

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

par

Éric Arseneault

B. Sc. (Chimie)

Étude de l'impact de l'azote  
sur la cinétique de la biodégradation  
dans une lagune aérée d'une usine de  
pâte kraft blanchie

Septembre 1999



### **Mise en garde/Advice**

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

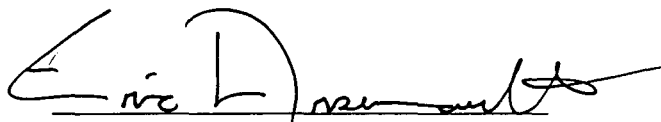
The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

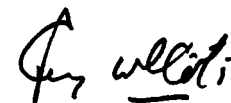
## RÉSUMÉ

Les effluents de l'usine de pâte kraft de St-Félicien sont traités par une lagune aérée. La présente étude vise à mesurer l'impact d'un surdosage d'azote sur l'efficacité de la lagune.

L'étude comprend trois séries d'expériences au cours desquelles nous avons mesuré la demande biochimique en oxygène ( $\text{DBO}_5$ ), la demande chimique en oxygène (DCO), les teneurs des huiles et des graisses totales (HG) et celles des acides gras et résiniques (AGR). Un traceur fut utilisé dans le but de mesurer le temps de rétention réel du système. Trois modèles cinétiques ont été appliqués de façon à calculer les constantes de vitesse.

Aucun impact significatif sur l'efficacité de la lagune n'a été mesuré suite au surdosage d'azote. Les valeurs des constantes de vitesse sont comparables à celles retrouvées dans la littérature.

  
Étudiant gradué

  
Directeur de recherche

  
Codirecteur de recherche

## REMERCIEMENTS

Pour leurs précieux conseils et leur grande patience, je tiens à remercier les professeurs Raynald Côté (département des sciences fondamentales) et Marcel Paquet (département des sciences appliquées) qui ont accepté de superviser ce projet de recherche.

Je remercie aussi la direction de l'usine de pâte kraft des Produits Forestiers Donohue à St-Félicien pour leur support matériel et financier.

Un merci tout spécial à ma compagne Suzie pour sa grande compréhension et son support moral tout au long de la réalisation de ce travail.

Merci aussi à mes parents, Léo et Marcelle, pour m'avoir transmis le goût d'apprendre.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
LISTE DES TABLEAUX .....	vi
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES ANNEXES .....	viii
CHAPITRE I. INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	21
2.1 Échantillonnage .....	22
2.2 Utilisation du chlorure de lithium comme traceur .....	24
2.3 Demande chimique en oxygène .....	25
2.4 Huiles et graisses totales .....	26
2.5 Acides gras et acides résiniques .....	27
2.6 Azote ammoniacal .....	28
2.7 Demande biochimique en oxygène .....	29
2.8 Matières en suspension .....	30
2.9 Contrôle de la qualité .....	30
CHAPITRE III. RÉSULTATS.....	31
3.1 Temps de rétention : étude avec le traceur .....	32
3.2 DBO <sub>5</sub> , DCO, huiles et graisses totales, acides gras et résiniques .....	38

3.3	Azote ammoniacal .....	40
3.4	Oxygène dissous .....	41
CHAPITRE IV. DISCUSSION.....		43
4.1	Étude avec le traceur .....	44
4.2	Impact du surdosage de l'azote : approche statistique.....	46
4.3	Calcul cinétique : modèle à mélange parfait ....	48
4.4	Calcul cinétique : modèle de l'écoulement en piston .....	50
4.5	Calcul cinétique : approche de Wehner et Wilhelm (1958) .....	52
CHAPITRE V. CONCLUSION.....		57
RÉFÉRENCES .....		60
ANNEXES .....		65

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Normes environnementales des divers paramètres physiques et chimiques de pâtes et papiers.....	3
Tableau 2	Caractéristiques physiques du système de traitement des effluents.....	6
Tableau 3	Liste des acides gras et résiniques réglementaires.....	9
Tableau 4	Résumé des études antérieures sur le traitement secondaire de Donohue.....	17
Tableau 5	Variation de la concentration du lithium au point A en fonction du temps (heure).....	32
Tableau 6	Variation de la concentration du traceur au point B en fonction du temps (heure).....	33
Tableau 7	Variation de la concentration du traceur au point C en fonction du temps (heure).....	35
Tableau 8	Temps de rétention théorique et réel.....	44
Tableau 9	Valeurs calculées des constantes de vitesse selon le modèle à mélange parfait.....	50
Tableau 10	Valeurs calculées de constantes de vitesse selon le modèle du déplacement en piston.....	51
Tableau 11	Valeurs des constantes de vitesse selon Wehner et Wilhelm ( $\text{jour}^{-1}$ ) .....	53
Tableau 12	Valeurs des constantes de vitesse ( $\text{jour}^{-1}$ ) pour la $\text{DBO}_5$ (section AC) comparativement à d'autres auteurs.....	54
Tableau 13	Évaluation graphique des facteurs de dispersion.....	55

