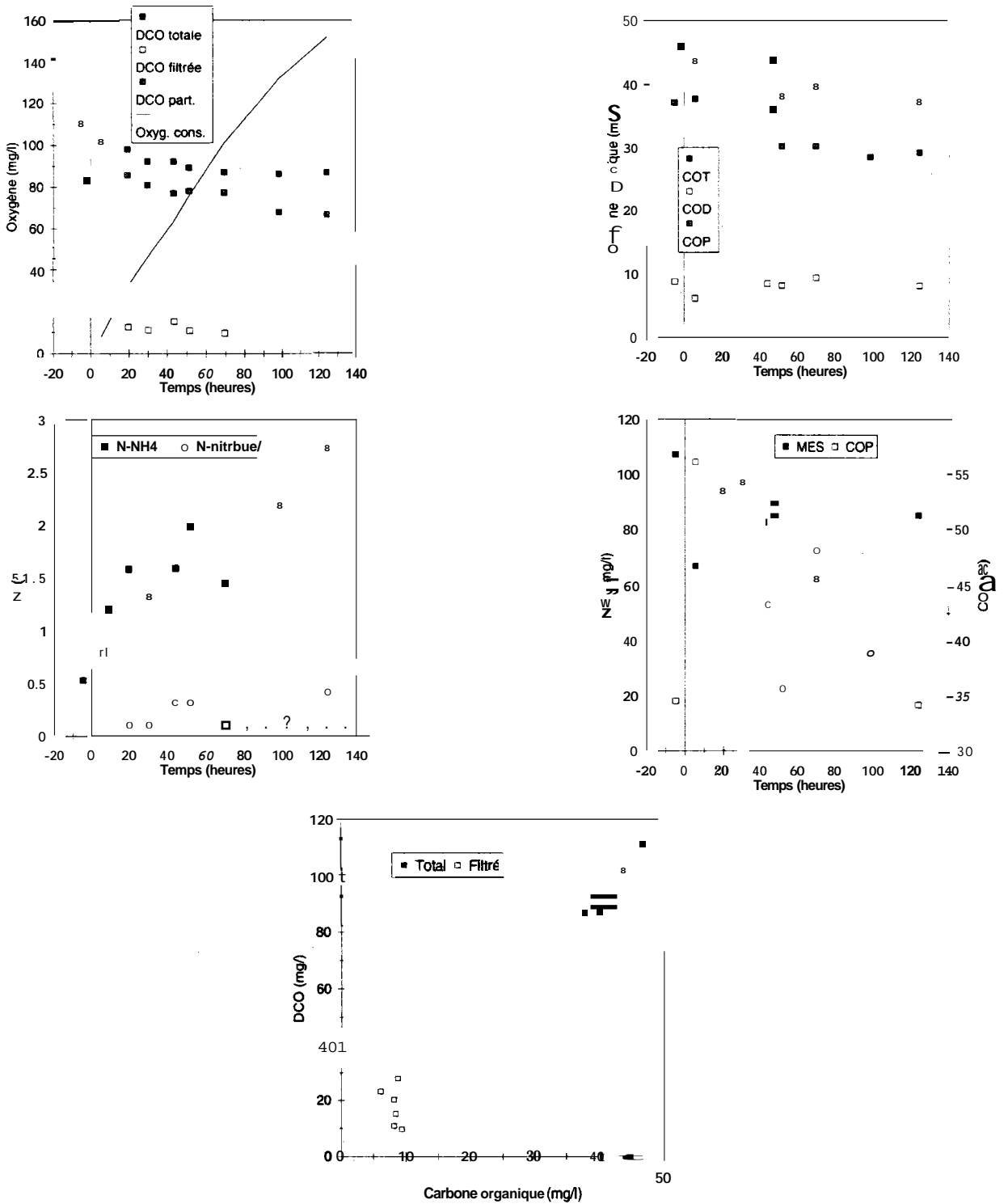
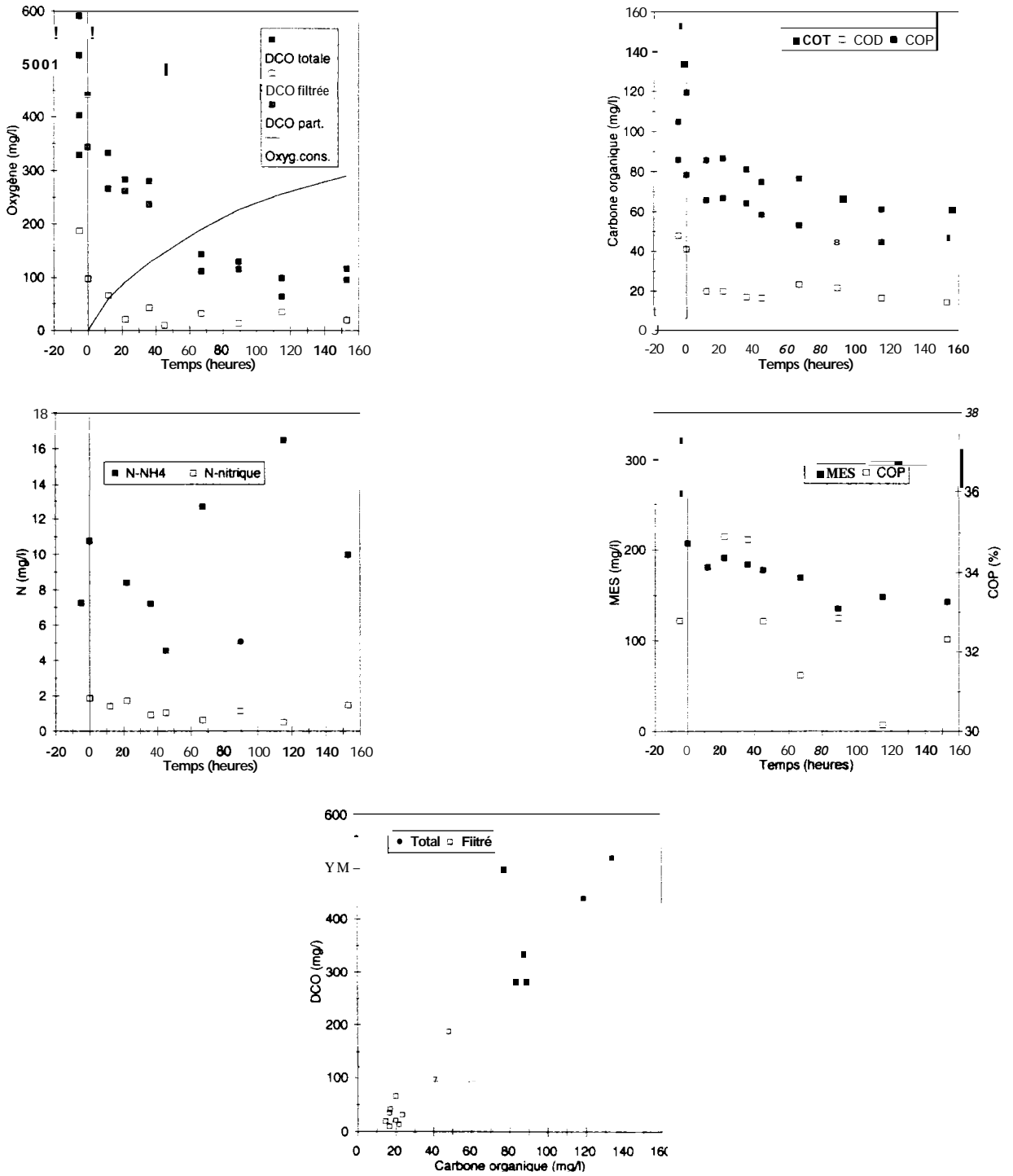
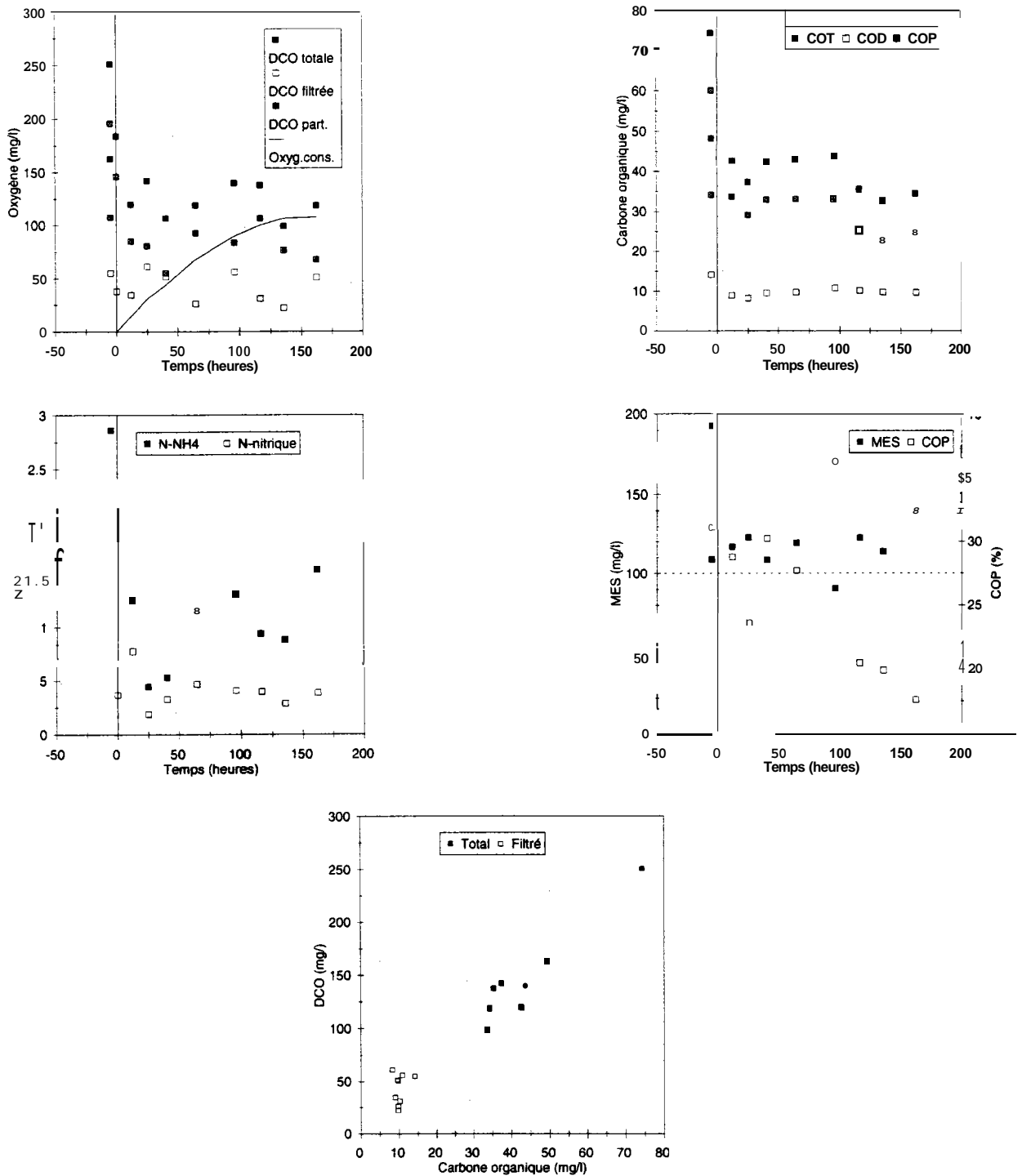


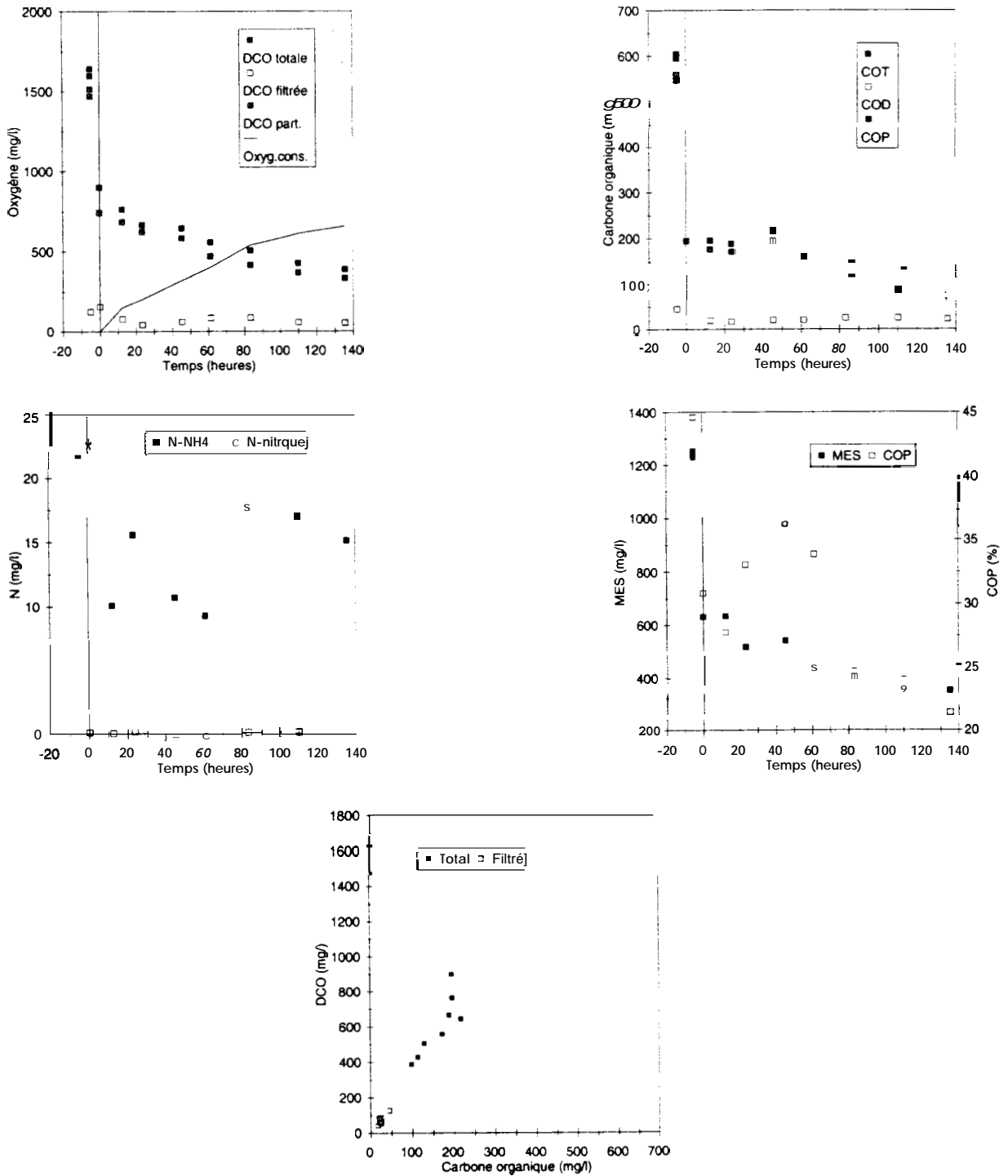
Figure 6.6 : Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 24.01.95.



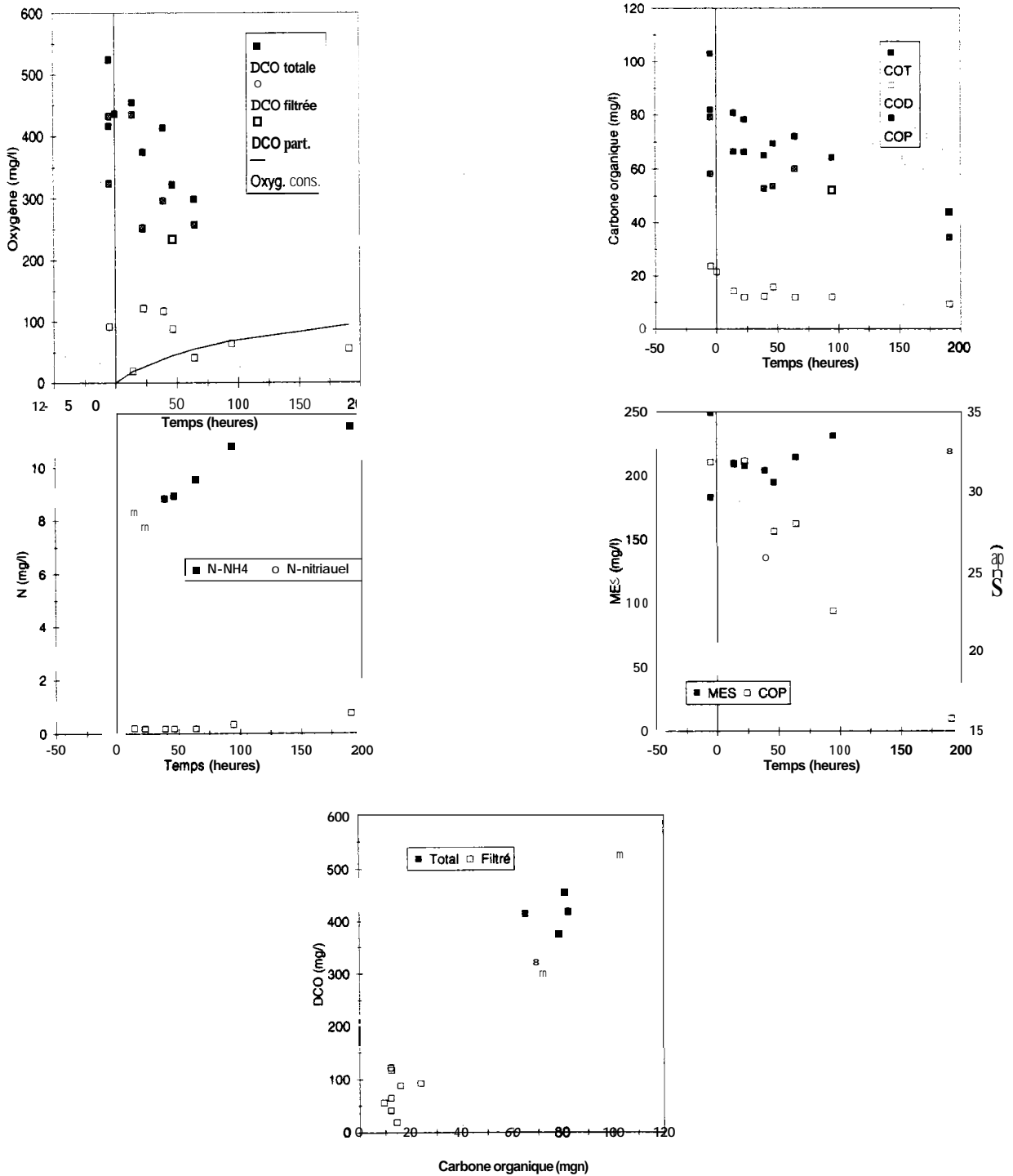
**Figure 6.7 :** Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 25.04.95. Les points situés avant l'instant zéro sont doublés (concentrations particulières et totales), il s'agit des valeurs estimées avant et après tamisage.



**Figure 6.8 :** Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 16.05.95. Les points situés avant l'instant zéro sont doublés (concentrations particulières et totales), il s'agit des valeurs estimées avant et après tamisage.



**Figure 6.9 :** Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 22.06.95. Les points situés avant l'instant zéro sont doublés (concentrations spatiales et totales), il s'agit des valeurs estimées avant et après tamisage.



**Figure 6.10 :** Evolution de la qualité de l'eau dans le réacteur, expérience du 18.09.95. Les points situés avant l'instant zéro sont doublés (concentrations spatiales et totales), il s'agit des valeurs estimées avant et après tamisage.

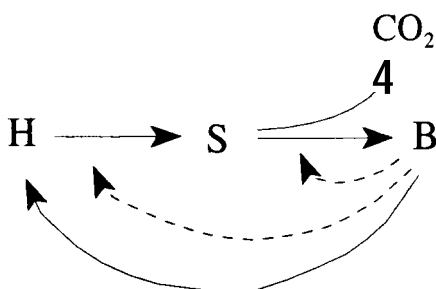
## 7. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE DE L'IMPACT DES REJETS URBAINS DE TEMPS DE PLUIE.

L'objectif de cette partie est de démontrer l'importance potentielle d'une meilleure caractérisation des caractéristiques des rejets urbains de temps de pluie pour évaluer leur impact, notamment en termes de désoxygénation dans le milieu récepteur. Par meilleure caractérisation nous entendons essentiellement (i) évaluation des contributions particulières et dissoutes (ii) évaluation de la quantité de biomasse apportée par les rejets.

Les différentes variables que nous avons utilisées pour évaluer la qualité des rejets urbains de temps de pluie sont tirées des travaux de l'équipe du GMMA à Bruxelles (Garnier et al., 1992, Servais et Garnier, 1993). Ils permettent en particulier de nourrir le modèle HSB qui décrit la décomposition du carbone organique par les bactéries et prenant en compte le phénomène réellement moteur dans le système écologique, c'est à dire la croissance des bactéries (Billen et Servais, 1989). Nous allons utiliser ce modèle pour illustrer l'effet potentiel de rejets urbains de temps de pluie de caractéristiques variables mais réalistes, tirées des données acquises au cours de ce travail et de quelques données préalables (Servais et al., 1995, Servais et al, in prep).

### 7.1. Description du modèle utilisé.

La structure de principe du modèle HSB (Billen et Servais, 1989) peut être simplement décrite par le schéma suivant (figure 7.1).



**Figure 7.1 :** Schéma simplifié du principe de base du modèle HSB. Les flèches pleines illustrent les transferts de carbone, les flèches pointillées illustrent l'influence de la quantité des bactéries sur les cinétiques de transformation du carbone.

Les substrats de haut poids moléculaire (H) sont lysés en monomères ou substrats simples (S) par l'action des exo-enzymes des bactéries. La flèche pointillée indique que la quantité de bactéries influence la cinétique de passage de H vers S, il s'agit donc d'une réaction complètement différente des cinétiques pseudo-chimiques telles qu'on les utilise dans les modèles de type Streeter-Phelps où seuls les réactants peuvent intervenir sur la cinétique. Les substrats S sont transformés en biomasse bactérienne au cours du phénomène de croissance des bactéries. La croissance n'ayant qu'un rendement de 30% environ, 70% du carbone organique consommé est en fait transformé (oxydé) en CO<sub>2</sub>. La consommation d'oxygène a lieu au cours de cette oxydation.

Une longue série de travaux précédents a permis de préciser les variables et paramètres du modèle HSB, une synthèse en étant présentée dans Billen et al. (1995) dans le cadre de son application à la Seine. Le compartiment B est scindé en deux classes, représentant les "petites" et les "gosses" bactéries (différenciées par une coupure à 1 µm), dont les paramètres de croissance sont différents (Garnier et al., 1992, Servais et Garnier, 1993). Dans la Seine, les grosses bactéries

sont essentiellement d'origine allochtone, due aux rejets de la station d'épuration d'Achères, mais la station apporte également des bactéries de plus faible taille comparables aux bactéries autochtones. Les plus grosses bactéries ont des taux de croissance spécifiques nettement supérieurs aux petites, alors que leurs constantes de demi-saturation de l'utilisation de substrats directs sont très proches (Garnier et al., 1992, Servais et Garnier, 1993). Le coefficient de demi-saturation utilisé pour la dégradation des substrats simples ( $K_S$ , ou  $K_{S_G}$ ) est une estimation moyennée des coefficients obtenus pour différents substrats (acides aminés, glucose, acétate). Petites et grosses bactéries sont supposées avoir des activités de lyse exo-enzymatique des macromolécules similaires.

Les macromolécules (compartiment H du modèle) sont arbitrairement divisées en trois classes (Billen et Servais, 1989), de dégradabilité différente : rapidement dégradable, lentement dégradable et non-dégradable. Des constantes caractéristiques définissant les deux classes dégradables ont été établies pour un matériel d'origine phytoplanctonique ainsi que que la distribution des matières organiques dissoutes entre les trois différentes classes (Billen et Servais, 1989). Pour d'autres types de matières organiques, la distribution entre les différentes classes reste à établir, en admettant que les paramètres caractéristiques de leur utilisation puissent être conservés.

La simulation de la transformation des matières particulaires est moins élaborée que celle des matières dissoutes, puisque le modèle comporte des cinétiques d'ordre 1 pour la transformation des matières particulaires des trois classes de dégradabilité ( $H_P$ ,  $H_{P_1}$ , et  $H_{P_2}$ ) en matières dissoutes appartenant à ces trois mêmes classes ( $H_{O_1}$ ,  $H_{D_2}$  et  $H_{O_3}$ ).

Les équations du modèle sont rappelées ci-après, les termes d'entrées sorties (apports externes, sédimentation...), non utilisés dans le cadre de nos simulations, n'ont pas été inclus. Pour toutes les simulations effectuées dans le cadre de ce rapport, nous avons utilisé les valeurs des paramètres données dans Billen et al. (1995). Les équations concernant la troisième classe, non dégradable, n'ont pas été rapportées ici car elle ne participe par définition à aucun processus biologique.



$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{dH_{P_1}}{dt} &= -k_{1b} H_{P_1} + \epsilon_{P_1} \times (k_{d_P} B_P + k_{d_G} B_G) \\
 \frac{dH_{P_2}}{dt} &= -k_{2b} H_{P_2} + \epsilon_{P_2} \times (k_{d_P} B_P + k_{d_G} B_G) \\
 \frac{dH_{D_1}}{dt} &= k_{1b} H_{P_1} - e_{P_1} \times B_P \times \frac{H_{D_1}}{H_{D_1} + K_{P_1}} - e_{G_1} \times B_G \times \frac{H_{D_1}}{H_{D_1} + K_{G_1}} + \epsilon_{D_1} \times (k_{d_P} B_P + k_{d_G} B_G) \\
 \frac{dH_{D_2}}{dt} &= k_{2b} H_{P_2} - e_{P_2} \times B_P \times \frac{H_{D_2}}{H_{D_2} + K_{P_2}} - e_{G_2} \times B_G \times \frac{H_{D_2}}{H_{D_2} + K_{G_2}} + \epsilon_{D_2} \times (k_{d_P} B_P + k_{d_G} B_G) \\
 \frac{dS}{dt} &= e_{P_1} \times B_P \times \frac{H_{D_1}}{H_{D_1} + K_{P_1}} + e_{G_1} \times B_G \times \frac{H_{D_1}}{H_{D_1} + K_{G_1}} - e_{P_2} \times B_P \times \frac{H_{D_2}}{H_{D_2} + K_{P_2}} \\
 &\quad + e_{G_2} \times B_G \times \frac{H_{D_2}}{H_{D_2} + K_{G_2}} - b_{m_P} \times B_P \times \frac{S}{K_{S_P} + S} - b_{m_G} \times B_G \times \frac{S}{K_{S_G} + S} \\
 \frac{dB_P}{dt} &= Y_P \times b_{m_P} \times B_P \times \frac{S}{K_{S_P} + S} - k_{d_P} B_P \\
 \frac{dB_G}{dt} &= Y_G \times b_{m_G} \times B_G \times \frac{S}{K_{S_G} + S} - k_{d_G} B_G
 \end{aligned} \right.$$

## 7.2 Simulation d'expériences en réacteur.

La simulation des expériences en réacteur constitue une première validation du modèle HSB sur des eaux usées, au moins dans les phases initiales de la dégradation car des flores différentes peuvent se développer au cours du temps dans une expérience de **type** réacteur en présence d'eaux usées. En outre, comme le réacteur ne simule pas le mélange d'une eau de réseau de temps de pluie avec une eau de surface naturelle, ces expériences ne doivent pas être considérées comme une Validation complète du modèle dans le cadre de son application à la simulation des rejets urbains de temps de pluie.

Bien que la plupart des variables qui permettent l'application du modèle HSB aient été mesurées dans les échantillons de départ, quelques tests préalables demeurent nécessaires avant de pouvoir procéder aux simulations. D'une part, nous ne connaissons pas la distribution du carbone dissous biodégradable entre les trois formes possibles selon le modèle **HSB**, soit S, les substrats assimilables et  $H_{D_1}$ , ou  $H_{D_2}$ , les deux formes de carbone organique biodégradables. De même le partage du carbone particulaire biodégradable entre les deux formes possibles ( $H_{P_1}$  et  $H_{P_2}$ ) n'est a priori pas connu. Enfin, les caractéristiques physiologiques des bactéries ne sont pas bien connues. Néanmoins, nos bactéries étant issues du réseau d'assainissement, il est probable que leurs caractéristiques physiologiques se rapprochent plus de celles des bactéries issues de la station d'épuration d'Achères que de celles des bactéries autochtones de la Seine.

### *Tests de sensibilité à partir d'une expérience en réacteur.*

Nous avons effectué ces tests à partir des données de l'expérience du 08.01, soit la première expérience pour laquelle la consommation d'oxygène a été mesurée, les résultats de ces tests sont présentés dans les figures 7.5, a à h. Dans l'essai de référence (a), le carbone organique dissous

biodégradable a été réparti également entre les fractions  $N_{p_1}$  et  $H_{D_2}$  de dégradabilité variable, l'effet de l'introduction initiale de carbone organique sous forme  $S$  est discuté plus loin dans ce chapitre. De même, le carbone organique particulaire biodégradable a été équitablement réparti entre  $H_{p_1}$  et  $H_{p_2}$ . Toutes les bactéries sont supposées avoir les caractéristiques physiologiques des grosses bactéries telles qu'elles ont été mesurées en Seine à l'aval d'Achères. Un premier fait marquant est que mettre tout le CODB sous forme de  $S$ , de  $H_{D_1}$  ou bien encore le partager entre  $H_{D_1}$  et  $H_{D_2}$  conduit à des résultats très peu différents en termes d'évolution du COD, alors qu'une très nette différence apparaît lorsque tout le COD est initialement supposé être sous la forme de  $H_{D_2}$ . Ces différences ou ces absences de différences peuvent en fait être expliquées.

Il est important de noter en préambule que dans de nombreuses circonstances au cours des expériences en réacteur, en particulier au cours du développement initial, les concentrations de carbone organique sont telles que les constantes de demi-saturation de Michaelis sont largement dépassées, autrement dit que les taux maximum de réalisation des processus sont atteints. Le taux maximum de prélèvement de  $S$  par les grosses bactéries ( $b_{m_G}$ ) est inférieur au taux de lyse de  $H_{D_1}$  par ces mêmes bactéries ( $e_{GI}$ ). Ainsi,  $S$  va croître au dépend de  $H_{D_1}$  jusqu'à ce que  $H_{D_1}$  approche de la constante de Michaelis qui limite sa disparition.  $S$ , initialement nul, atteint rapidement  $K_{SG}$  et n'est donc plus limitant pour la croissance bactérienne. Ainsi les bactéries sont en croissance exponentielle et  $S$  est régénéré à partir de  $H_{D_1}$  plus rapidement qu'il est consommé. Ceci explique la très grande similarité des simulation (b) et (c), on a seulement un léger retard dans (c) par rapport à (b) qui correspond au lancement de la croissance exponentielle, légèrement décalé si  $S$  est initialement nul. Ainsi, il n'est guère possible de distinguer entre  $S$  et  $H_{D_1}$  à partir des résultats obtenus en réacteur.

Le deuxième élément important qu'on relève sur la figure 7.5 est que la simulation (a) avec  $H_{D_1}$  et  $H_{D_2}$  est finalement très proche de la simulation (c), avec  $H_{D_1}$  seul, mais très éloignée de la simulation (d), avec  $H_{D_2}$  seul. En fait, la présence de  $H_{D_1}$  permet un développement rapide (exponentiel) des bactéries, qui accélère en retour la décomposition de  $H_{D_2}$  en  $S$ . Ainsi, la présence de  $H_{D_1}$  permet de supporter une croissance suffisante des bactéries pour que  $H_{D_2}$  soit également rapidement décomposé en  $S$  puis consommé, c'est la manifestation d'une synergie intéressante dans la décomposition des matières organiques. Au contraire, en l'absence de  $H_{D_1}$ , la croissance des bactéries est toujours limitée par  $S$  car le taux de prélèvement de  $S$  par les grosses bactéries ( $b_{m_G}$ ) est cette fois supérieur au taux de lyse de  $H_{D_2}$  par ces mêmes bactéries.  $S$  tendra donc à décroître dès lors qu'il dépassera la constante de Michaelis de son assimilation par les bactéries, on a donc bien une limitation du taux de croissance des bactéries. Ainsi, les expériences en réacteur ne permettent pas non plus de distinguer entre  $H_{D_1}$  et  $H_{D_2}$  à moins que le deuxième domine largement le premier.

Les figures 7.5 e et f illustrent la forte différence que produisent les coefficients des cinétiques d'ordre 1 imposés pour les deux compartiments de matière organique particulaire biodégradable.

L'importance de la physiologie des bactéries apparaît sur les figures 7.5 g et h. Quand les grosses bactéries sont totalement absentes, la production bactérienne est nettement inférieure à la situation de référence, et la disparition de tout le COD biodégradable n'intervient qu'après plus de cent heures. Quand les deux types de bactéries sont en présence, la principale différence avec la situation de référence est l'allongement du temps de latence initial, qui correspond approximativement au temps qu'il faut aux bactéries les plus actives pour retrouver leur niveau de la situation de référence (figure 7.5.a). On retrouve donc une indétermination équivalente à celle qui existe pour le carbone organique dissous, à savoir l'impossibilité d'utiliser les expériences en réacteur pour évaluer le fractionnement des bactéries entre les deux types plus ou moins actifs, à moins que les bactéries peu actives dominent largement. Seules des mesures de l'activité initiale des bactéries (par incorporation de thymidine tritiée par exemple) permettrait de lever l'ambiguïté.

*Simulation des 7 expériences en réacteur effectuées à partir d'eaux de Boulogne ou de Clichy.*

Ces simulations ont été effectuées en supposant que toute la biomasse était composée de bactéries ayant la physiologie plus active des "grosses" bactéries. Implicitement, nous avons donc adhéré pour ces simulations à l'hypothèse qu'il est préférable, au moins dans notre cas, d'attribuer des caractéristiques physiologiques différentes en fonction de l'origine des bactéries (réseau ou eau de surface) plutôt qu'en fonction de leur taille.

Elles doivent être comparés aux résultats présentés au chapitre 6. Certes l'allure générale des courbes est similaire, mais des différences notables apparaissent. Les expériences en réacteur donnent une cinétique initiale de disparition du COD plutôt concave (quand suffisamment de points ont pu être acquis), alors que les évolutions initiales simulées du COD sont toujours nettement convexes. L'évolution réelle du COD en réacteur est si rapide que nous nous n'avons en pratique guère pu l'observer de façon satisfaisante. Il semblerait donc a priori que l'activité initiale des bactéries est supérieure à celle que nous avons estimée à partir des paramètres précédemment évalués pour des simulations effectuées principalement dans la Seine à l'aval d'Achères. On peut penser que les bactéries du réseau sont encore plus actives que celles qui sont rejetées par la station d'Achères, on peut encore penser que les dénombrements, rendus délicats par la présence de très nombreuses particules dans les eaux usées, ont pu sous-estimer la quantité réelle des bactéries. Pour accroître la pertinence des comparaisons, il convient d'utiliser des indicateurs tels qu'ils sont présentés dans le tableau 7.D avec le phénomène qu'ils permettent de quantifier.

H1	Heure à laquelle le profil d'évolution de COD en fonction de temps devient pratiquement plat	Activité initiale des bactéries
R1	Fraction du COP restant au bout de 120 heures (en pour cents du COP initial)	Dynamique de disparition du COP
R2	Fraction du COD restant au bout de 120 heures (en pour cents du COD initial)	Dynamique de disparition du COD

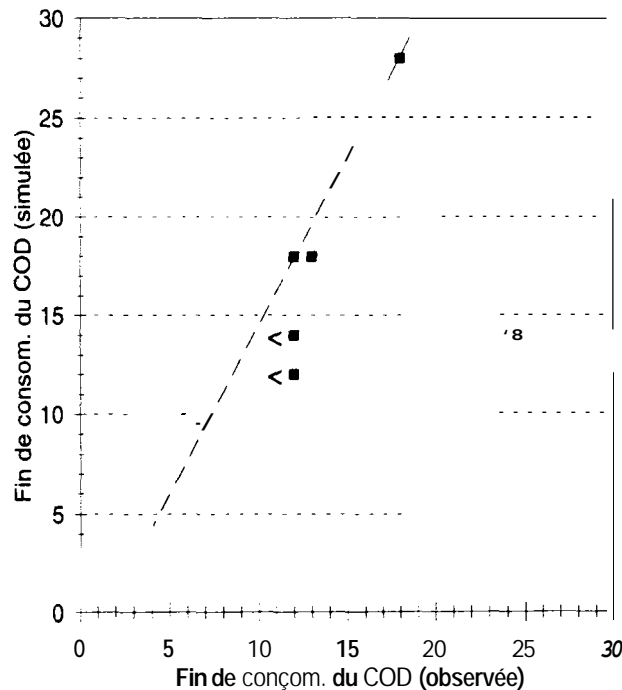
	H1		R1		R2	
	obs.	simul.	obs.	simul.	obs.	simul.
04.12	13	18	44	81	41	17
08.01	18	28	27	87	32	13
24.01	-	15	78	86	95	32
25.04	12	18	43	88	34	16
16.05	< 12	14	41	88	71	38
22.06	<12	12	15	84	54	26
18.09	25	14	60	88	48	28

**Tableau 7.m** : Valeurs des indicateurs retenus dans le cas des 7 expérimentations en réacteur. H1 est donné en heures, R1 et R2 sont données en pour cents.

Le tableau 7.m récapitule les valeurs des indicateurs pour chacune des simulations. Deux valeurs de H1, n'ont pas pu être estimées et sont données par excès, il s'agit alors de l'instant du premier point de mesure après la mise en route du réacteur, la consommation rapide du COD étant déjà achevée à ce moment. Dans tous les autres cas, il existe un point intermédiaire supplémentaire qui permet de mieux préciser la valeur de  $H1_{obs}$ , mais ces valeurs restent peu précises et il est difficile de leur donner un intervalle de confiance. Les indicateurs H1,,,,, représentent l'heure à laquelle la cinétique de diminution du COD commence à diminuer, soit quand la courbe d'évolution du COD devient convexe. Les rapports R1,, et  $R2_{obs}$  ont été estimés par des interpolations entre les valeurs mesurées.

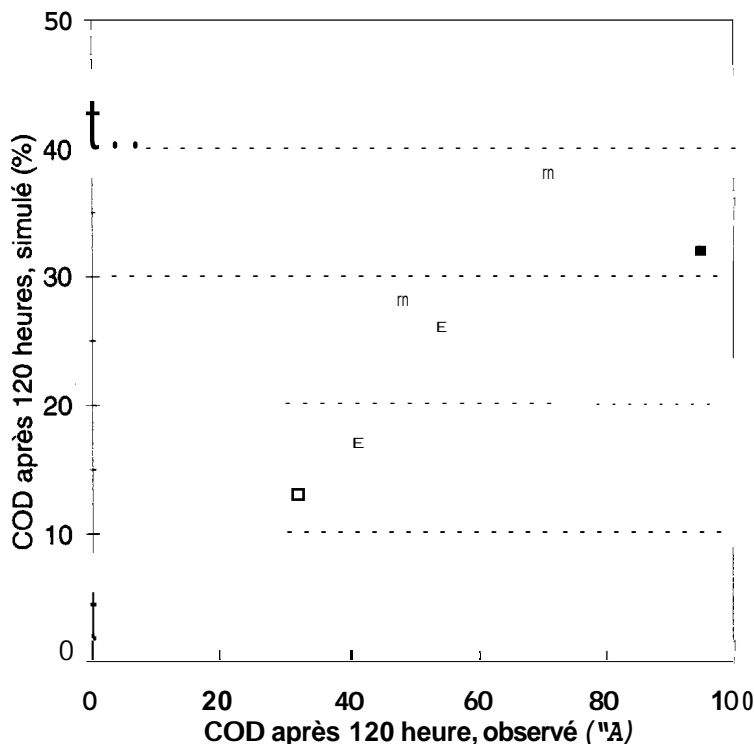
La figure 7.2 illustre la relation entre les cinétiques de disparition du COD observées et simulées par le modèle HSB. Mis à part l'échantillon collecté à Clichy, la disparition du COD semble environ 1,5 fois plus forte dans la réalité. Il est donc probable que certains paramètres ou valeurs ont été mal estimés. Mais le fait qu'une relation existe entre les deux cinétiques de disparition (observée et simulée) démontre, pour un réseau unitaire, l'intérêt qu'il y a à prendre en considération la quantité de biomasse disponible comme facteur essentiel d'explication de la cinétique de disparition du COD. Le décalage entre les deux durées, mesurée et simulée, pourrait être dû à une mésestimation de la quantité de biomasse initiale, ou bien encore du taux de croissance des bactéries. Dans le cas des expériences du 04.12, du 08.01 et du 25.04, il est possible d'évaluer le retard du modèle par rapport à la réalité du réacteur et donc d'estimer ce qu'aurait dû être la quantité initiale de bactéries ou leur taux de croissance pour rattraper ce retard. Il apparaît qu'une augmentation de la biomasse initiale d'environ 50% ou une augmentation du taux de consommation maximum des substrats simples de 0.6 h<sup>-1</sup> à 0.8 h<sup>-1</sup> conduisent à des simulations initiales de la disparition du carbone organique dissous plus proches des valeurs expérimentales, les valeurs simulées des maxima de concentration de bactéries restant très proches. L'ordre de grandeur des maxima simulés n'a pas pu être vérifié au cours des expériences en réacteur, mais il a pu être observé par le passé en cas de consommation d'extraits de lyse de phytoplancton (Billen et Servais, 1989) des valeurs aussi élevées ont bien été observées à l'aval des réseaux d'assainissement (Servais et al., 1995) soit pour des temps de séjour plus élevés. Le point "Clichy", marqué d'une étoile (figure 7.2) est nettement différencié. Il nous paraît peu probable que le dénombrement des bactéries ait été sous-évalué dans ce seul échantillon. Deux explications restent donc plausibles pour expliquer ce décalage : activité spécifique plus faible des

bactéries à Clichy ou présence d'une très faible quantité de  $H_{D_1}$  par rapport au  $H_{D_2}$ . Ces deux tentatives d'explication pourraient en réalité être reliées entre elles et en tout cas dues au vieillissement des eaux au cours de leur transit dans le réseau.



**Figure 7.2 :** *Heure de fin de consommation initiale du COD, observée et simulée.* Les deux petites flèches indiquent que le premier prélèvement fut trop tardif; toute la consommation initiale du COD ayant été achevée avant le premier prélèvement. Le point marqué d'une étoile indique l'expérience réalisée avec l'échantillon de Clichy.

Dans toutes les expériences, la disparition observée du COP est beaucoup plus rapide que la disparition simulée par le modèle. Nous avons déjà signalé au chapitre 6 la formation de biofilms qu'il n'a toujours été possible de décoller parfaitement pour obtenir un échantillonnage représentatif. Il est très clair que ces biofilms peuvent contenir une fraction très importante du carbone organique particulaire contenu dans le réacteur et biaiser les résultats. Trois des expériences (08.01, 25.04 et 22.06) respectent néanmoins les critères de cohérence entre évolution des MES et du COP, et parmi celles-ci, les expériences du 25.04 et du 22.06 ont des diminutions de DCO totale et des consommations d'oxygène cohérentes (i.e. à 25% près). Même pour ces deux expérimentations, la dégradation observée des matières particulaires est nettement plus importante que ne le prédit le modèle. Pour rester dans le cadre proposé par HSB, on considérera dans un premier temps que toute la matière organique particulaire biodégradable fait partie de la classe rapidement dégradable, mais l'application du modèle d'ordre 2 proposé au chapitre 6 donnerait des constantes cinétiques d'ordre 1 apparentes de 0.002 à 0.03 h<sup>-1</sup> pour des teneurs en COPB de 10 à 100 mg.l<sup>-1</sup>, à comparer à 0.005 h<sup>-1</sup> dans HSB. Aux concentrations rencontrées en rivière, l'ordre de grandeur proposé par HSB reste valide, reste à vérifier si après dilution un COP apparemment plus rapidement dégradé conserve sa haute vitesse de dégradation. Cependant, des expérimentations complémentaires, le problème posé par les biofilms ayant été résolu, sont nécessaires pour aller au delà de cette hypothèse de travail.



**Figure 7.3 :** Pourcentage de C.O.D. restant dans le réacteur après 120 heures (5 jours), observations en abscisse (calculées par interpolation) et simulations en ordonnées.

En ce qui concerne le COD, pour lequel il n'y a pas a priori de problème significatif d'homogénéité à l'intérieur du réacteur, nous observons au contraire du COP une surévaluation de la dégradation par le modèle. D'autre part, nous ne sommes pas capable de simuler le pic secondaire de concentration observé dans toutes les expériences (voir chapitre 6). Ainsi, de tout le CODR mesuré au bout de 40 jours, seule une partie peut être dégradée au cours des premières dizaines d'heures d'expérience, soit dans la phase de consommation rapide bien identifiée dans les expériences en réacteur. Il existe dans le réacteur un COD dégradé beaucoup plus lentement que ne le serait le  $H_{D2}$  selon le modèle **HSB**. Néanmoins, avant de remettre en cause et la valeur des paramètres choisis à partir d'expériences passées, il est nécessaire de comprendre l'origine de ce carbone organique dissous. En particulier, l'existence de pics secondaires de COD démontre l'importance du(des) processus produisant du COD au cours de l'expérience, très probablement à partir de COP. Il est possible que l'excédent de COD dégradé au bout de 5 jours ne doive pas être imputé à la présence de COD très lentement dégradé en début d'expérience mais à la décomposition progressive du COP dans un milieu appauvri en bactéries (où les caractéristiques de l'espèce dominante ont d'ailleurs pu notablement évoluer depuis le début de l'expérience) où il n'est que lentement dégradé.

En résumé, le modèle **HSB** tel qu'il a été défini pour simuler l'activité hétérotrophe des eaux de la Seine reste raisonnablement utilisable, sans ajustement des paramètres pour simuler des expériences en réacteur en présence d'eaux usées non diluées. Il est nécessaire de supposer que toute la biomasse a des caractères physiologiques proches de ceux des "grosses" bactéries issues d'Achères étudiées dans la Seine, voire même un peu plus extrêmes encore. Il apparaît également nécessaire de supposer que tout le COPB est rapidement dégradé, alors que la présence de COD lentement dégradé n'a pas d'influence majeure sur les cinétiques simulées en réacteur pourvu que le COD rapidement dégradé soit présent en quantité suffisante. Le point qui paraît le plus

mal simulé est le pic secondaire de COD qui apparaît après 2 à 4 jours et dont l'origine n'est pas établie.

### 7.3 Importance de la quantité de biomasse apportée par le rejet.

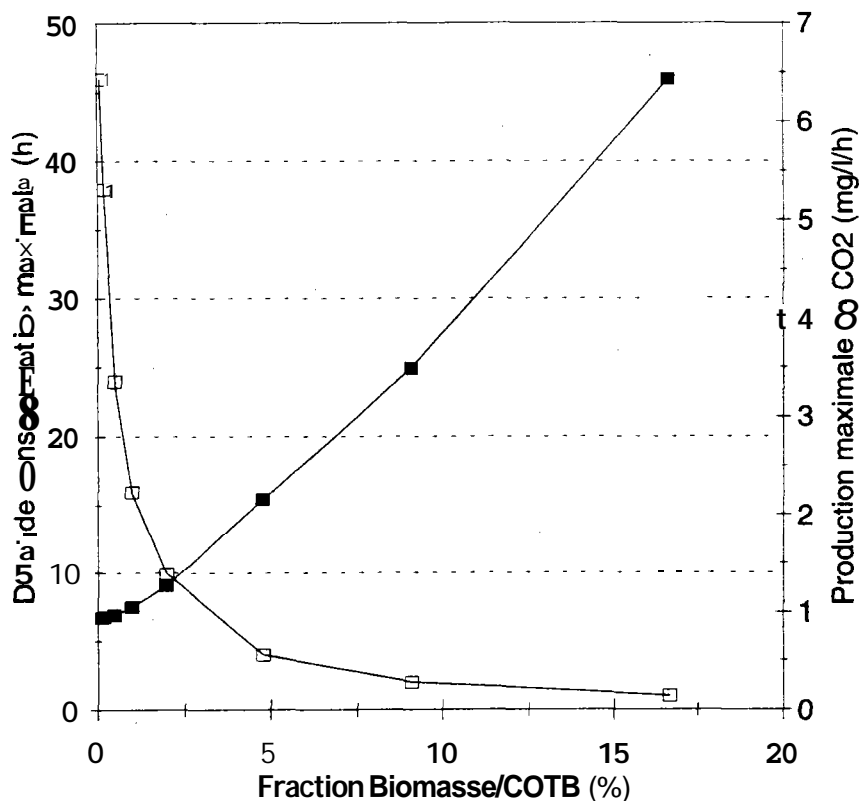
L'objectif de ce paragraphe est de démontrer sur un exemple théorique l'importance de la quantité de biomasse apportée par les rejets, notamment par temps de pluie. Nous utiliserons le modèle HSB, avec deux hypothèses concernant les rejets : toutes les bactéries ont les caractéristiques physiologiques des grosses bactéries, et tout le COPR est rapidement dégradé (soit  $H_{p2} = 0$ ). Les quantités de biomasse mesurées au cours de ce travail varient de 0.2 à 5% de la quantité totale de carbone dégradé, mais des valeurs supérieures à 10% ont pu être observées en d'autres circonstances dans des réseaux d'assainissement de grande taille (Servais et al., 1995, 1996).

Nous choisissons donc un rejet dont la teneur en COP est de  $150 \text{ mg.l}^{-1}$ , dont 20% de COPR, tout le COPB étant rapidement dégradé. Sa teneur en COD est de  $30 \text{ mg.l}^{-1}$  dont 93% est dégradé, réparti également entre les deux fractions  $H_{D1}$  et  $H_{D2}$ . La teneur en carbone bactérien sera modifiée de 0.1 % à 15% du **COTB**. Ce rejet sera supposé se diluer d'un facteur 2 dans une rivière maintenue en état permanent par des rejets diffus, sans consommation benthique, et qui ne contient que des "petites" bactéries. Sa composition est calculée à partir d'une concentration imposée de petites bactéries. La présence de petites bactéries à l'équilibre impose une teneur en S et un flux de matière organique au travers de la chaîne de dégradation (Billen et Servais, 1989). Les seuls paramètres que nous imposons pour définir la rivière à l'équilibre sont le pourcentage du flux de production de S provenant de HD, ou de HD, et le pourcentage de HD, (HD,) provenant de la dégradation de HP (HP) ou d'apports diffus. Une vitesse de chute de  $0.2 \text{ m.h}^{-1}$  a été imposée pour le carbone organique particulaire, soit un taux de disparition de sédimentation de  $0.05 \text{ h}^{-1}$  étant donnée la profondeur de 4 m également utilisée. Bien que peu élevée par rapport aux vitesses de chute mesurées en Seine par exemple, cette vitesse suffit pour rendre le terme de perte par sédimentation nettement supérieur au terme de transformation du COP en COD.

	HP <sub>1</sub>	HP <sub>2</sub>	HD <sub>1</sub>	HD <sub>2</sub>	S	Bact
rivière ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	0.36	1.44	0.023	0.171	0.1	0.05
apports diffus ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	0.020	0.072	0.012	0.002	0	0

**Tableau 7.IV** : Concentration de l'eau de rivière utilisée au cours des simulations et apports diffus qui permettent de maintenir l'état permanent en l'absence de rejet.

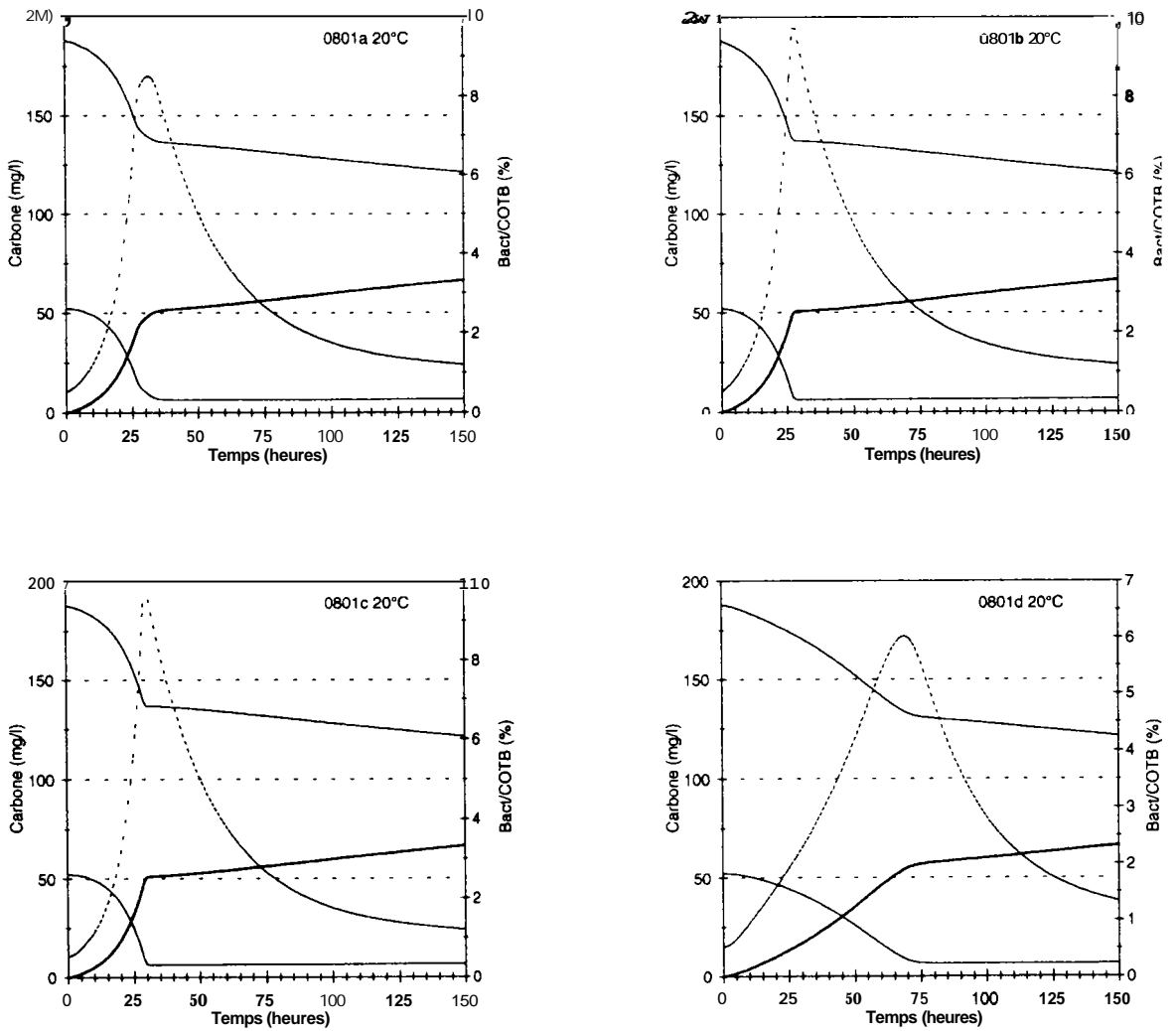
La figure 7.4 illustre la très grande influence de la quantité initiale de biomasse sur le développement de la consommation d'oxygène (ou production de CO<sub>2</sub>, plus exactement), alors que la production totale de CO<sub>2</sub> est très proche dans toutes les simulations (environ  $16.5 \text{ mg.l}^{-1}$  en 276 heures après le rejet). Lorsque la biomasse du rejet est la plus élevée, toute la consommation d'oxygène est concentrée dans les premières heures suivant le rejet, alors que pour des biomasses plus faibles (2% par exemple), la consommation d'oxygène est plus étalée dans le temps (plus de dix heures en l'occurrence). Si une réoxygénation significative est possible à l'échelle d'une dizaine d'heures l'intensité maximale du déficit d'oxygène sera plus faible dans le cas du rejet avec 2% de biomasse seulement.



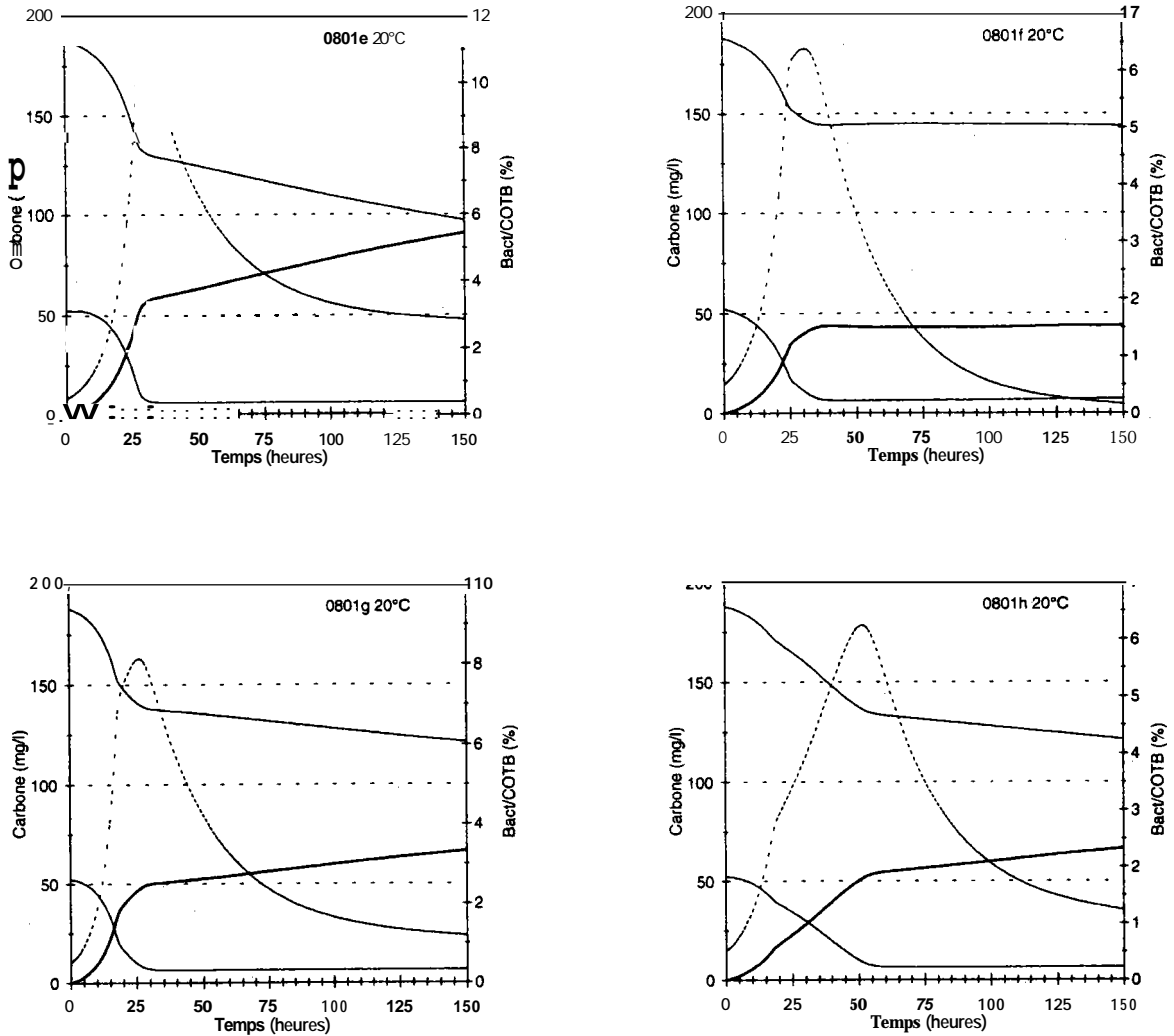
**Figure 7.4 :** Effet de la quantité initiale de biomasse sur l'intensité du taux de la respiration maximal et son temps latence. Carrés pleins : Production maximale de CO<sub>2</sub>, en mg.l<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Carrés vides : Temps de latence entre le rejet et le moment de la production maximale (heures).

Dans le cas de ces simulations, le carbone organique particulaire ne joue presque aucun rôle. La situation serait complètement différente si la vitesse de chute devenait suffisamment faible pour que le terme de perte par sédimentation ne domine plus le terme de décomposition du carbone organique particulaire en carbone organique dissous. Le temps de séjour des suspensions dans la colonne d'eau est un paramètre très important qui détermine l'importance du carbone particulaire pour la consommation d'oxygène.





**Figure 7.5 (a à d) :** Tests de sensibilité du modèle HSB pour des simulations d'expérience en réacteur. (a), (b), (c) et (d) de gauche à droite et de haut en bas.  
 (a) simulation de base : carbone organique biodégradable dissous et particulaire réparti également entre les fractions rapidement et lentement biodégradables, toutes les bactéries sont supposées avoir les caractéristiques physiologiques des grosses bactéries.  
 (b) identique à (a) mais tout le carbone organique dissous biodégradable sous forme de S  
 (c) identique à (a) mais tout le carbone organique dissous biodégradable sous forme de HD1  
 (d) identique à (a) mais tout le carbone organique dissous biodégradable sous forme de HD2



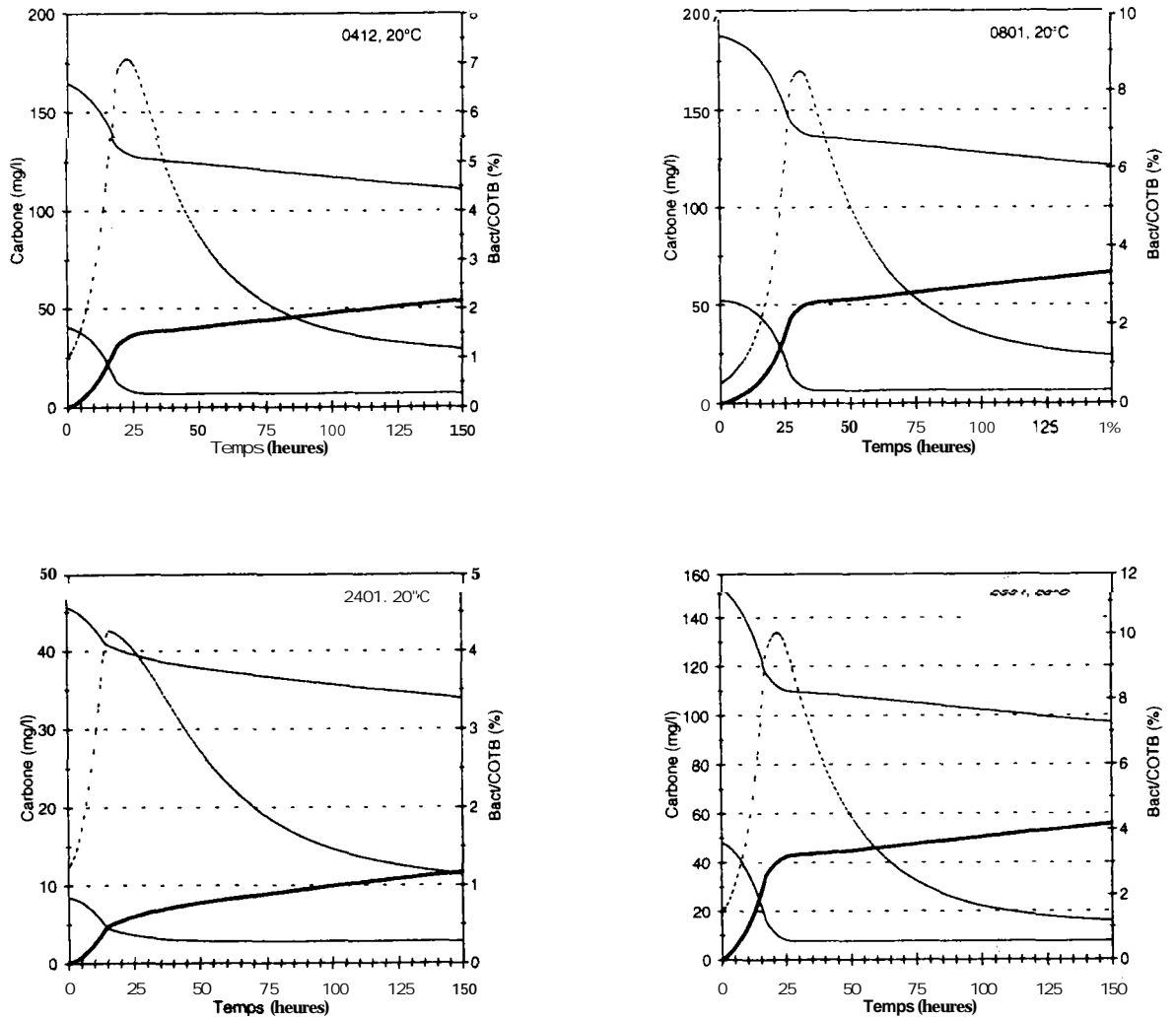
**Figure 7.5 (e à h) :** Tests de sensibilité du modèle HSB pour des simulations d'expérience en réacteur.

(e) identique à (a) mais tous le carbone organique particulaire biodégradable sous forme de **HPI**.

# identique à (a) mais tous le carbone organique particulaire biodégradable sous forme de **HP2**.

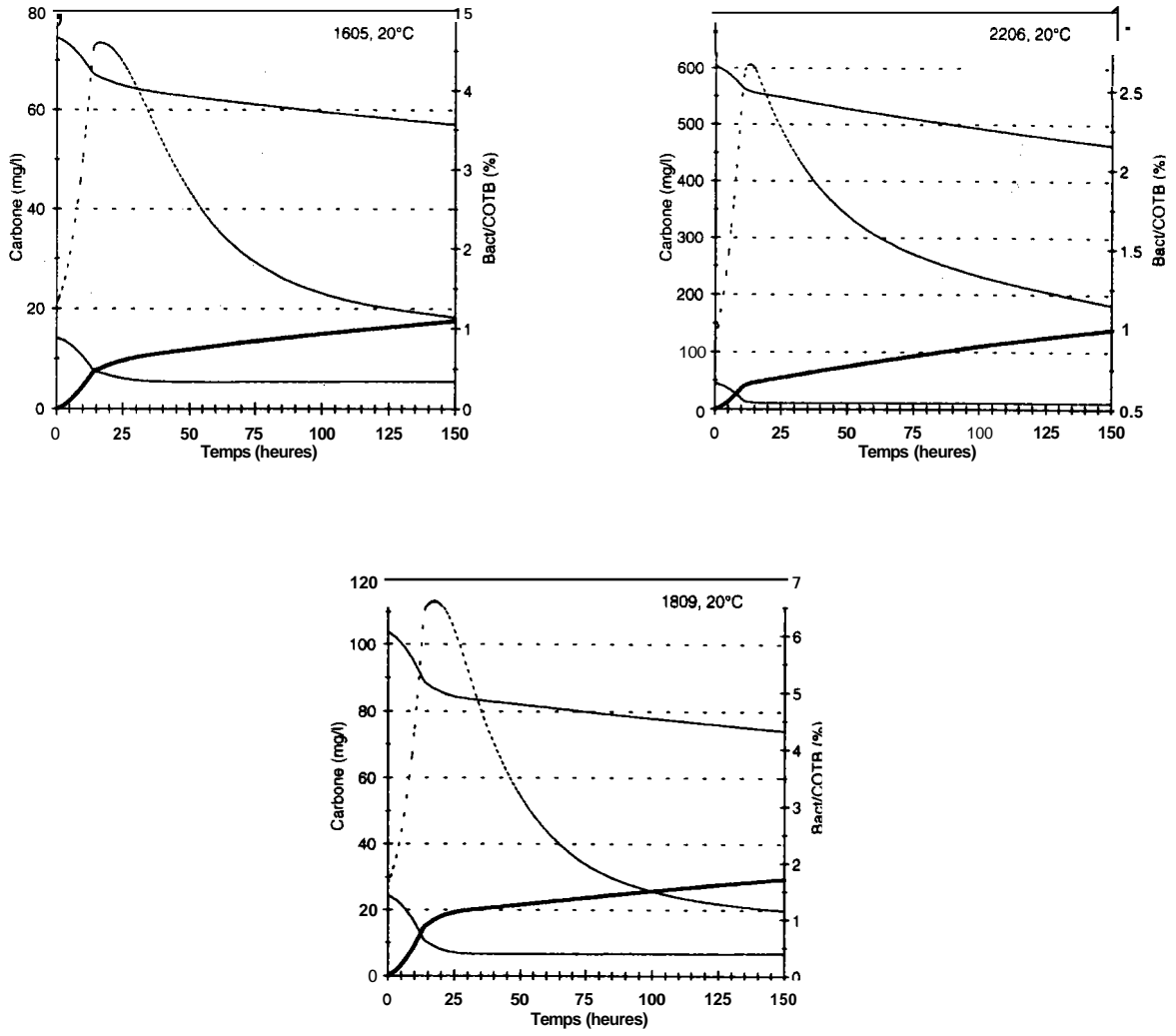
(g) identique à (a) mais la biomasse bactérienne également partagée (en biomasse) entre les caractéristiques physiologiques des petites et des grosses bactéries.

(h) identique à (a) mais toute la biomasse bactérienne avec les caractéristiques physiologiques des petites bactéries.



**Figure 7.6 (a à d) :** Simulation des expériences en réacteur à l'aide du modèle *HSB*, non calibré. Ces simulations sont effectuées à partir des données de carbone organique dissous et particulaire biodégradable et réfractaire et des quantités des bactéries mesurées dans l'échantillon placé initialement dans le réacteur.

*En trait fin*, l'évolution des teneurs en carbone organique dissous et total, en trait épais, production cumulée de carbone sous *forme* de CO<sub>2</sub> (équivalent à la respiration au rapport stoechiométrique C/Oprès), en trait pointillé, biomasse bactérienne en pourcentage du *COTB*.



**Figure 7.6 (e à g) :** Voir légende de la figure précédente.

## 8. ELEMENTS DE TRAITEMENT.

Les méthodes de traitement des rejets urbains de temps de pluie sont multiples. La méthode spécifique la plus employée aujourd'hui est la décantation éventuellement assistée par une adjonction de flocculants (hydroxydes et Fe et/ou Al et polymère organique et/ou de microsable recyclé) pour aboutir à des systèmes plus compacts. Une autre méthode, non exclusive mais qui n'est plus utilisable dans le cas des rejets séparatifs, consiste à exploiter les possibilités de la station d'épuration pour permettre une certaine épuration biologique des effluents de temps de pluie. L'efficacité de ce procédé dépend des dimensionnements respectifs de la station et du bassin versant ainsi que de la technologie de la station.

L'objectif de cette partie du rapport consiste à évaluer la possibilité de traiter une partie de la pollution dissoute de temps de pluie par un traitement de type floculation, et d'évaluer la décantabilité en utilisant le carbone organique comme indicateur plutôt que la **DBO**, ou la **DCO**.

### 8.1 Décantation.

Des essais de décantation classiques en cône Imhoff en deux heures ont été entrepris sur les échantillons globaux après mélange. En raison de la charge de travail à accomplir rapidement après chaque collecte d'une série d'échantillons après un événement pluvieux, toutes les données n'ont pas toujours pu être acquises. Les valeurs d'élimination de pollution obtenues ne sont pas différentes des valeurs obtenues sur d'autres sites, avec des valeurs de l'ordre de 50% pour les matières dégradables et des rendements supérieurs pour les **MES** (70-80%) (tableau 8.0).

On note également deux résultats moins attendus. Le **24.1**, l'événement le plus "pluvial" (plus importante de nuit) une efficacité exceptionnelle pour la **DCO** a été obtenue (88%). Bien que les valeurs de **DCO** soient faibles et donc peu fiables, le rendement obtenu reste notablement supérieur aux autres. Il est regrettable que la donnée ne soit pas disponible pour l'autre forte pluie (**16.5.95**) collectée au point aval.

L'autre résultat peu habituel (plus exactement dont il est peu fait mention en général) réside dans les rendements positifs obtenus pour la pollution dissoute (**DCO** filtrée ou **COD**). Il est très probable que ces rendements positifs sont la conjonction de deux facteurs :

- d'une part, la séparation qui s'opère au moment de la filtration n'est jamais parfaite. En réalité, (i) des matières peuvent être retenues sur un filtre partiellement colmaté alors qu'elles n'auraient pas été retenues sur un filtre encore propre, mais aussi (ii) refiltrer une eau usée ou naturelle fraîchement filtrée permet toujours d'extraire de nouveau une quantité significative de carbone (Abdel-Moati, 1990). Ce deuxième phénomène est probablement une conséquence de la floculation : l'échantillon filtré manque de particules de grande taille et la dynamique des processus de **floculation** conduit à produire des particules de grande taille à partir des particules très fines qui ont pu passer à travers le filtre.

- d'autre part, la dégradation des matières organiques dissoutes est très rapide, c'est ce que démontrent les expériences en réacteur. Comme les décantations n'ont pas été effectuées en enceinte réfrigérée, il est probable que la dégradation de ces matières intervient également dans la diminution observée des teneurs en matières organiques dissoutes

	MES	DCO	DCO,	COP	COD
8.1.95	387	646	141	136	51
ad2	71	344		75	
%	82	47		45	
24.1.95		111	28		
ad2		13			
%		88			
25.4.95	315	565	187	114	47
ad2	100	274	100	41	30
%	68	52	47	64	36
16.5.95	192				
ad2	40				
%	79				
18.9.95	249	509	92		
ad2	79	247	76		
%	68	51	17		

**Tableau 8.1 :** Principaux paramètres de pollution (exprimés en mg/l) et efficacité (en pour cents) après deux heures de décantation en cône Imhoff de 1 litre. Ad2 signifie conventionnellement "après deux heures de décantation". DCO, est la DCO filtrée.

Des essais d'ultrafiltration ont été entrepris sur les échantillons filtrés après décantation en cône Imhoff, en parallèle aux essais de floculation. Ces essais avaient pour objectif de démontrer l'existence d'une fraction colloïdale dans la fraction réputée dissoute. Du point de vue du traitement, on peut espérer que des matières colloïdales pourront être retenues par des dispositifs conçus pour séparer les suspensions, alors qu'une rétention de matières purement dissoutes serait fortuite.

La technique employée consistait en une filtration sur une membrane en polycarbonate de porosité égale à 10 nm dans un système de filtration maintenu sous pression (4 bars) avec une agitation au dessus du filtre pour éviter son colmatage. Les premiers essais ont été infructueux en raison de problèmes de contamination que nous avons finalement pu maîtriser. Deux valeurs sont disponibles : le 25.4.95 l'échantillon ultrafiltré avait une teneur en COD de 7.1 mg.l<sup>-1</sup>, le 18.09.95 sa teneur en DCO était de 51 mg.l<sup>-1</sup>.

Ces valeurs témoignent d'efficacités très différentes de l'ultrafiltration, mais nettement différentes de zéro (76% ou 33% d'élimination). Il est impossible de pousser plus avant les conclusions de ces expériences en l'état actuel des données disponibles.

## 8.2 Floculation.

Nous avons choisi de tester l'élimination des matières organiques réputées dissoutes (i.e. obtenues après filtration sur des filtres Whatman GF/F prégrillés). L'efficacité des systèmes de décantation améliorée par adjonction de floculants a été démontrée (Le Poder et al., 1995, Delporte, 1995) pour l'élimination de la pollution particulaire. Quelques analyses de carbone organique effectuées sur un pilote DENSADEG (Delporte, 1995) installé à Douai ont permis de confirmer ces bons résultats (tableau 8.II, rendements sur le COP allant de 63 à 80%) le rendement de 22% obtenu en COP le 11.1 alors qu'il est de 70% en COPR pourrait être due à une erreur

analytique (mauvais contrôle du volume filtré). On note en outre que l'élimination du COPR n'est pas significativement différente de celle du COP, ainsi l'élimination par floculation ne semble pas particulièrement plus favorable aux matières dégradables ou non dégradables. Par contre les rendements obtenus en carbone organique dissous sont toujours nettement plus faibles (15% en moyenne), parfois négatifs, qu'il s'agisse de la fraction dégradable ou biodégradable.

		COD	CODR	COP	COPR
11.1.95	E	10.84	3.72	65.58	24.18
	S	7.35	2.49	51.28 <sup>1)</sup>	7.32
	Eff (%)	32	33	22	70
12.1.95	E	29.61	5.4	170.74	59.77
	S	20.96	4.25	61.45	16.84
	Eff (%)	29	21	<b>64</b>	72
2.2.95	E	18.89	5.07	70.23	18.26
	S	27.53	3.6	13.9	4.86
	Eff (%)	-46	29	80	73
9.2.95	E	15.74	3.67	105.13	39.61
	S	14.44	3.02	38.51	9.06
	Eff (%)	8	18	63	77

**Tableau 811** : Teneurs en carbone organique mesurées en entrée et sortie du pilote installé à Douai. E = entrée, S = sortie. Les échantillons sont des échantillons moyens reconstitués.

L'efficacité est calculée comme  $(S-E)/S$ .

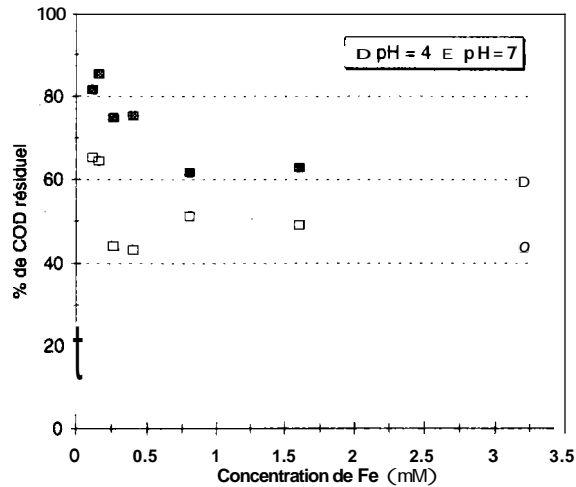
<sup>1)</sup> = valeur douteuse.

Nous souhaitons donc compléter ces connaissances par une évaluation de la rétention potentielle des matières organiques dissoutes de temps de pluie par adjonction de chlorure ferrique.

Le mode opératoire consistait à ajouter une dose préalable de  $FeCl_3$  (solution à  $22.4 \text{ g.l}^{-1}$  de Fe), puis d'ajouter différentes quantités de KOH ou HCl. Après 5 minutes de contact, le pH était contrôlé et la suspension filtrée sur filtre **GF/F** prégrillé. COD ou DCO étaient ensuite mesurés sur le filtrat. Étant donnée l'influence de la précipitation du  $Fe^{3+}$  sur le pH, il était illusoire de vouloir maintenir un pH constant au cours de l'expérience à moins d'ajouter une quantité colossale d'un tampon qui aurait également interagi avec les oxydes de fer. C'est pourquoi nous avons procédé en contrôlant le pH *a posteriori* et en modifiant les doses de KOH ou HCl ajoutées dans les expériences suivantes en fonction des résultats déjà acquis pour aboutir à une gamme de pH la plus complète possible.

### Effet de la dose de $FeCl_3$

Des essais préliminaires (Belhomme et Lecomte, 1994) effectués sur des eaux décantées de la station de Noisy-le-Grand ont montré qu'il n'y avait plus d'effet sensible de la concentration appliquée de fer au delà de 1 mM (figure 8.1). Cette dose est supérieure aux doses habituellement utilisées dans les systèmes de traitement en ligne couplant floculation et décantation lamellaire où les concentrations appliquées sont de l'ordre de 0.3 à 0.6 mM de  $FeCl_3$ . Par exemple, Delporte et al. (1995) conseillent un dosage maximum de 100 ppm de  $FeCl_3$ . Par la suite, nous avons systématiquement adopté des doses fortes afin de maximiser le potentiel de rétention des matières dissoutes.



**Figure 8.1** : Evolution des teneurs en COD résiduel à partir d'une eau usée décantée en fonction de la dose de fer appliquée.

### *Effet du pH*

Les figures suivantes (8.2 à 8.6) montrent systématiquement un effet du pH sur la fixation des matières organiques dissoutes par les oxydes de fer dans le cas d'eaux de temps de pluie. Nous retrouvons là un résultat connu dans le domaine du traitement physico-chimique des eaux (le pH optimal est de 4 à 5) et vérifié également pour les matières organiques des eaux naturelles (Davis 1982, Tipping et al., 1983). Pour des pH trop bas (typiquement de l'ordre de 3), la précipitation du fer est inefficace et la rétention d'oxyde sur le filtre est presque nulle ; le carbone organique n'est donc pas retenu non plus. Une fois les oxydes formés, leur charge tend à diminuer lorsque le pH augmente ; elle s'annule pour un pH neutre ou légèrement basique selon la nature de l'oxyde formé et est négative au delà. Or, la plupart des matières organiques ont une charge négative, quelque soit le pH du milieu entre 2 et 12, leur adsorption est donc favorisée lorsque les oxydes de fer ont une charge positive c'est à dire pour les pH les plus bas.

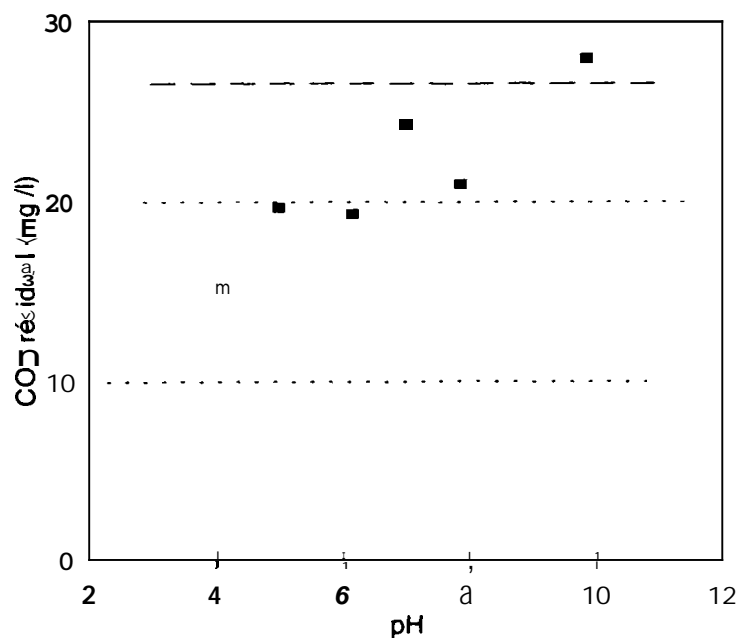
On notera dans certaines figure (8.3 et 8.5) que les teneurs mesurées après floculation et filtration sont apparemment plus fortes que les teneurs initiales, figurées par un trait horizontal pointillé. Il s'agit d'un artefact que nous n'avons pas pu contrôler. En effet, des solutions de FeCl<sub>3</sub> simplement diluées dans de l'eau ultrapure ont toujours donné des valeurs de COD nulles, il n'y a donc pas de réelle contamination par le FeCl<sub>3</sub> utilisé. La série de mesures du 24.01 est particulièrement troublante puisque toutes les mesures ont été doublées en utilisant deux gammes de mesure de l'appareil (0-10 et 10-50) qui correspondent en fait à des volumes d'échantillons et donc des facteurs de dilution différents à l'intérieur de l'appareil de mesure du COD. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables (figure 8.3). Sans expliquer le problème d'interférence que nous avons rencontré, ce résultat conforte la confiance que nous portons aux analyses effectuées après adjonction de FeCl<sub>3</sub>.

Il est possible d'estimer les rendements d'élimination du COD obtenus dans les conditions optimales, c'est à dire à un pH voisin de 4 (tableau 8.m). Ils sont toujours égaux ou légèrement supérieurs à 50%. Par contre, deux événements nous ont donné des rendements nettement plus faibles à pH voisin de 7, il s'agit du 08.01 et du 25.04. L'événement du 08.01 (amont) est la seule très petite pluie pour laquelle les expériences de floculation ont pu être effectuées. L'événement du 25.04 est la pluie collectée à l'aval du bassin avec une très forte influence des dépôts en canalisation, ayant occasionné des teneurs en MES et en COP extrêmement élevées, on peut donc

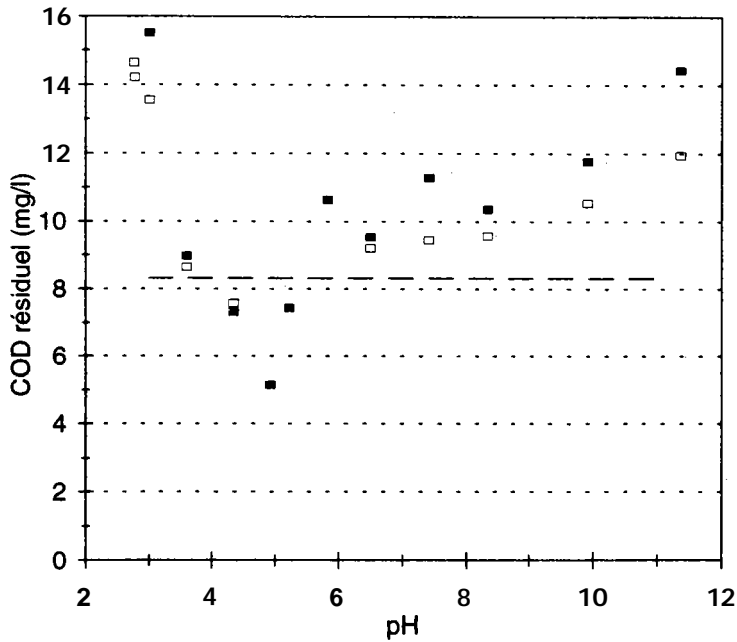


Date	% COD éliminé à pH 4	% COD éliminé à pH 7
<b>08.01</b>	<b>245%</b>	15%
<b>24.01</b>	<b>59%</b>	35%
25.04	≥ 50%	10%
<del>16.05</del>	50%	30%
<b>18.09</b>	<b>50%</b>	<b>30%</b>

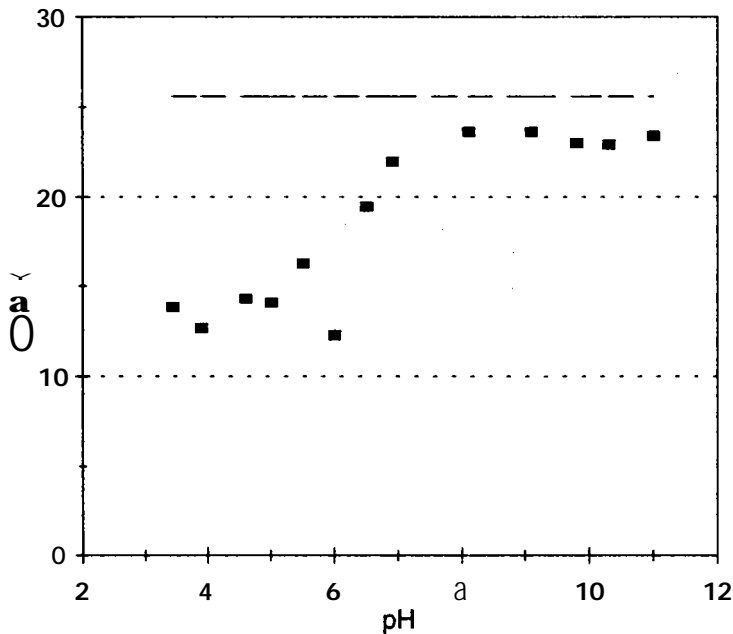
**Tableau 8.111** : Rendements optimaux d'élimination du COD à pH environ 4 par du FeCl<sub>3</sub>, dosé à **2.4 mM**. Le signe ≥ signifie que nous n'avons pas de valeur de référence satisfaisante en l'absence de FeCl<sub>3</sub>, ni de valeur de référence en milieu suffisamment acide pour qu'aucune adsorption de COD ne soit possible.



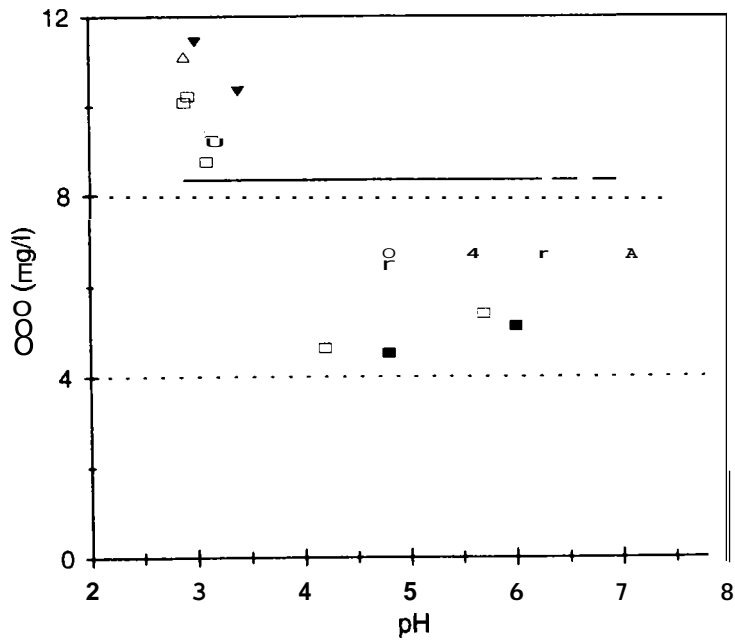
**Figure 8.2** : Evolution du COD en fonction du pH. La ligne horizontale en pointillé long indique la valeur initiale du COD avant essai de floculation. Essai du 08.01. Dose de Fe = 2.4 mM.



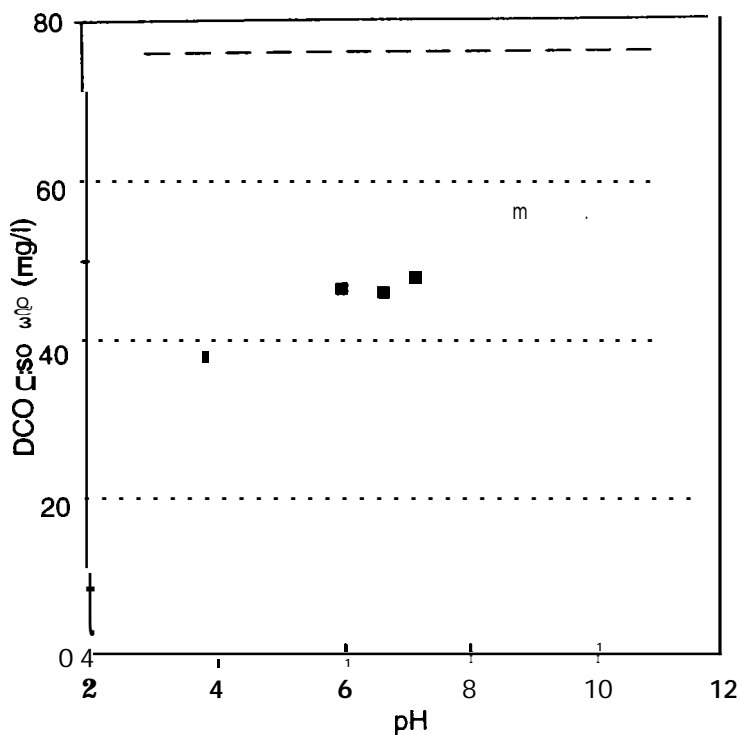
**Figure 8.3 :** Evolution du COD en fonction du pH. La ligne horizontale en pointillés long indique la valeur initiale du COD avant essai de floculation. Essai du 24.01. ■ : gamme de mesure utilisée de 2 à 10 mg.l<sup>-1</sup>, □ : gamme de mesure utilisée de 10 à 50 mg.l<sup>-1</sup>. Dose de Fe : 2.4 mM.



**Figure 8.4 :** Evolution du COD en fonction du pH. La ligne horizontale en pointillés long indique la valeur initiale du COD avant essai de floculation. Essai du 25.04. Dose de Fe : 2.4 mM.



**Figure 8.5** : Evolution du COD en fonction du **pH**. La ligne horizontale en pointillé long indique la valeur initiale du COD avant essai defloculation. Essai du 16.05. Doses de Fe : ■ : 0.8 mM ; ○ : 1.6 mM ; ▲ : 2.4 mM ; A : 3.2 mM.



**Figure 8.6** : Evolution de la DCO filtrée en fonction du **pH**. La ligne horizontale en pointillé long indique la valeur initiale de la DCO avant essai defloculation. Essai du 18.09. Dose de Fe : 2.7 mM.



## CONCLUSION GÉNÉRALE.

Les séries d'expérimentations menées dans le réseau unitaire de Boulogne (50 ha) et avec une moindre ampleur à Clichy (plus de 10000 ha) ont permis de mieux caractériser la biodégradabilité des matières organiques transportées par temps de pluie en réseau unitaire. Nous définissons la dégradabilité avec une échelle de temps de 40 jours, car la pratique prouve que passé ce délai les teneurs en carbone organique particulaire et dissous dans des eaux de rivière ou des eaux d'égout n'évoluent presque plus.

Avec cette définition, le pourcentage de carbone organique biodégradable est de 75% en ce qui concerne la fraction dissoute et de 72% pour la fraction particulaire. Nous n'avons pas noté de différenciation significative entre les échantillons de temps sec et de temps de pluie. Par contre, le contenu en matières organiques des particules de temps de pluie est nettement inférieur à celui des particules de temps sec comme en témoignent les rapports **DCO/MES** ( $1.61 \pm 0.19$  en temps sec contre  $1.19$  à  $1.49$  en temps de pluie). LA seule différence que nous avons pu mettre en évidence à ce niveau entre les matières organiques de temps de pluie et les matières organiques de temps sec est une stoechiométrie O/C légèrement plus consommatrice d'oxygène pour les matières organiques de temps de pluie, qui sont donc probablement légèrement plus lipidiques.

Des résultats plus complets ont pu être acquis pour certains échantillons intégrés grâce à des expérimentations en réacteur. Un réacteur spécifique a été mis au point dans le cadre de cette étude. Il est fondé sur une mesure de l'oxygène en phase gazeuse qui fiabilise le capteur (moins de dérives, calibration automatique possible en cours d'expérimentation). Il permet une mesure en continu des consommations d'oxygène et donc de déceler éventuellement un phénomène de latence de la consommation au départ de l'expérience.

De fait, le phénomène de latence n'a pu être mis en évidence que pour une seule expérience, ce qui témoigne de la présence d'une grande quantité de bactéries dans l'eau de départ. La dégradation du carbone organique dissous est très rapide, car un plateau suivi d'une éventuelle remontée est atteint en moins de 24 heures. Par contre, seulement 50 à 80% du carbone organique dissous biodégradable est dégradé au bout de 5 jours d'expérimentation. Le carbone organique particulaire est dégradé plus lentement. Nous avons observé que la cinétique de disparition du COP était nettement plus rapide pour les échantillons les plus chargés. Nous n'avons pas pu élucider le mécanisme qui explique ce comportement. S'agit-il d'une accélération du processus de dégradation dans les échantillons chargés (processus microbien) ou bien les matières particulaires sont-elles plus aisément dégradables dans les échantillons les plus chargés ?

L'utilisation du modèle HSB, qui simule effectivement la croissance des microorganismes comme principal moteur de la dégradation des matières organiques, a permis de mettre en évidence l'importance de la quantité initiale de bactéries. C'est en effet cette quantité qui permet de décomposer rapidement de **CODB** facilement dégradable. LA prise en compte de la biomasse bactérienne par HSB a effectivement permis de simuler des cinétiques de dégradation cohérentes d'un échantillon à l'autre. Seul l'échantillon de temps de pluie collecté à Clichy avait un comportement différent. Il apparaît que les bactéries du réseau sont très actives, leur activité étant comparable à celle des bactéries présentes dans la Seine à l'aval de la station d'épuration d'Achères. Une meilleure évaluation de ces activités demanderait l'utilisation de méthodes microbiologiques basées sur la consommation de molécules marquées.

Nous avons confirmé le bon comportement d'une installation de floculation-décantation. Une très grande partie du carbone organique particulaire est éliminée sans distinction entre la fraction dégradable et la fraction non-dégradable. Les essais de floculation que nous avons

entrepris ont démontré qu'un dosage en  $\text{FeCl}_3$ , supérieur aux pratiques habituelles permettait également d'adsorber une partie du COD. De l'ordre de 50% au maximum à  $\text{pH}=4$ , et de 10 à 30% seulement à  $\text{pH}=7$ . Il semble que les matières organiques dissoutes de temps de pluie soient plus adsorbables à  $\text{pH}=7$  que les matières organiques dissoutes de temps sec, mais le rendement global obtenu reste sans doute trop faible pour que le procédé puisse être retenu pour l'élimination de la pollution dissoute. Les quelques mesures de matières organiques colloïdales que nous avons pu mener à bien ont indiqué entre 1/3 et 2/3 du carbone organique réputé dissous était en fait colloïdal (filtration sur 10 nm) dans les eaux unitaires de temps de pluie.

## RÉFÉRENCES

- Abdel-Moati, **1990**. Adsorption of dissolved organic carbon on glass fibre filters during particulate organic carbon determination. *Water Research*, **24:763-764**.
- Barillier, A., **1992**. Caractérisation et dynamique de la matière organique: cas d'autoépuration d'un milieu fluvial, la Seine. *Thèse* de doctorat de l'université de Paris VI.
- Belhomme G. et Lecomte S., **1994**. Efficacité de la floculation sur le carbone organique contenu dans différents type d'eaux usées. Rapport de maîtrise (Chimie), Université **Paris-12**. **16 p + annexes**.
- Benmoussa M., Dauta A. et Labroue L., **1995**. La dénitrification liée aux biodermes périphytiques du lit de la Garonne (France). Influences de la lumière et de la teneur en oxygène de l'eau.
- Benson et Krause, **1980**. The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen. *Limnology et Oceanography*, **25:1662-67**
- Billen, G., Garnier, J., Poulin, M. & Servais, P., **1993**. Evaluation de l'impact sur la qualité de l'eau du traitement de l'azote et du phosphore dans les effluents urbains. In : *La Seine et son bassin : de la recherche à la gestion*, E. Fustec & G. de Marsily, ed, **319-347**.
- Billen G., Dégardin P, Even S. Et Poulin M. (**1995**). Intercomparaison des modèles Kalito, Monet et Prose. Rapport PEN-Seine-CNRS et Agence de l'Eau Seine-Normandie.
- Billen, G., Even S., Dégardin P. & Thomas W., **1995**. Intercomparaison des modèles Kalito, Monet et Prose. Rapport PIREN-Seine **1995**
- D' Andrea-Novel B. et Cohen de Lara M., **1994**. Commande linéaire des systèmes dynamiques. Collection MASC, Masson. **244 p**.
- Davis J.A., **1982**. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxidized water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46:2381-2393**.
- Delporrie C. **1995**. Traitement des rejets urbains par temps de pluie. Techniques, Sciences et Méthodes, **849**.
- Even, S. & Poulin, M., **1993**. Le modèle Prose: hydrodynamique, transport et qualité de l'eau. In : *La Seine et son bassin : de la recherche à la gestion*, E. Fustec & G. de Marsily, ed, **311-318**.
- Garnier, J., Billen, G. & Servais, P. **1992**. Physiological characteristics and ecological role of small and large sized bacteria in a polluted river (Seine River, France), *Arch. Hydrobiol. Beih.*, **37 : 83-94**.
- LePoder N., Binot P. Et Sibony J., **1995**. L'ACTIFLO : un procédé compact pour le traitement des eaux pluviales. Techniques, Sciences et Méthodes, **848**.
- Laub A.J., **1979**. A Schur method for solving algebraic Riccati equations. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-24:913-921**.

Mouchel J.M. et Seidl M. (1993). Impact des rejets urbains de temps de pluie de l'agglomération parisienne sur les concentrations d'ammonium et d'oxygène à Chatou. 73 pages, in "Impact des surverse d'orage sur la qualité des eaux de la Seine dans l'agglomération parisienne". Rapport de synthèse PIREN-Seine, 1989-1992.

Mouchel J.M. (1993). Impact des rejets urbains de temps de pluie de l'agglomération parisienne sur les concentrations d'ammonium et d'oxygène à Chatou. in Actes du colloque "La Seine et son bassin : de la recherche à la gestion" organisé par le PIREN-Seine (CNRS), 29-30 Avril, Paris.

Pitter, P. & Chuboda, J. 1990. Biodegradability of organic substances in the aquatic environment. CRC PRESS. 306p.

Porter, K.G. & Feig, Y.S., 1980. Use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora, *Limnol. Oceanogr.* 25 : 943-948.

Saget A., Chebbo G. And Bertrand-Krajewski J.L., 1996. The first flush in sewer systems. *Water Science and Technology*, 9:101-108.

Scilab. Logiciel d'automatique. Projet **META2**, INRIA-CERGRENE (in prep)

Servais P., Garnier J., Demarteau N., Brion N. & Billen G. 1996. Supply of organic matter and bacteria to aquatic systems through waste water effluents. En préparation

Servais P., Huang W.W., Seidl M., Anzil A. Et Mouchel J.M. (1996). Suivi en Seine d'une masse d'eau issue d'un déversoir d'orage. Rapport PIREN-Seine 1995, Groupe Bassins Versants Urbains.

Servais, P. & Garnier, J., 1993. Contribution of Heterotrophic Bacterial Production to the Carbon Budget of the River Seine (France). *Microbiol Ecology*, 25 : 19-33.

Servais P., Barillier A. & Garnier J., 1995. Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon. *Annales de Limnologie*.

Servais P., Garnier J., Demarteau N., Brion N. & Billen G. 1995. Caractérisation des apports de matière organique, nutriments et micro-organismes par les rejets d'eaux usées. Rapport Piren-Seine Janvier 1995

Simon, M. & Azam, F., 1989. Protein content and protein synthesis rates of planktonic marine bacteria. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 51 : 201-213.

Soulier M., 1996. La gestion des réseaux et des déversoirs d'orage de l'agglomération parisienne. Gestion des ouvrages de la boucle de Boulogne. In Guide de conception et de gestion des réseaux d'assainissement unitaires. Valiron et Affholder, TEC&DOC, pages 297-307.

**Chambers** ad Hastie, 1992. Statistical models in S. Wadsworth and Brooks/Cole advanced books and softwares, Pacific Grove, California.

Tipping E., Griffith J.R. and Hilton J., 1983. The effect of adsorbed humic substances on the uptake of Copper(II) by goethite. *Croatica Chemica Acta*, 56:613-621.



## **Annexe 1.**

**Tableau des concentrations mesurées au cours des événements de temps de pluie et des références de temps sec collectées à Boulogne et à Clichy.**

Temps sec, le 30 août 1994, site amont

AMONT id.	heure 30/08	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)	pH
1	06:00	65	811	ND	ND	8.1
2	07:00	78	978	..	..	8.45
3	08:00	95	929	..	..	8.4
4	09:00	192	932	..	..	8.38
5	10:00	178	839	..	..	8.23
6	11:00	187	828	..	..	8.3
7	12:00	126	825	..	..	8.17
8	13:00	185	837	..	..	8.08
9	14:00	170	859	..	..	8.08
10	15:00	154	873	..	..	8.23
11	16:00	154	848	..	..	8.25
12	17:00	132	915	..	..	8.36
13	18:00	126	1107	..	..	8.22
14	19:00	168	1002	..	..	8.19
15	20:00	149	862	..	..	8.22
16	21:00	163	867	..	..	8.23
17	22:00	123	828	..	..	8.38
18	23:00	140	868	..	..	8.32
19	24:00	79	1022	..	..	8.19
20	01:00	41	781	..	..	8.05
21	02:00	26	705	..	..	7.97
22	03:00	18	1113	..	..	8.06
23	04:00	26	2360	..	..	8.02
24	05:00	19	1498	..	..	8.08

bis le 18 août 1994,

au 24/09/96

bis id.	heure 18/08	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	11:30	174	876	ND	ND
2	12:30	130	879	..	..
3	13:30	129	865	..	..
4	14:30	162	877	..	..
5	15:30	123	1048	..	..
6	16:30	99	1190	..	..
7	17:30	99	1021	..	..
8	18:30	118	1176	..	..
9	19:30	105	1056	..	..
10	20:30	131	892	..	..
11	21:30	146	946	..	..
12	22:30	121	919	..	..
13	23:30	89	918	..	..
14	00:30	108	044	..	..
15	01:30	47	896	..	..
16	02:30	31	847	..	..
17	03:30	22	872	..	..
18	04:30	16	1215	..	..
19	05:30	18	3070	..	..
20	06:30	24	1013	..	..
21	07:30	72	941	..	..
22	08:30	175	949	..	..
23	09:30	149	906	..	..
24	10:30	173	866	..	..

AMONT par 6	Conduct. (µS/cm)	Turbidité (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgC/l)	COTR** (mgC/l)	COTB* (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(l)** (µgC/l)
1-4	913	107	255	nd	9.27	510.7	111.5	399	213	43.05	11.10	31.95	150.60	32.20	118.40	193.65	43.30	150.35	1591	1891	3482
5-8	832	169.1	250	nd	10.91	628.9	158.0	471	182	51.17	6.39	44.78	123.10	33.90	89.20	174.27	40.29	133.98	1200	687	1887
9-12	874	152.3	206	nd	6.75	502.5	145.8	357	167	48.75	6.75	42.00	102.70	24.00	78.70	151.45	30.75	120.70	1152	830	1982
13-16	960	151.4	210	nd	11.20	525.9	118.4	408	171	51.40	5.81	45.59	121.50	22.00	99.50	172.90	27.81	145.09	530	629	1159
17-20	875	95.7	136	nd	6.81	357.8	126.4	231	124	37.93	8.02	31.91	66.30	17.90	48.40	104.23	23.92	80.31	780	1200	1980
21-24	1419	22.2	56	nd	5.92	111.2	32.3	79	52.4	11.17	4.38	6.79	24.70	5.80	18.90	35.87	10.18	25.69	750	780	1530

bis	Conduct. (µS/cm)	Turbidité (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgC/l)	COTR** (mgC/l)	COTB* (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(l)** (µgC/l)
1-4	874	149	163	nd	18.69	nd	181.4	nd	323	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5-8	1109	110	159	nd	17.12	nd	130.7	nd	260												
9-12	953	125.7	157	nd	16.64	nd	142.7	nd	288												
13-16	901	68.0	98	nd	18.63	nd	90.1	nd	185												
17-20	1543	19.9	41	nd	11.64	nd	29.2	nd	214												
21-24	---	142.1	191	nd	23.68	nd	132.8	nd	303												

Réacteur (ND)

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT** (mgC/l)
-----	------	----------	---------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	----------------------	----------------	----------------	------------------

R0  
R1 -- non effectué --  
R2  
R3  
R4  
R5  
R6  
R7

## Pluie du 16 mai 1995

AMONT id.	heure 16/05	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)	volume Ve/Vmax
1	18:31	242	520	1941	73.7	0.7
2	18:43	241	400	462	72.4	1
3	18:55	147	350	292	7.8	1
4	19:07	170	332	410	9.1	1
5	19:19	260	240	502	6.7	0.5
6	19:31	61	204	165	4.9	0.6
7	19:43	57	185	117	4.7	1
8	19:55	48	166	115	3.9	0.3
9	20:07	61	178	99	3.1	0.7
10	20:19	37	153	79	2.3	0.1
11	20:31	41	210	186	3.0	0.1
12	20:43	53	230	111	4.2	1
13	20:55	30	180	100	2.0	1
14	21:07	54	168	86	0.7	0.7
15	21:19	67	226	76	2.6	1
16	21:31	35	235	113	1.8	1
17	21:43	24	208	77	7.8	1
18	21:55	38	219	66	1.9	1
19	22:07	30	248	68	3.2	1
20	22:19	25	278	77	2.5	1
21	22:31	33	345	191	5.9	1
22	22:43	43	411	196	4.4	1
23	22:55	32	456	103	5.7	1
24	23:07	44	482	126	6.6	1

AVAL id.	heure 16/05	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	19:26	229	365	529	7.8
2	19:38	285	210	465	3.9
3	19:50	190	209	369	4.8
4	20:02	120	191	223	3.2
5	20:14	110	165	224	2.6
6	20:26	104	161	233	7.0
7	20:38	90	152	148	13.5
8	20:50	97	165	146	15.3
9	21:02	78	177	135	0.5
10	21:14	23	183	195	2.7
11	21:26	71	193	165	7.7
12	21:38	71	179	200	0.5
13	21:50	63	163	137	0.8
14	22:02	78	180	153	2.2
15	22:14	66	225	122	1.7
16	22:26	57	230	109	3.0
17	22:38	48	217	102	1.2
18	22:50	36	217	115	1.5
19	23:02	37	240	107	2.9
20	23:14	33	268	119	2.8
21	23:26	34	290	110	7.9
22	23:38	19	346	350	7.2
23	23:50	44	388	149	4.4
24	00:02	40	423	154	2.5

AMONT par 6	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(l) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODE** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgC/l)	COTR** (mgC/l)	COTE' (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (pgC/l)	Bact(l)** (pgC/l)
----------------	----------------------	---------------------	---------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	----------------------	------------------	----------------	-----------------	-------------------	----------------	-----------------	-------------------	------------------	-------------------	------------------	--------------------	--------------------	----------------------

1-4  
5-8  
9-12  
13-16  
17-20  
21-24

AVAL	1-4	5-8	9-12	13-16	17-20	21-24															
1-4	244	206	282	5.5	4.2	400.8	53.3	347	163	16.19	4.45	11.74	116.50	30.48	86.02	132.69	34.93	97.76	653	619.4	1272
5-8	161	100	156	1.7	2.7	168.9	63.9	105	54.1	12.23	7.42	4.81	26.33	16.97	9.36	38.56	24.39	14.17	108	115.6	223
9-12	183	60.8	141	2.2	1.7	182.8	48.6	134	47.4	13.99	3.56	10.43	37.45	13.98	23.47	51.44	17.54	33.90	220	250	470
13-16	200	66.0	114	7.8	2.1	264.5	30.9	234	57.8	12.54	8.00	4.54	27.65	10.42	17.23	40.19	18.42	21.77	223	166.3	389
17-20	236	38.5	56	2.4	1.8	71.3	49.7	22	39.9	15.08	3.89	11.19	28.62	8.93	19.69	43.70	12.82	30.88	129	55	184
21-24	362	34.3	62	3.9	3.3	110.9	61.4	49	62.0	25.84	4.57	21.27	22.71	5.38	17.33	48.55	9.95	38.60	179	162.4	341

## Réacteur (aval)

1-4, 5-8 B 9-12

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT** (mgC/l)
mélange			192.81	3.15	2.86	250.84	55.25	195.59	14.14	60.09	74.23
R0	17-Mai	0.0	ND	ND	ND	184.0	38.0	146	ND	ND	ND
R1	18-Mai	11.8	117	1.93	1.26	120.0	34.6	85	8.95	33.62	42.57
R2	18-Mai	25.0	123	0.35	0.44	142.2	61.5	81	8.25	29.04	37.29
R3	19-Mai	40.2	109	1.19	0.53	106.7	51.7	55	9.49	32.85	42.34
R4	20-Mai	64.1	119	1.48	1.17	119.1	26.3	93	9.76	33.06	42.82
R5	21-Mai	96.0	91	1.72	1.32	139.9	56.3	84	10.81	32.90	43.71
R6	22-Mai	116.4	122	1.39	0.94	137.9	31.2	107	10.17	25.12	35.29
R7	23-Mai	135.2	114	1.12	0.89	98.9	22.3	77	9.75	22.74	32.49
R8	24-Mai	182.2	140	1.26	1.55	118.8	51.1	68	9.68	24.68	34.36

## Temps sec, le 22 juin 1995, site aval

bis le 13 juin 1994

au 24/09/96

AVAL id.	heure 22/06	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)	volume (ml)
(hors gamme)						
1	11:00	1546	1040	<b>2033</b>	<b>31.8</b>	672
2	12:00	761	970	<b>1968</b>	<b>26.5</b>	638
3	13:00	428	1035	1289	<b>34.8</b>	834
4	14:00	341	1050	835	33.9	528
5	15:00	531	1045	1064	<b>29.2</b>	810
6	16:00	820	1025	1384	<b>35.1</b>	810
7	17:00	1466	1076	<b>2052</b>	<b>34.8</b>	379
8	18:00	1279	1073	<b>2105</b>	<b>39.0</b>	431
9	19:00	1382	1054	<b>2094</b>	<b>36.0</b>	517
10	20:00	540	1090	1272	<b>36.8</b>	345
11	21:00	1654	1046	<b>2200</b>	<b>37.3</b>	534
12	22:00	1027	1101	1864	<b>38.2</b>	<b>800</b>
13	23:00	4377	1135	<b>3506</b>	<b>45.4</b>	79
14	24:00	921	1147	1890	<b>50.1</b>	248
15	01:00					0
16	02:00	554	1074	937	<b>35.0</b>	672
17	03:00	214	892	579	<b>21.3</b>	810
18	04:00	202	944	1702	<b>16.2</b>	800
19	05:00	561	2060	1173	<b>22.9</b>	428
20	06:00	326	1087	771	<b>26.1</b>	359
21	07:00	852	1170	<b>2043</b>	<b>45.3</b>	662
22	08:00	596	1066	1061	<b>54.3</b>	248
23	09:00	358	938	691	<b>35.8</b>	734
24	10:00	719	935	868	<b>27.1</b>	810

bis id.	heure 13/06	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	16:30	294	686		
2	17:30	146.5	846		
3	18:30	127.5	890		
4	19:30	150	908		
5	20:30	164.5	927		
6	21:30	179.5	1002		
7	22:30	ND	ND		
8	23: N	..	..		
9	00:30	..	..		
10	01:30	..	..		
11	02:30	..	..		
12	03:30	..	..		
13	04:30	..	..		
14	05:30	..	..		
15	06:30	..	..		
16	07:30	214	946		
17	08:30	224	909		
18	9:30	230.5	920		
19	10:30	229	<b>900</b>		
20	11:30	191	930		
21	12:30	165	917		
22	13:30	198.5	955		
23	14:30	<b>303</b>	943		
24	15:30	448.5	934		

AVAL par 6	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DB05 (mg/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgCil)	COTR** (mgC/l)	COTB' (mgC/l)	Bact<1µ (µgCil)	Bact>1µ (µgCil)	Bact(t)** (µgCil)	
1-4																						
5-8																						
9-12																						
13-16																						
17-20																						
21-24																						

bis (résultats corrigés en fonction des volumes)

1-4
5-8
9-12
13-16
17-20
21-24

-- non échantillonné--

## Réacteur (aval)

1-4, 5-8 b 9-12

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT** (mgC/l)
mélange			1253.15	12.37	21.74	1641.27	127.09	1514.18	45.20	559.23	604.43
R0	23-Mai	0	631	na	21.39	899.9	<b>157.8</b>	742	ND	194.8	ND
R1	23-Mai	12.5	634	23.01	10.08	763.0	<b>79.6</b>	683	19.69	176.1	195.7
R2	24-Mai	23.5	517	7.05	15.57	666.3	<b>43.6</b>	623	17.18	170.9	188.1
R3	25-Mai	45.25	541	20.14	10.69	645.5	<b>61.1</b>	584	21.00	196.1	217.1
R4	ND	61.25	445	16.17	9.25	558.6	<b>87.6</b>	471	20.82	150.8	171.6
R5	ND	83.25	407	22.65	17.70	504.4	<b>88.8</b>	416	25.45	103.6	129.1
R6	ND	110	369	27.09	17.03	427.7	<b>58.7</b>	369	25.42	88.45	113.9
R7	ND	135.5	354	38.57	15.07	386.6	<b>53.4</b>	333	23.33	75.79	99.12

# Pluie du 18 septembre 1995 Clichy

au 24/09/96

Clichy id.	heure 18/09	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	12:20	166	667	483	14.40
2	12:32	173	677	526	13.75
3	12:44	554	684	861	21.11
4	12:56	210	679	481	16.04
5	13:08	184	674	530	14.94
6	13:20	179	673	497	15.33
7	13:32	153	680	472	14.66
8	13:44	145	682	434	13.27
9	13:56	184	692	502	13.27
10	14:08	313	704	567	14.00
11	14:20	134	718	359	13.01
12	14:32	139	743	392	12.99
13	14:44	126	756	383	12.87
14	14:56	123	769	355	12.90
15	15:08	146	779	339	12.39
16	15:20	133	790	399	12.33
17	15:32	152	805	441	
18	15:44	140	813	411	14.72
19	15:56	135	827	419	13.52
20	16:08	151	836	422	12.99
21	16:20	140	851	422	12.31
22	16:32	143	848	396	13.64
23	16:44	155	840	469	12.56
24	16:56	149	840	435	14.56

Clichy par 6	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB ** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB ** (mgC/l)	COT ** (mgC/l)	COTR ** (mgC/l)	COTB * (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(t)** (µgC/l)
1-4	677	275	270	16.32	11.01	587.6	105.3	482	188	23.76	6.37	17.39	95.74	24.82	70.92	119.50	31.19	88.31	791	688	1479
5-8	677	165	234	14.55	10.60	483.0	76.8	406	157	ND	5.26	ND	71.66	22.91	48.75	ND	28.17	ND	600	387	987
9-12	714	192	244	13.32	9.17	455.3	94.1	361	170	23.68	6.69	16.99	70.59	22.13	48.46	94.27	28.82	65.45	611	589	1200
13-16	774	132	171	12.62	8.64	369.0	101.3	268	138	23.98	4.75	19.23	68.35	15.82	52.53	92.33	20.57	71.76	198	641	838
17-20	820	145	191	13.74	8.95	423.2	99.3	324	149	26.36	5.32	21.04	64.15	15.12	49.03	90.51	20.44	70.07	495	725	1220
21-24	845	147	245	13.27	9.91	430.3	98.5	332	140	26.35	4.74	21.61	70.65	13.73	56.92	97.00	18.47	78.53	490	800	1290

## Réacteur (Clichy)

1-4-5-8 B 9-12

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT ** (mgC/l)
mélange			249.13	14.73	10.26	508.61	92.07	416.54	23.72	79.33	103.05
R0= lob	18-Sep	0		10.23	10.77	436	ND	ND	21.61	ND	ND
	19-Sep	14	210	8.49	8.30	454	19	435	14.3	66.5	80.80
	19-Sep	23	208	7.91	7.78	375	122	253	12.07	66.29	78.36
	20-Sep	39	204	8.65	8.83	414	117	297	12.39	52.78	65.17
	20-Sep	46	195	8.97	8.94	323	88	234	15.83	53.66	69.49
R5	21-Sep	64	214	10.68	9.52	299	41.69	257	12.04	60.02	72.06
R6	22-Sep	94	231	11.22	10.79	ND	64.46	ND	12.1	52.08	64.18
R7	26-Sep	191	219	12.32	11.53	ND	55.92	ND	9.36	34.56	43.92



# Pluie du 24 janvier 1995

au 24/09/96

AMONT id.	heure 24/01	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	21:30	101	419	180	2.9
2	21:48	124	349	142	2.3
3	<del>22:01</del>	196	330	129	4.1
4	22:24	90	310	117	3.1
5	22:42	73	312	110	3.0
6	23:00	110	269	117	2.4
7	23:18	92	221	115	1.6
8	23:36	59	211	94	1.7
9	23:54	52	216	83	1.4
10	00:12	41	320	81	2.8
11	00:30	42	344	80	2.1
12	00:48	56	296	81	1.2
13	01:06	32	260	72	2.8
14	01:24	59	231	78	1.6
15	01:42	28	298	67	1.2
16	02:00	25	724	68	1.1
17	02:18	31	778	69	1.7
18	02:36	26	456	67	1.7
19	02:54	29	443	66	1.3
20	03:12	24	526	65	0.9
21	03:30	29	234	66	0.8
22	03:48	27	222	68	1.4
23	04:06	24	207	65	0.9
24	04:24	26	216	64	1.0

AVAL id.	heure 24/01	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	21:45	160	578	ND	ND
2	22:03	73	402		
3	22:21	123	374		
4	22:39	209	316		
5	22:57	196	298		
6	23:15	139	298		
7	23:33	117	308		
8	23:51	87	340		
9	00:09	74	369		
10	00:27	78	624		
11	00:45	15	521		
12	01:03	73	545		
13	01:21	87	721		
14	01:39	100	726		
15	01:57	119	726		
16	02:15	124	750		
17	02:33	122	708		
18	02:51	104	718		
19	03:09	100	683		
20	03:27	118	799		
21	03:45	105	805		
22	04:03	108	824		
23	04:21	119	790		
24	04:39	110	730		

AMONT par 6	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB ** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB ** (mgC/l)	COT ** (mgC/l)	COTR ** (mgC/l)	COTB * (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(l)** (µgC/l)
1-4	352	128	174	3.1	0.32	142	22.9	119	141	5.94	4.16	1.78	58.83	13.73	45.10	64.8	17.89	46.88	135	475	610
5-8	253	83.4	98.0	2.2	1.02	109	40.0	69	141	6.15	ND	ND	36.81	ND	ND	43.0	ND	ND	237	107	344
9-12	294	47.5	49.5	1.9	0.27	81	20.9	60	63.6	14.23	3.56	10.67	15.81	6.87	8.94	30.0	10.43	19.61	102	173	275
13-16	378	36.0	40.4	1.7	0.08	71	6.2	65	73.0	4.12	2.87	1.25	13.70	5.71	7.99	17.8	8.58	9.24	168	392	560
17-20	551	27.4	28.6	1.4	0.23	67	8.9	58	67.9	3.14	ND	ND	8.57	5.21	3.36	11.7	ND	ND	261	533	793
21-24	220	26.5	29.9	1.0	0.18	66	32.1	34	50.8	5.18	4.22	0.96	9.06	4.08	4.98	14.2	8.30	5.94	98	220	318

AVAL	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DBO5 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB ** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB ** (mgC/l)	COT ** (mgC/l)	COTR ** (mgC/l)	COTB * (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(l)** (µgC/l)
1-4	418	141	161	7.1	2.69	152	40.8	111	ND	27.13	4.32	22.81	69.0	11.6	57.4	96.1	15.9	80.2	594	1179	1773
5-8	311	135	127	4.7	2.70	105	17.0	88	ND	9.32	3.15	6.17	46.5	16.3	30.2	55.8	19.5	36.3	227	447	674
9-12	515	60	94	15.7	6.46	101	16.7	84	ND	15.55	ND	ND	38.5	12.1	26.4	54.0	ND	ND	106	616	722
13-16	731	107	138	26.2	4.62	125	12.6	112	ND	14.67	5.69	8.98	57.5	17.0	40.5	72.2	22.7	49.5	240	500	740
17-20	727	111	134	26.0	12.87	135	27.2	108	ND	14.63	5.11	9.52	60.4	14.7	45.7	75.0	19.6	55.2	456	265	721
21-24	787	111	142	24.4	8.44	136	30.8	105	ND	17.89	6.70	11.19	67.1	16.5	50.5	84.9	23.2	61.7	257	1066	1323

## Réacteur (amont) 1-4,5-8& 9-12

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT ** (mgC/l)
moyenne			107.28	2.39	0.54	110.75	27.95	82.80	8.77	37.15	45.92
	25-Jan	0.0	ND	ND	ND	ND	ND	NO	ND	ND	ND
	25-Jan	5.5	67	4.3	1.20	102.0	23.2	79	6.09	37.63	43.72
	26-Jan	19.5	94	6.3	1.58	98.0	12.6	85	ND	ND	ND
	26-Jan	30.0	97	5.2	1.33	92.0	11.3	81	ND	ND	ND
R4	27-Jan	43.4	83	8.6	1.59	92.0	15.3	77	8.45	35.81	44.26
	27-Jan	51.3	84	6.7	1.98	89.0	11.0	78	8.13	30.01	38.14
R6	28-Jan	60.5	62	7.5	1.44	87.0	0.8	77	9.37	30.01	39.38
R7	29-Jan	98.3	73	11.8	2.19	86.0	18.4	68	Cassé	28.42	28.42
R8	30-Jan	124.4	85	13.8	2.78	87.0	20.4	67	8.13	29.10	37.23
Tf		960	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.2	12.84	15.99

# Pluie du 25 avril 1995

au 24/09/96

AMONT id.	heure 25/04	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
--------------	----------------	--------------------	---------------------	-----------------	-----------------

1					
2		-- non échantillonné --			
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					

AVAL id.	heure 25/04	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
-------------	----------------	--------------------	---------------------	-----------------	-----------------

1	08:54	390	869	1026	24.8
2	09:06	450	707	879	19.1
3	09:18	390	549	888	17.5
4	09:30	325	504	564	13.1
5	09:42	251	585	442	9.1
6	09:54	223	462	537	20.4
7	10:06	185	729	498	12.0
8	10:38	183	733	524	10.0
9	10:30	173	730	477	9.5
10	10:42	208	743	473	7.0
11	10:54	208	780	541	7.9
12	11:06	204	814	570	10.7
13	11:18	176	811	504	13.7
14	11:30	275	847	567	11.1
15	11:42	192	801	542	10.9
16	11:54	185	834	563	14.1
17	12:06	182	829	552	13.7
18	12:18	187	829	567	10.0
19	12:30	180	845	565	8.1
20	12:42	185	878	606	12.8
21	12:54	168	864	551	14.0
22	13:06	154	839	512	14.0
23	13:18	132	830	488	15.1
24	13:30	150	836	501	12.8

AMONT paré	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	OB05 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgC/l)	CODB** (mgC/l)	COP (mgC/l)	COPR (mgC/l)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgC/l)	COTR** (mgC/l)	COTB' (mgC/l)	Bact<1µ (Macil)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(t)** (µgC/l)
---------------	----------------------	---------------------	---------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	----------------------	------------------	----------------	-----------------	-------------------	----------------	-----------------	-------------------	------------------	-------------------	------------------	--------------------	--------------------	----------------------

1-4																						
5-8																						
9-12																						
13-16																						
17-20																						
21-24																						

AVAL	Conduct.*	Turbidité*	MES	NH4(b)*	NH4(f)	DCO(b)	DCO(f)	DCO(p)**	OB05	COD	CODR	CODB**	COP	COPR	COPB**	COT**	COTR**	COTB'	Bact<1µ	Bact>1µ	Bact(t)**	
1-4	657	389	472	19	10.07	722.4	194.6	528	225	45.35	7.60	37.75	134.30	36.65	97.65	179.65	44.25	135.40	494.1	470.1	964	
5-8	627	211	249	13	4.62	509.6	177.4	332	184	47.49	7.42	40.07	88.19	22.36	65.83	135.68	29.78	105.90	703	567	1270	
9-12	767	198	238	9	7.13	540.4	191.9	349	166	51.09	7.06	44.03	91.97	20.08	71.89	143.06	27.14	115.92	357	2634	2991	
13-16	823	207	249	12	7.83	513.2	207.0	306	193	51.76	6.31	45.45	89.16	21.19	67.97	140.92	27.50	113.42	706	782	1488	
17-20	845	184	234	11	6.27	523.9	224.5	299	225	62.21	6.54	55.67	80.46	20.60	59.86	142.67	27.14	115.53	205	437	642	
21-24	842	151	185	14	5.79	523.9	256.2	268	212	63.06	6.68	56.38	83.46	16.89	66.57	146.52	23.57	122.95	665	1453	2118	
Glb-tam																						

## Réacteur (aval)

1-4, 5-8 & 9-12

id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT** (mgC/l)
-----	------	----------	---------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	----------------------	----------------	----------------	------------------

mélange			319.87	13.44	7.27	590.83	187.96	402.87	47.98	104.82	152.80
R0	25-Avr	0	207	16.1	10.77	441.8	97.8	344	41.10	78.25	119.35
R1	26-Avr	12	181	16.8		333.0	66.6	266	19.88	65.67	85.55
R2	26-Avr	22	191	21.5	8.42	283.8	21.4	262	19.77	66.66	86.43
R3	27-Avr	36	184	16.7	7.22	280.8	42.7	238	16.82	64.09	80.91
R4	27-Avr	45	178	21.3	4.55	494.1	10.1	484	16.48	58.35	74.83
R5	28-Avr	67	169	16.2	12.69	143.6	31.9	112	23.26	53.09	76.35
R6	29-Avr	89	135	25.3	5.10	129.6	14.0	116	21.57	44.35	65.92
R7	30-Avr	115	148	16.2	16.48	99.2	35.4	64	16.42	44.64	61.06
R8	02-Mai	153	143	21.2	10.00	116.9	20.3	97	14.27	46.23	60.50



# Pluie du 4 décembre 1994

au 24/09/96

AMONT id.	heure 04/12	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1	08:06	217	362	472	6.0
2	08:18	226	333	611	6.9
3	08:30	133	434	444	12.5
4	08:42	72	542	175	4.6
5	08:54	66	695	175	8.3
6	09:06	87	808	375	8.8
7	09:18	95	937	429	17.5
8	09:30	136	1114	393	19.1
9	09:42	169	1126	477	9.9
10	09:54	172	1157	475	27.6
11	10:06	186	1218	567	33.3
12	10:18	222	1150	603	22.6
13	10:30	244	1045	567	20.1
14	10:42	196	948	521	13.0
15	10:54	201	883	549	17.3
16	11:06	202	892	490	13.9
17	11:18	211	785	385	8.8
18	11:m	202	759	431	11.3
19	11:42	195	815	465	7.9
20	11:54	220	870	570	8.5
21	12:06	219	882	600	7.4
22	12:18	166	892	503	10.8
23	12:30	213	930	688	11.6
24	12:42	186	898	570	9.6

AVAL id.	heure	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					

-- non échantillonné --

AMONT par 6	Conduct.* (µS/cm)	Turbidité* (NTU)	MES (mg/l)	NH4(b)* (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	DB05 (mgO2/l)	COD (mgC/l)	CODR (mgch)	CODB** (mgC/l)	COP (mgch)	COPR (mgch)	COPB** (mgC/l)	COT** (mgC/l)	COTR** (mgC/l)	COTB' (mgC/l)	Bact<1µ (µgC/l)	Bact>1µ (µgC/l)	Bact(l)** (µgC/l)
1-4	418	162	230	7.5	3.65	425	43.6	382	116.1	19.53	5.20	14.33	102.20	30.79	71.41	121.73	35.99	85.74	532	808	1340
5-8	889	96	162	13.4	10.69	343	65.3	277	116.3	44.52	5.99	38.53	139.10	21.81	117.29	183.62	27.80	155.82	798	1847	2645
9-12	1163	187	247	23.3	10.13	531	88.8	442	164.8	71.90	8.83	63.07	155.40	36.96	118.44	227.30	45.79	181.51	403	247	650
13-16	942	211	264	16.1	7.48	532	60.6	471	221.2	57.74	8.24	49.50	138.10	49.52	88.58	195.84	57.76	138.08	664	497	1161
17-20	807	207	238	9.1	9.58	463	103.1	360	209.5	43.37	6.50	36.87	160.10	34.41	125.69	203.47	40.91	162.56	569	904	1473
21-24	901	196	247	9.9	6.62	590	99.6	491	243.3	48.88	6.75	42.13	155.40	38.22	117.18	204.28	44.97	159.31	328	102	430

AVAL	heure	Turbidité (NTU)	Conduct. (µS/cm)	DCO (mgO2/l)	NH4+ (mgN/l)
1-4					
5-8					
9-12					
13-16					
17-20					
21-24					

-- non échantillonné --

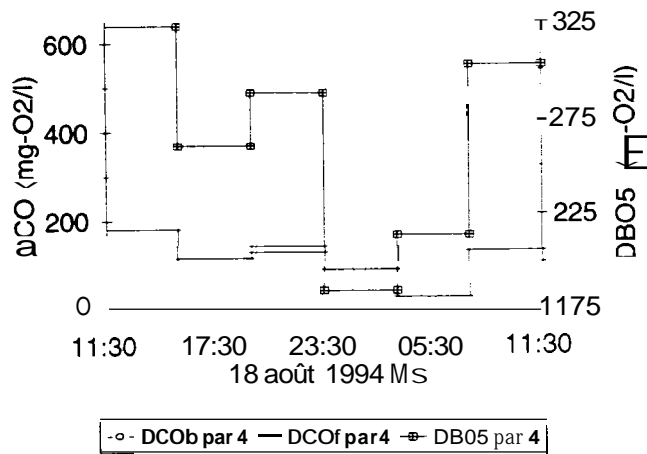
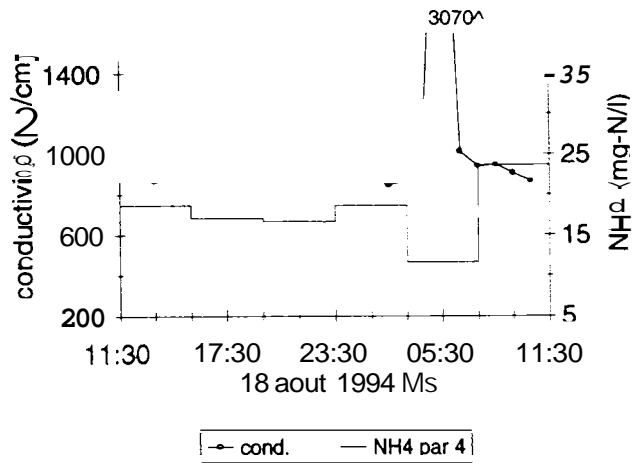
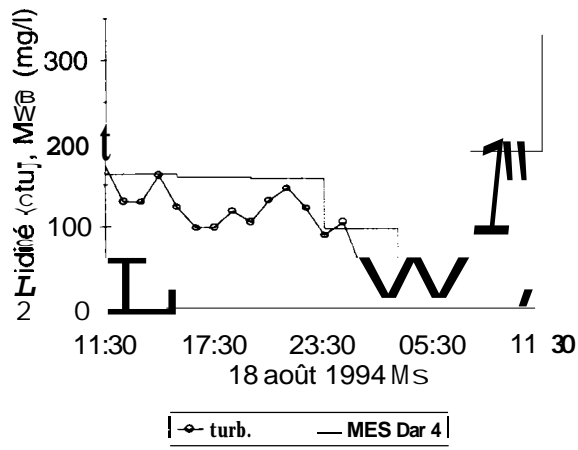
## Réacteur (amont) 1-4, 1316, 17-20

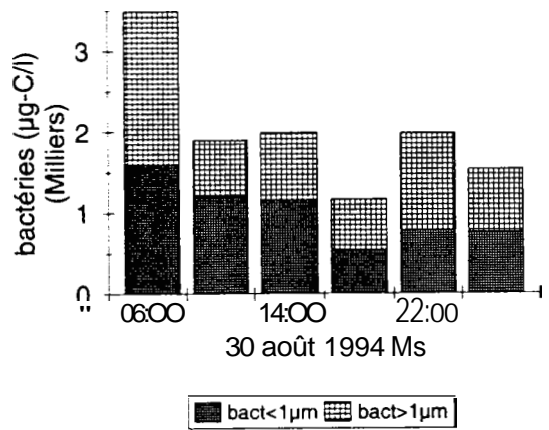
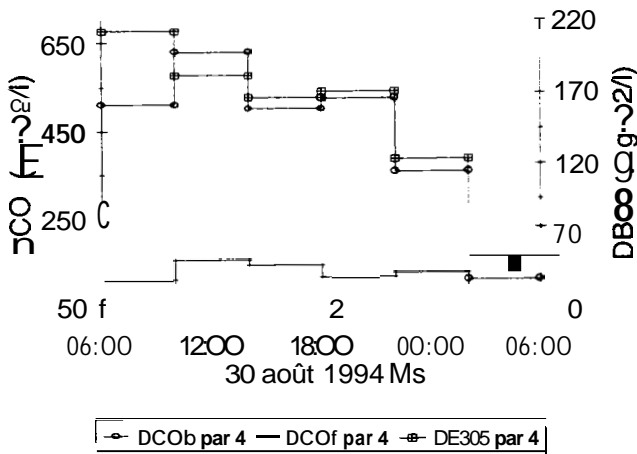
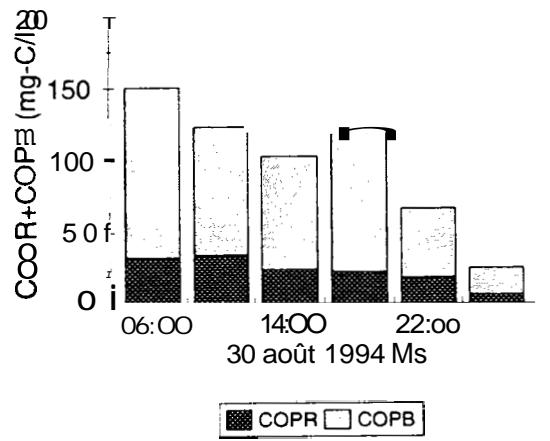
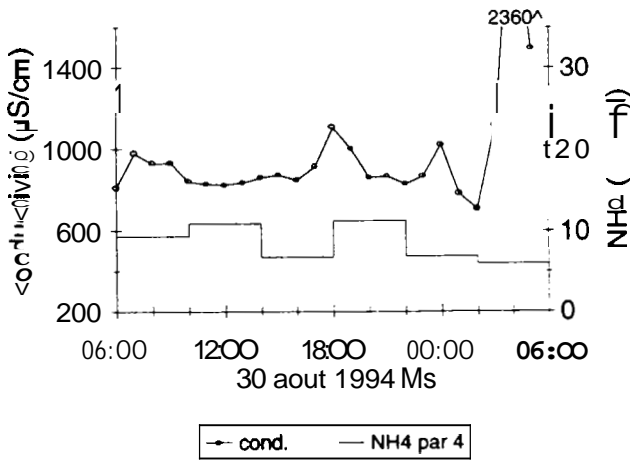
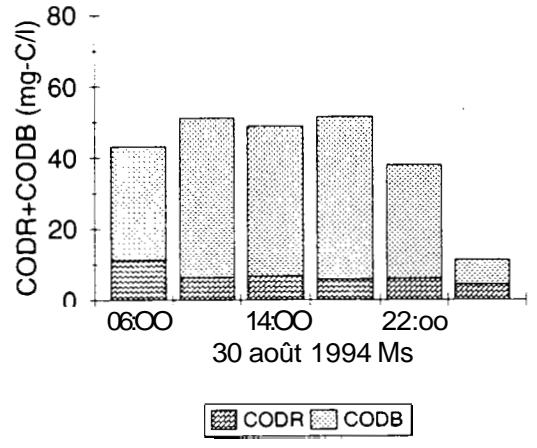
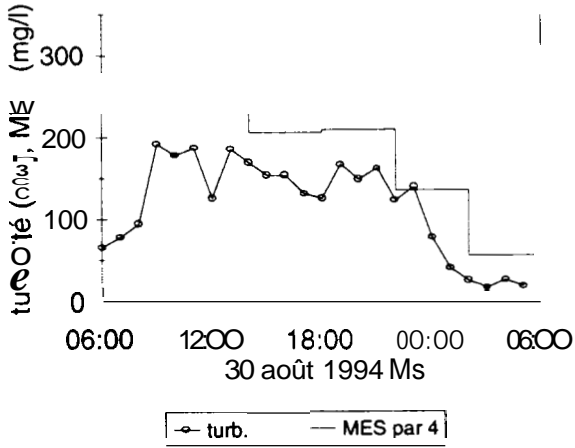
id.	Date	(heures)	MES (mg/l)	NH4(b) (mgN/l)	NH4(f) (mgN/l)	DCO(b) (mgO2/l)	DCO(f) (mgO2/l)	DCO(p)** (mgO2/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	COT** (mgC/l)
mélange			244.21	10.90	6.90	473.32	69.13	404.19	40.21	133.47	173.68
R0 (Glob)	05-Déc	0	ND	7197	9.25		ND	ND	40.2	133.0	173.2
R1	05-Déc	4	258.3	21.3	13.71	410.7	ND	ND	20.5	112.8	133.3
R2	06-Déc	15	201.7	16.9	10.59	274.9	ND	ND	ND	(63.6)	(63.6)
R3	06-DBc	20	241.7	14.7	7.60	282.6	ND	ND	15.2	113.2	128.4
R4	06-DBc	14	246.7	19.7	13.33	280.0	ND	ND	16.5	107.2	123.7
R5	07-DBc	45	180.0	24.5	8.88	344.1	ND	ND	16.4	78.7	95.1
R6	08-DBc	64	153.3	12.3	4.30	269.8	ND	ND	18.2	66.4	84.7
R7	09-DBc	95	166.7	15.4	7.05	ND	ND	ND	17.8	55.6	73.4
R8	10-DBc	116	160.0	24.5	8.88	305.7	ND	ND	17.1	60.4	77.5
R9	11-DBc	141	161.7	11.7	6.46	239.0	ND	ND	14.1	49.3	63.4
960h									6.6	33.7	40.4

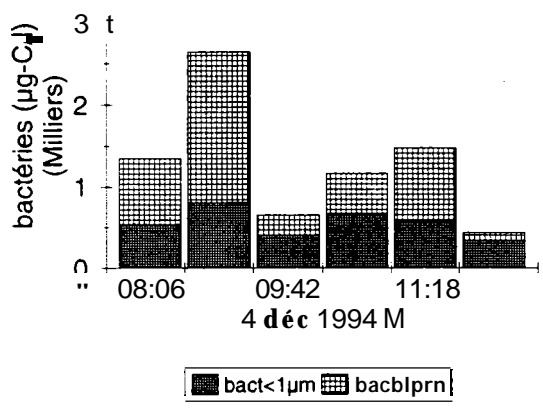
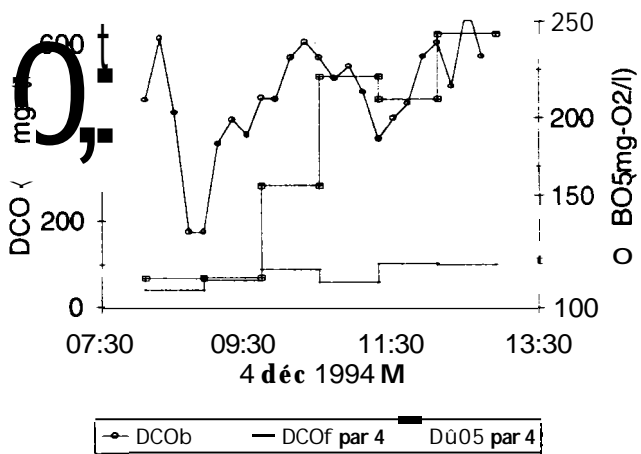
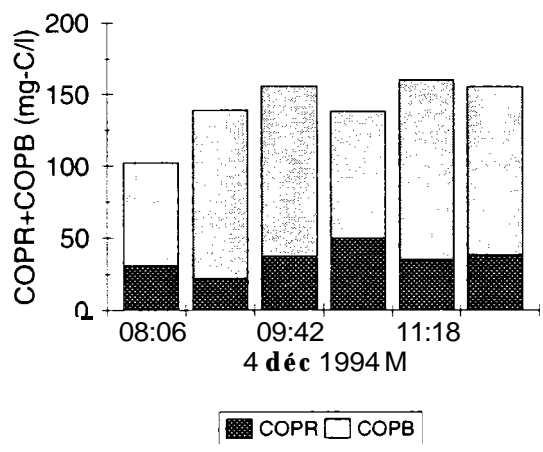
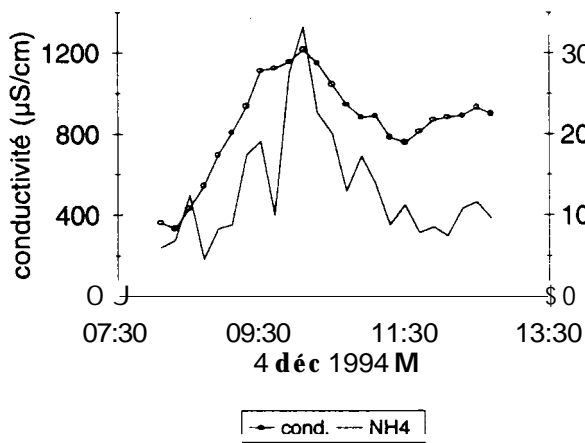
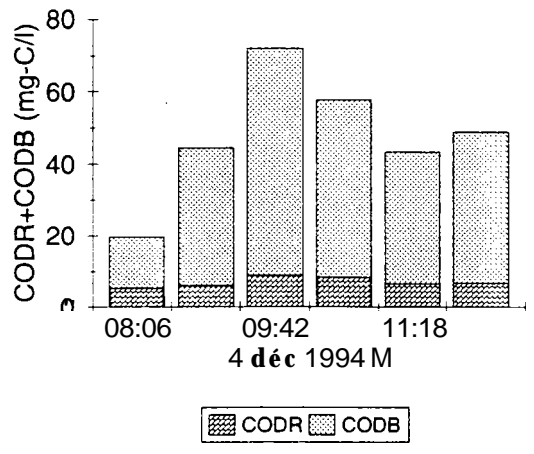
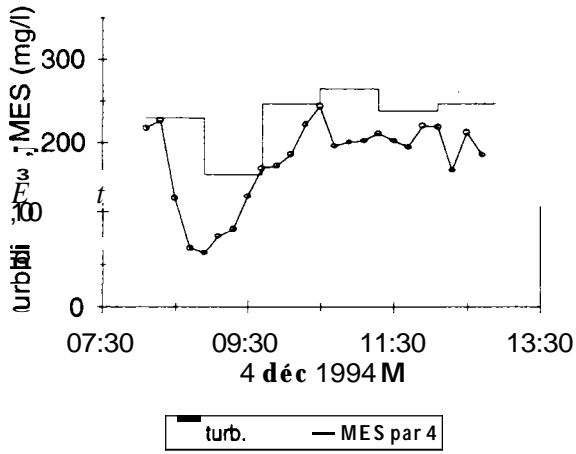


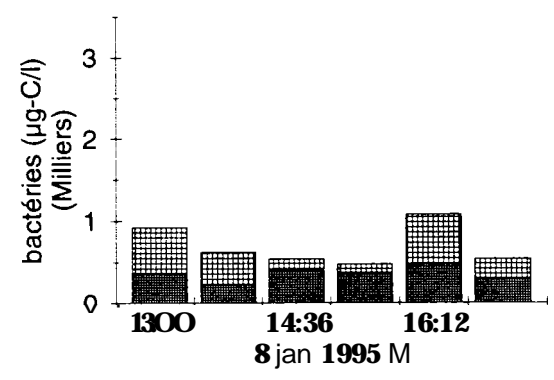
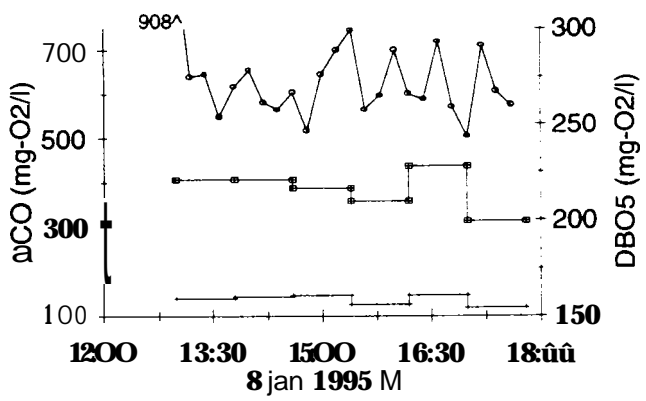
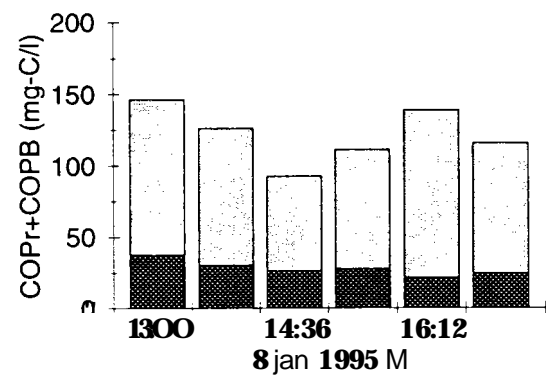
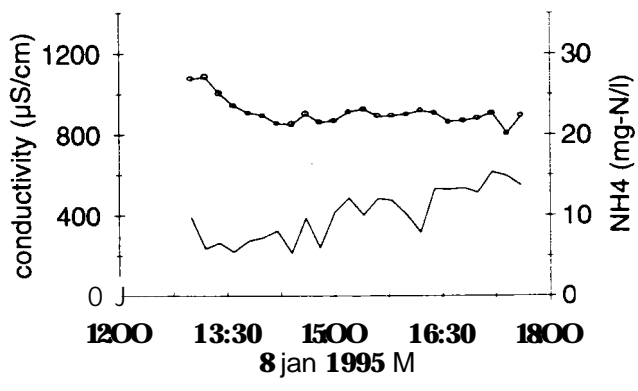
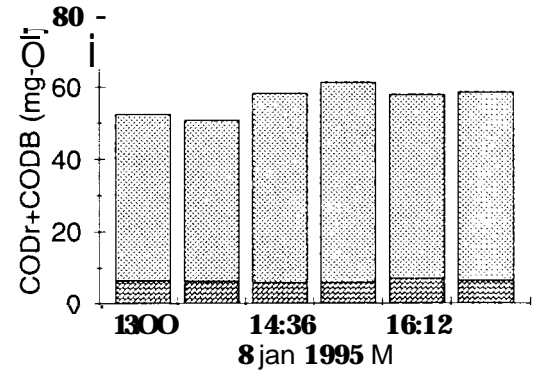
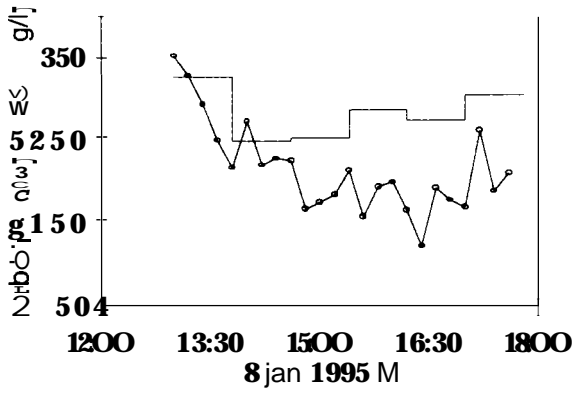
## **Annexe 2.**

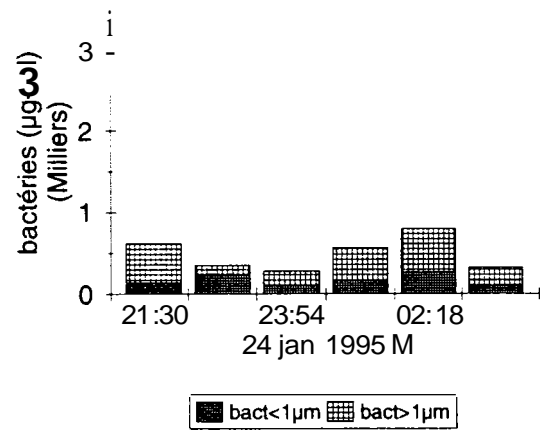
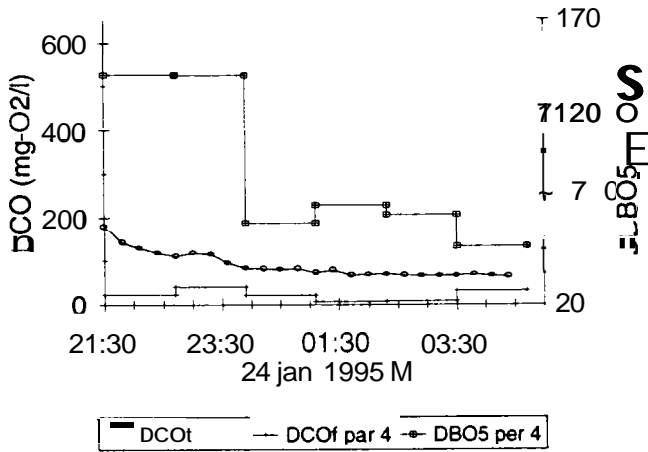
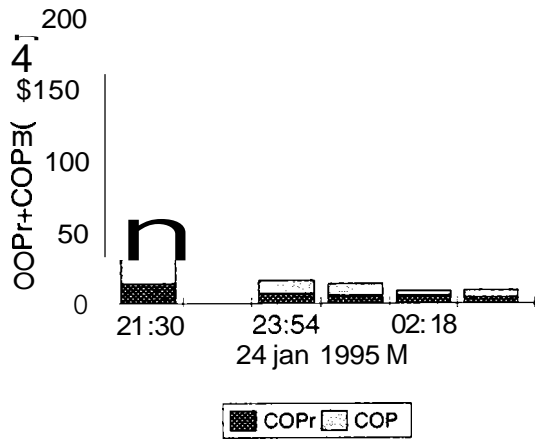
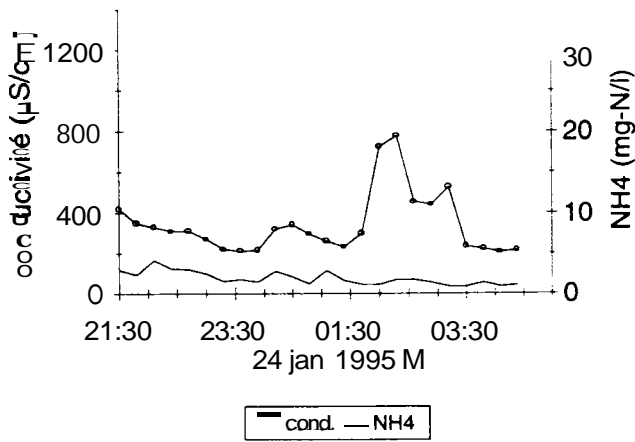
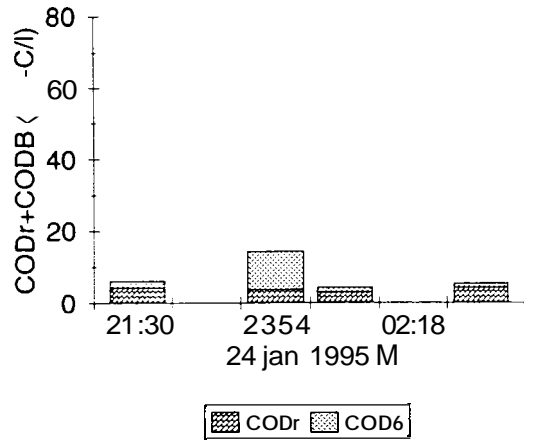
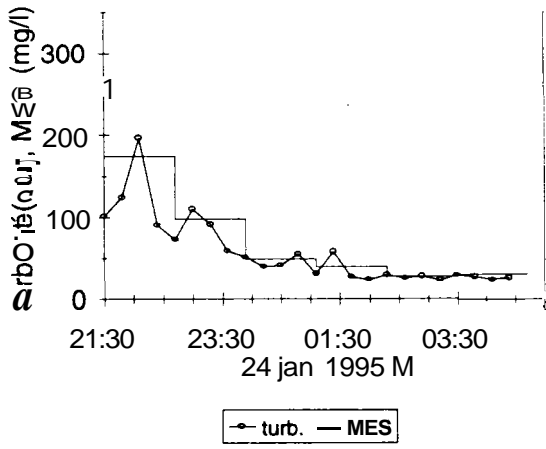
**Représentation graphique des résultats obtenus au cours des événements de temps de pluie et des références de temps sec collectées a Boulogne et à Clichy.**



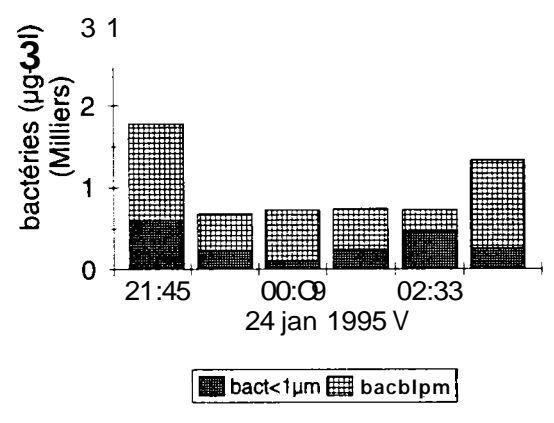
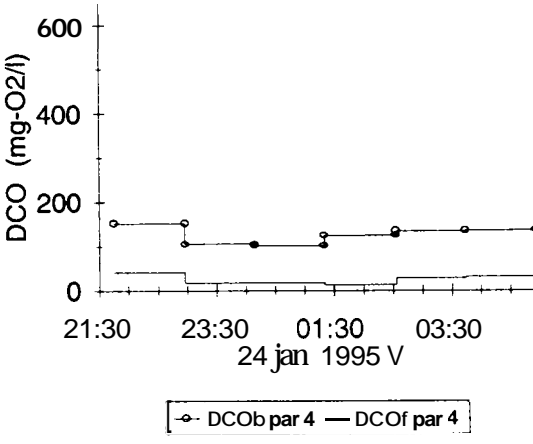
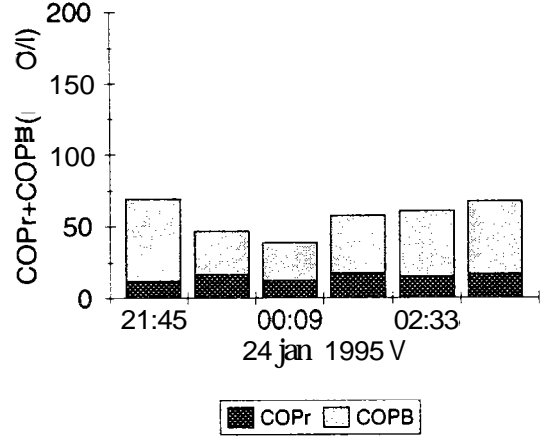
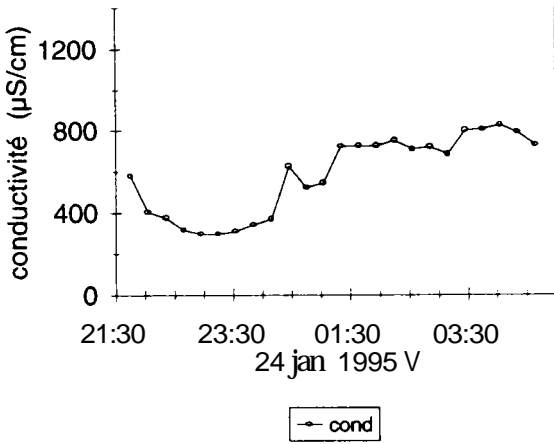
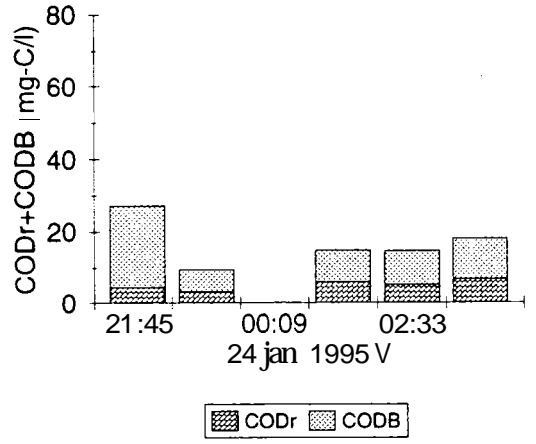
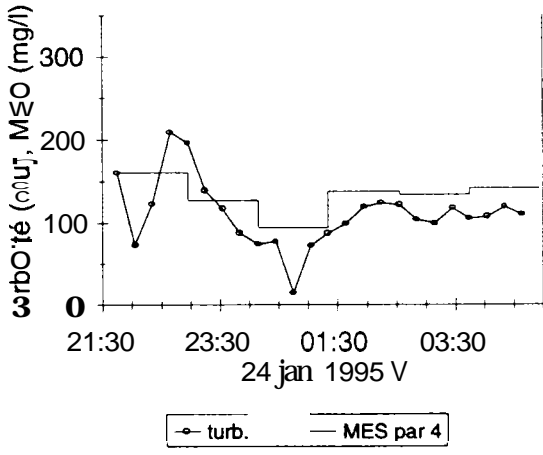


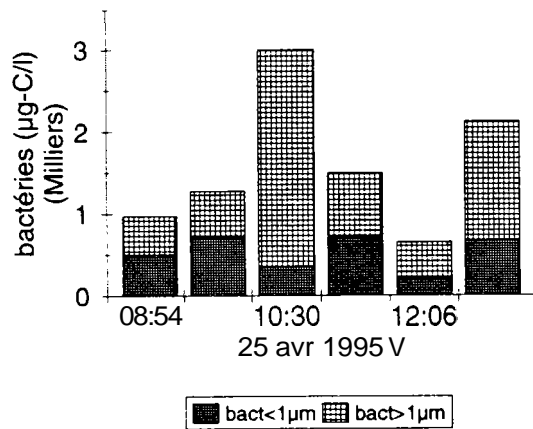
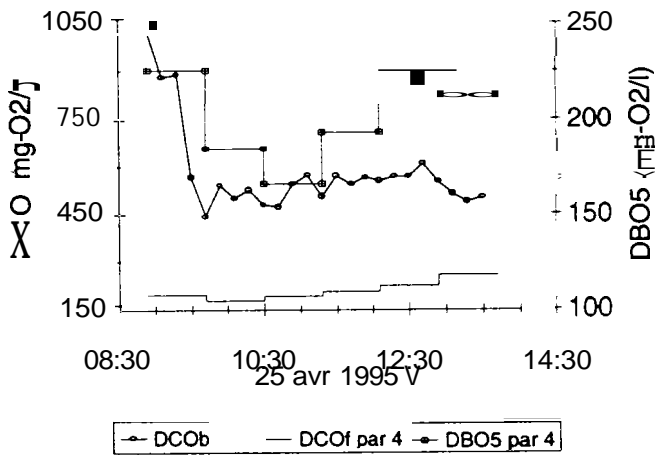
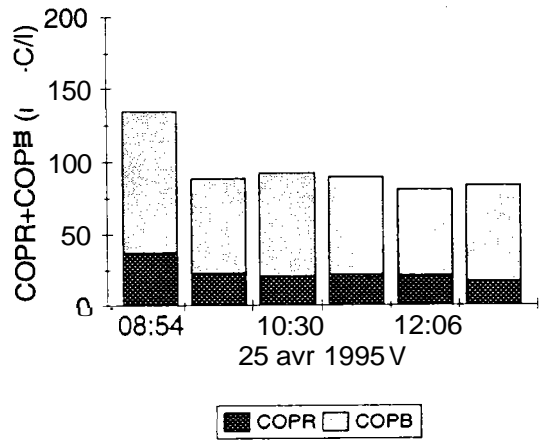
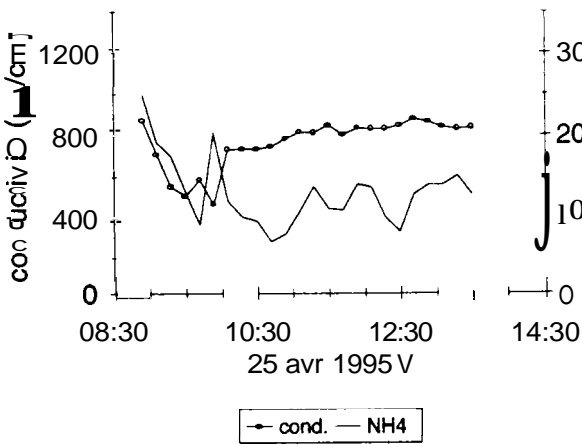
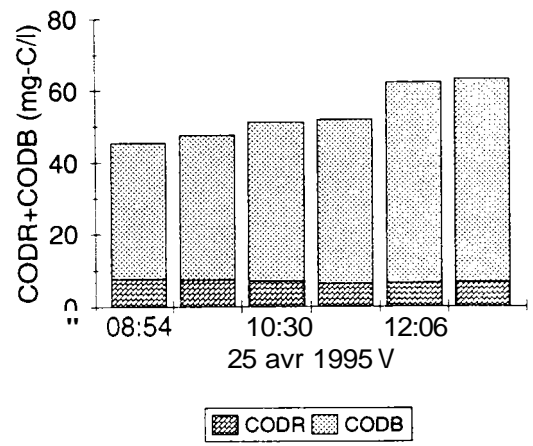
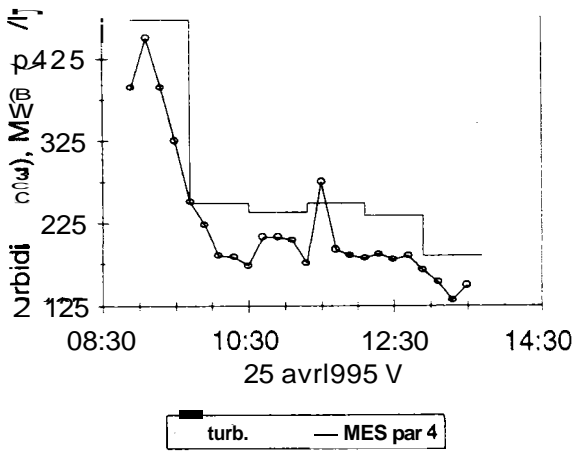


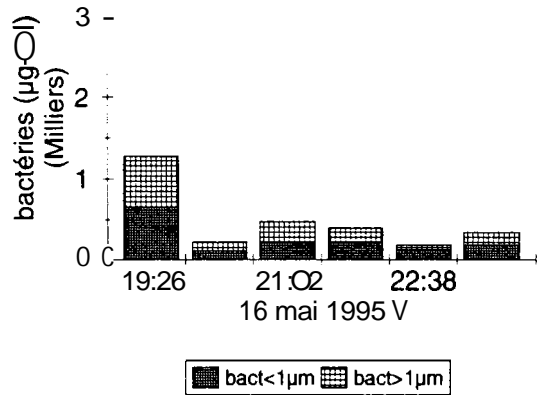
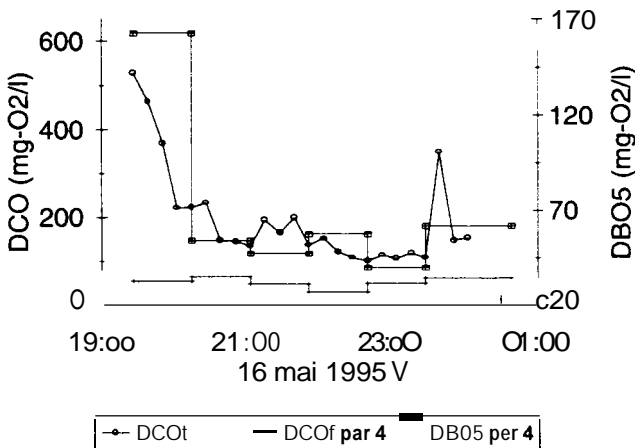
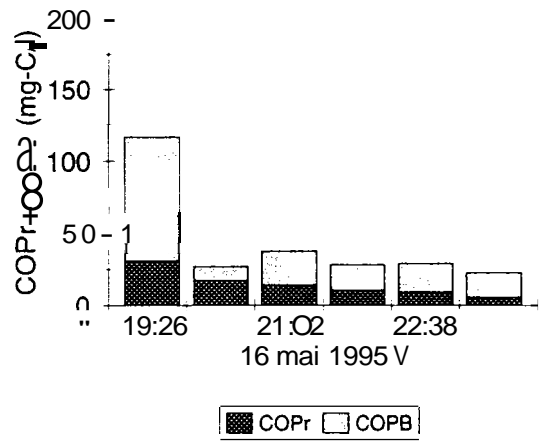
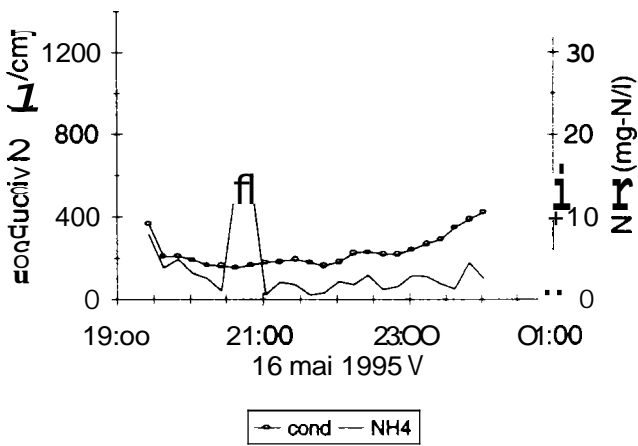
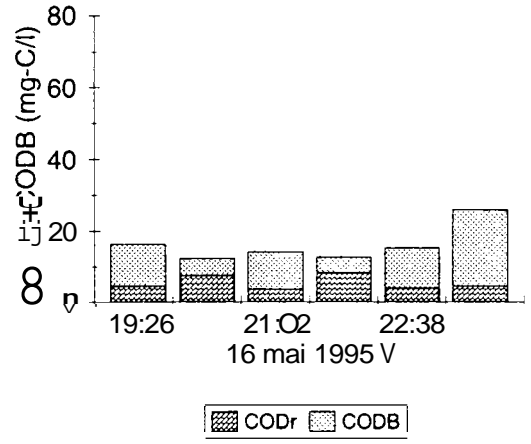
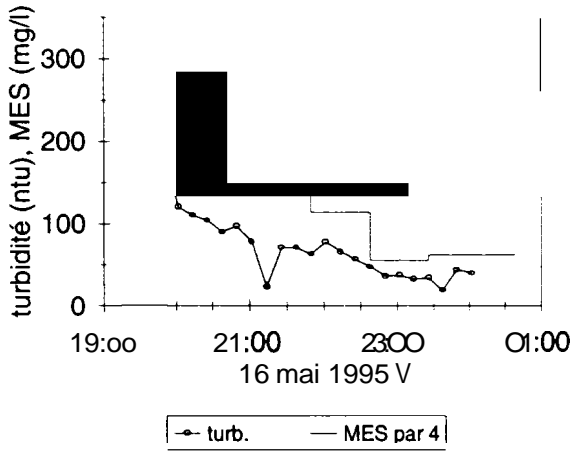


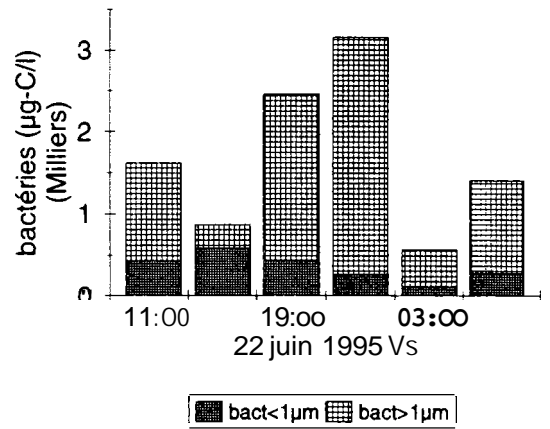
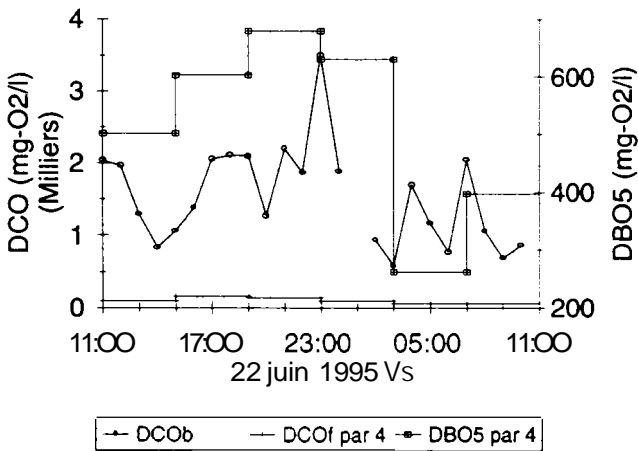
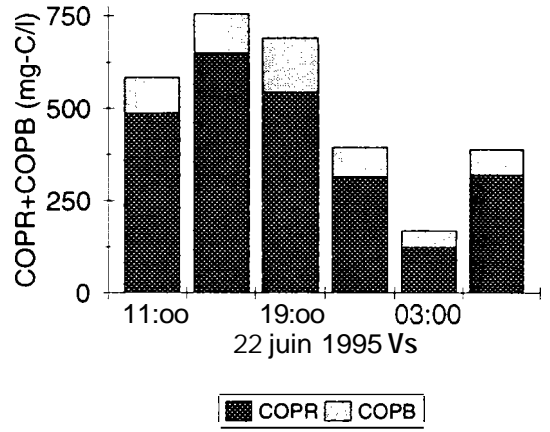
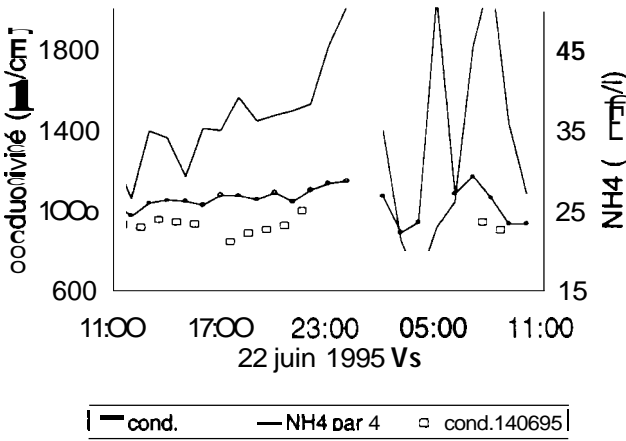
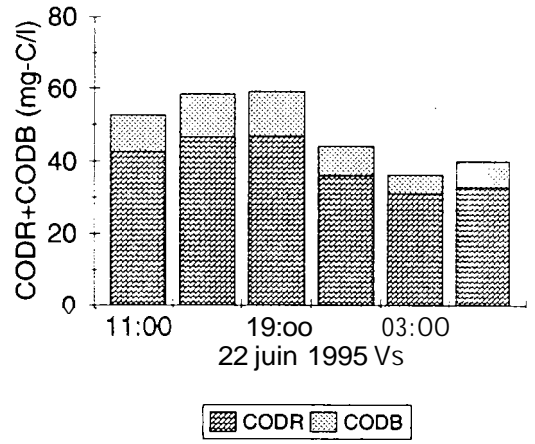
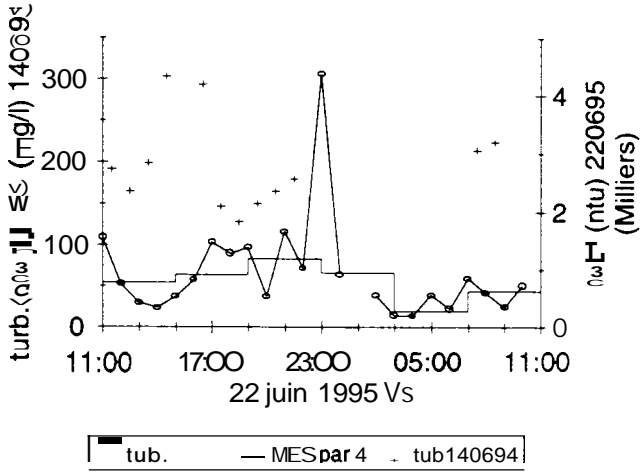


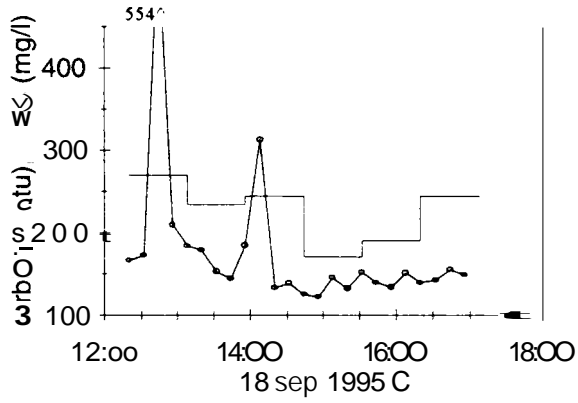




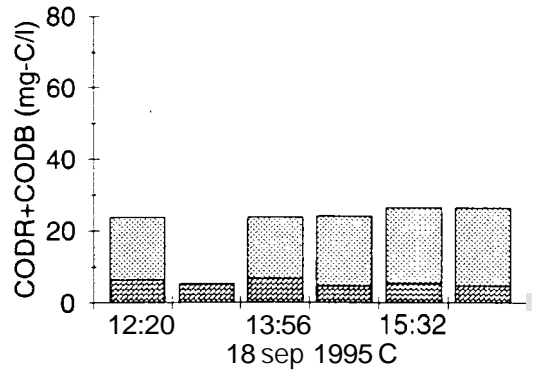




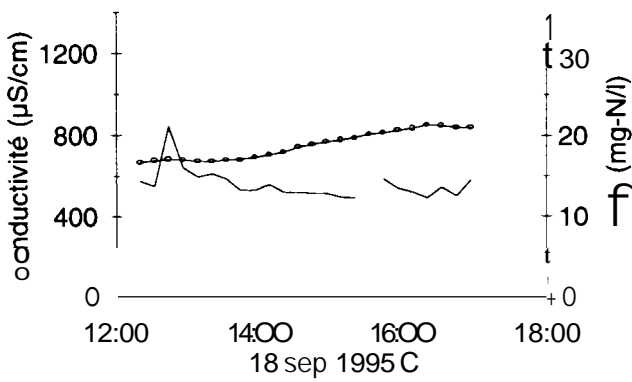




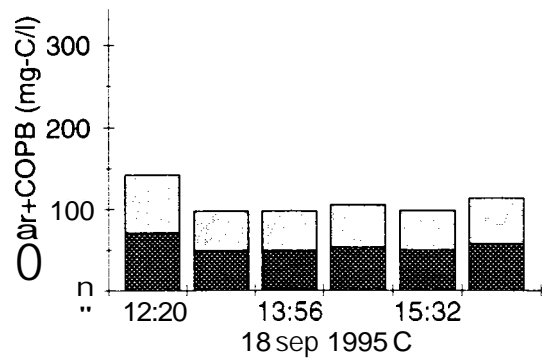
turb. — MES par 4



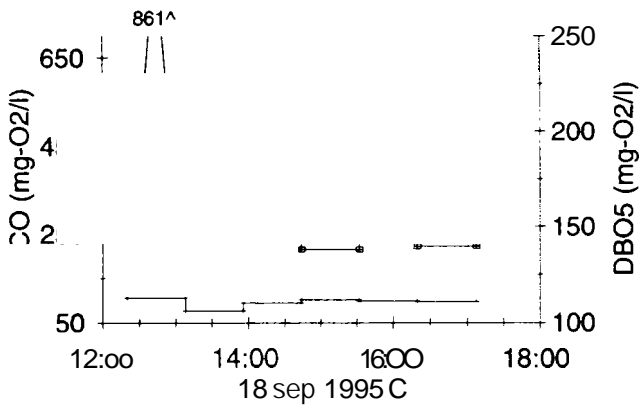
CODR CODB



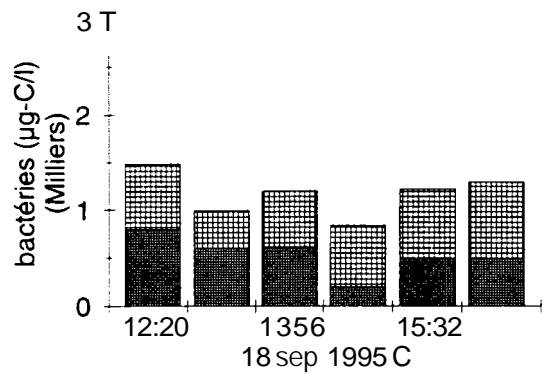
cond. — NH4



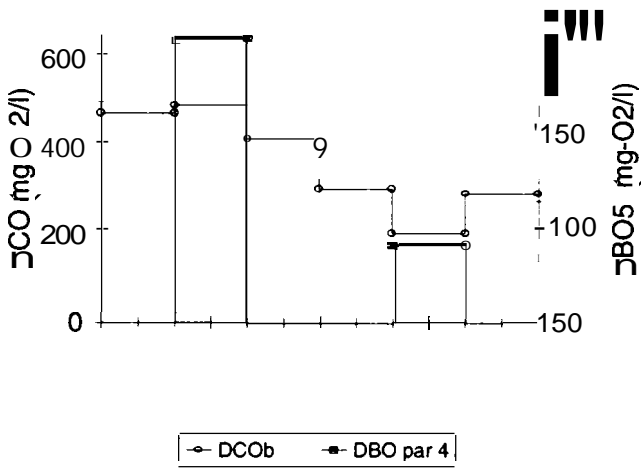
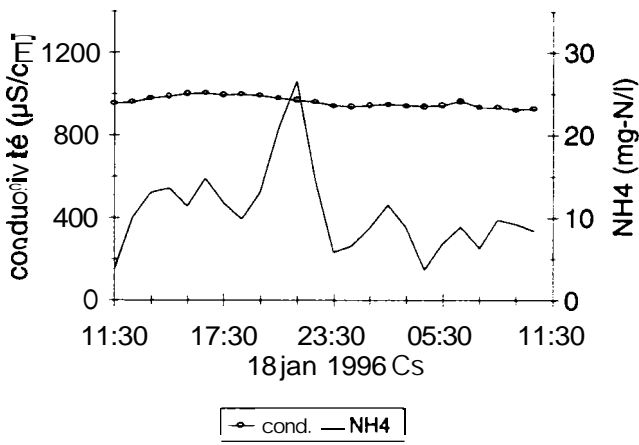
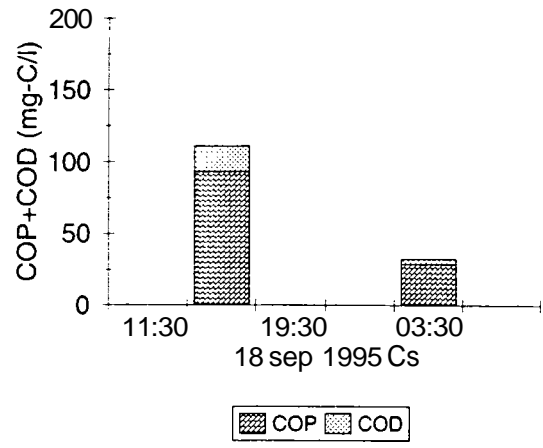
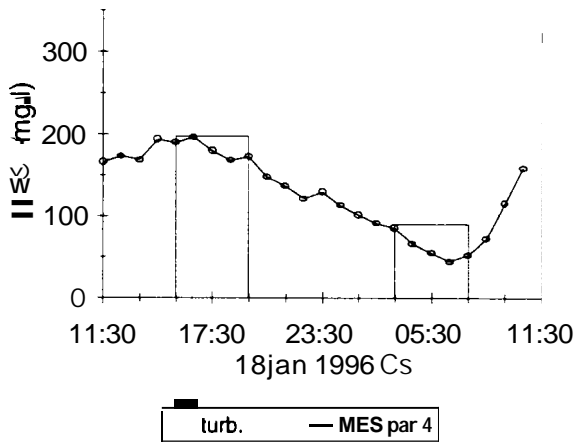
COPr COPB



DCOb — DCO par 4 — DBO par 4



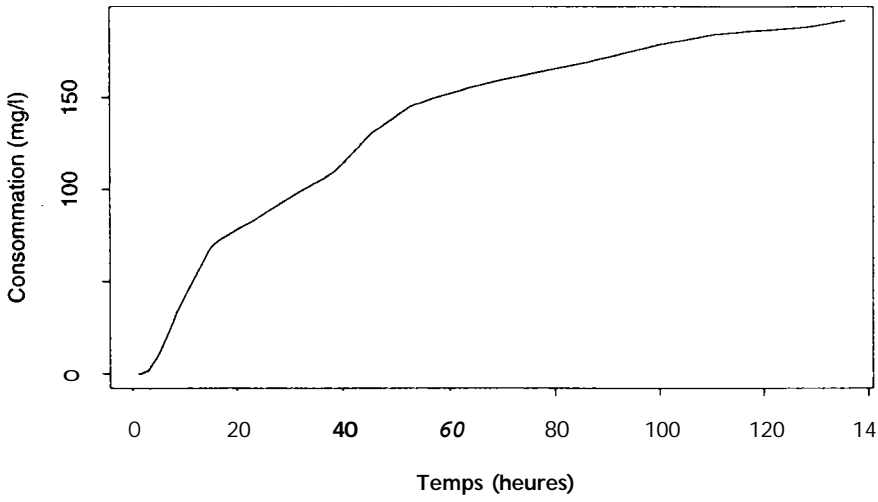
bact < 1µm bact > 1µm



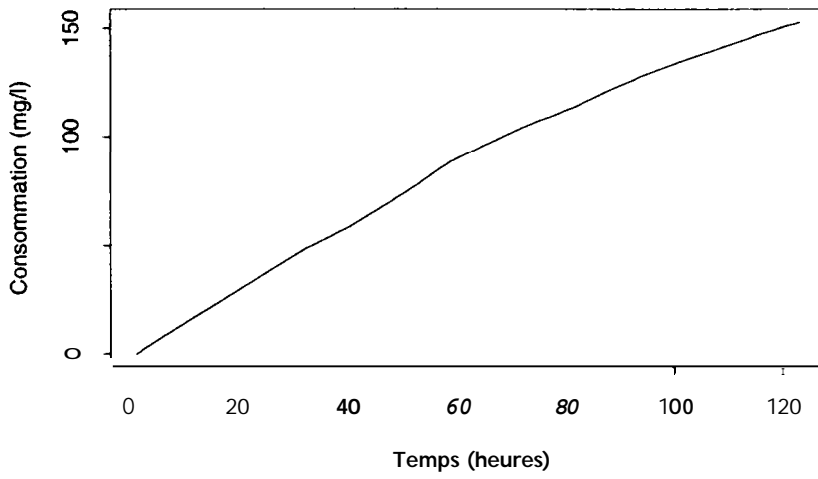
### **Annexe 3.**

**Consommations cumulées d'oxygène dissous mesurées au cours des expériences en réacteur.**

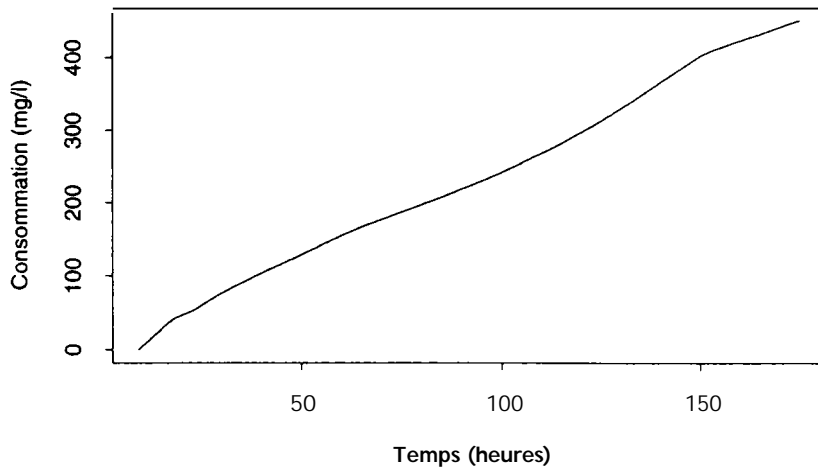
8 janvier 1995



24 janvier 1995

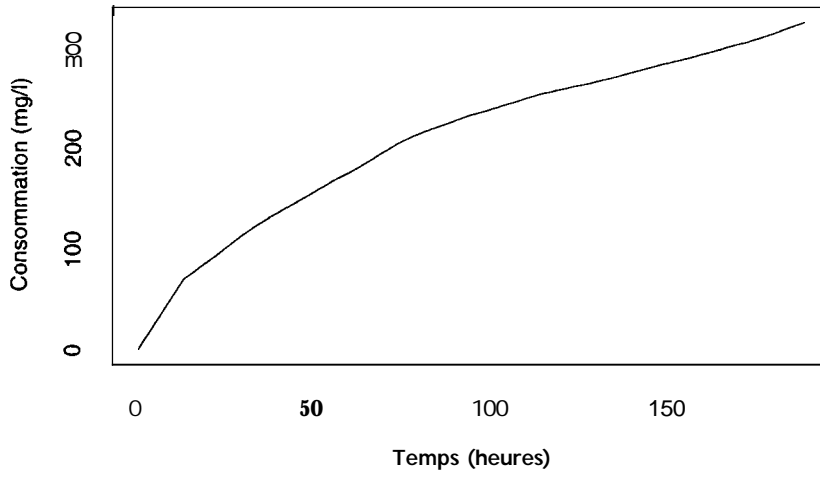


22 mars 1995

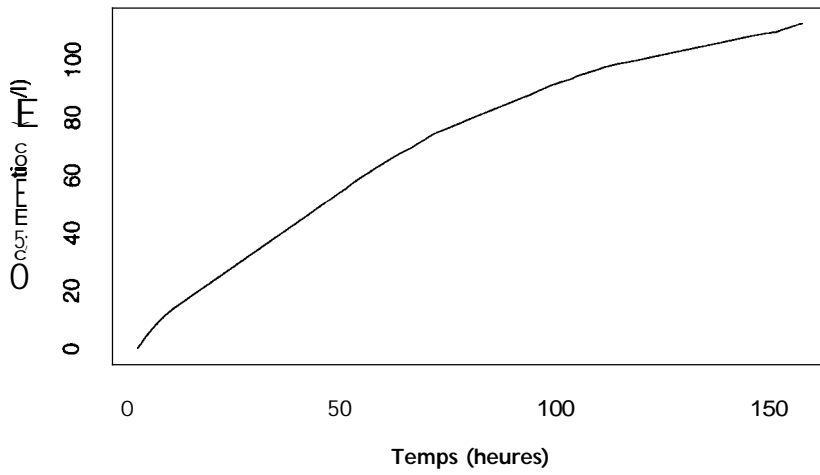




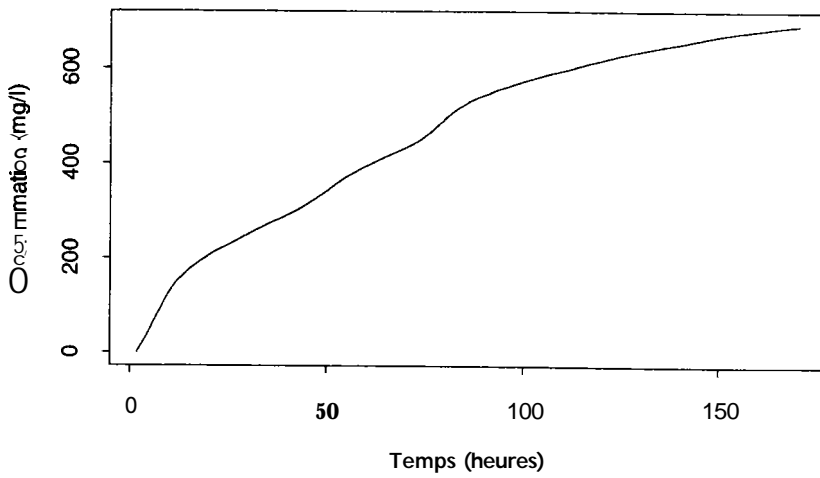
25 avril 1995



16 mai 1995



22 juin 1995



18 septembre 1995