## LISTE DES FIGURES

Figure 1	Schéma d'écoulement des effluents de l'usine de pâte kraft des Produits Forestiers Donohue à St-Félicien.....	5
Figure 2	Valeur du facteur $K\theta$ de l'équation de Wehner et Wilhelm en fonction des valeurs du facteur de dispersion.....	14
Figure 3	Variation de la concentration du lithium aux points A, B et C de la lagune aérée en fonction du temps (heure).....	37
Figure 4	Illustration graphique des concentrations moyennes des paramètres aux différents sites pour les trois séries.....	39
Figure 5	Illustration graphique des concentrations en azote ammoniacal.....	41
Figure 6	Mesures des teneurs en oxygène dissous dans la lagune en 1995.....	42
Figure 7	Courbe de la valeur de la constante de vitesse de la biodégradation de la $DBO_5$ en fonction du dosage de l'urée.....	56



**LISTE DES ANNEXES**

Annexe 1	Tableau des concentrations de la DCO.....	65
Annexe 2	Courbe d'étalonnage des huiles et des graisses totales et exemple de spectre IR....	67
Annexe 3	Courbe d'étalonnage des acides gras et résiniques.....	70
Annexe 4	Courbe d'étalonnage de l'azote ammoniacal....	72
Annexe 5	Protocole analytique pour la mesure de la DBO <sub>5</sub> . ....	74
Annexe 6	Protocole analytique pour la mesure des matières solides en suspensions.....	85
Annexe 7	Résultats analytiques de la série #1.....	92
Annexe 8	Résultats analytiques de la série #2.....	94
Annexe 9	Résultats analytiques de la série #3.....	96
Annexe 10	Courbes théoriques des modèles de dispersion.	98
Annexe 11	Exemple de calcul statistique.....	101
Annexe 12	Exemple de calcul cinétique.....	105

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

Parmi les ressources naturelles renouvelables existantes, l'eau est sans aucun doute, une des plus largement utilisées. Ceci est particulièrement vrai depuis la révolution industrielle où l'eau est alors devenue une composante essentielle dans les procédés de production. Au Québec plus particulièrement, l'industrie des pâtes et papiers est une grande consommatrice d'eau. Il n'est pas rare de rencontrer une usine qui utilise 100 000 litres d'eau par tonne de produit pouvant résulter en une consommation totale de 100 millions de litres par jour.

Évidemment, toute cette eau rejetée dans l'environnement n'est pas sans contenir des substances polluantes. En 1970, on avait estimé que l'industrie papetière était responsable de 50 % des polluants rejetés dans les cours d'eau au Canada (Sinclair, 1990). En 1988, il a été estimé qu'une usine de pâte kraft déversait autant de substances élevant la demande en oxygène qu'une ville de 120 000 habitants (Sinclair, 1990) lorsqu'il n'y avait aucun traitement secondaire.

Désormais, l'industrie des pâtes et papiers est soumise à plusieurs réglementations fédérales et provinciales. Les normes provinciales sont particulièrement plus sévères depuis octobre 1995. Les normes concernant les divers paramètres

physiques et chimiques apparaissent au tableau 1. Afin de rencontrer ces nouvelles normes, toutes les usines de pâtes et papiers du Québec ont dû se doter d'un système de traitement primaire et secondaire des effluents. Le type de traitement primaire le plus couramment utilisé est un décanteur qui permet d'éliminer une portion importante des matières en suspension (MES); ces matières en suspension sont principalement composées de fibres de bois et de boue organique ou inorganique. L'efficacité d'un tel traitement est de l'ordre de 80 à 90 % (Sinclair, 1990).

Tableau 1. Normes environnementales des divers paramètres physiques et chimiques des usines de pâtes et papiers.

Paramètre	Norme	Lieu d'application
Matières en suspension (MES)	Limite quotidienne: 16 kg/tsa* Limite moyenne: 8 kg/tsa	Effluent final
Demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> )	Limite quotidienne: 8 kg/tsa Limite moyenne: 5 kg/tsa	Effluent final
Composés organiques halogénés adsorbables (COHA)	Limite quotidienne: 2.5 kg/tsa Limite moyenne: 2.0 kg/tsa	Effluent final
Dioxines et furanes	$15 \times 10^{-12}$ g/L	Effluent biologique
Hydrocarbures	2 mg/L	Effluent biologique Effluent non-contaminé
Toxicité (truites arc-en-ciel)	non toxique	Effluent biologique Effluent non-contaminé
Toxicité ( <i>Daphnia magna</i> )	non toxique	Effluent final
pH	entre 6.0 et 9.5	Effluent final
Température	<65° C	Effluent final

\*tsa : tonne séchée à l'air i.e. contenant 10% d'humidité

Le traitement secondaire se fait généralement par un traitement biologique. Ce type de traitement permet de réduire la demande biologique en oxygène ( $\text{DBO}_5$ ) mesurée après 5 jours d'incubation. L'efficacité d'un tel traitement peut varier entre 70 et 95% selon le type de traitement biologique. Dans les traitements biologiques, les polluants organiques résultant du procédé représentent le substrat utilisé par les micro-organismes. Ceux-ci forment une communauté constituée de bactéries, de champignons et de protozoaires; les bactéries sont cependant les organismes les plus importants et constituent l'unité fonctionnelle maîtresse du système.

La présente étude porte sur le système de traitement secondaire des effluents de l'usine de pâte kraft des Produits Forestiers Donohue à St-Félicien. Le traitement secondaire à cette usine est réalisé au moyen d'une lagune aérée. Le système de traitement des effluents de cette usine est illustré à la figure 1 et ses caractéristiques physiques sont résumées au tableau 2.

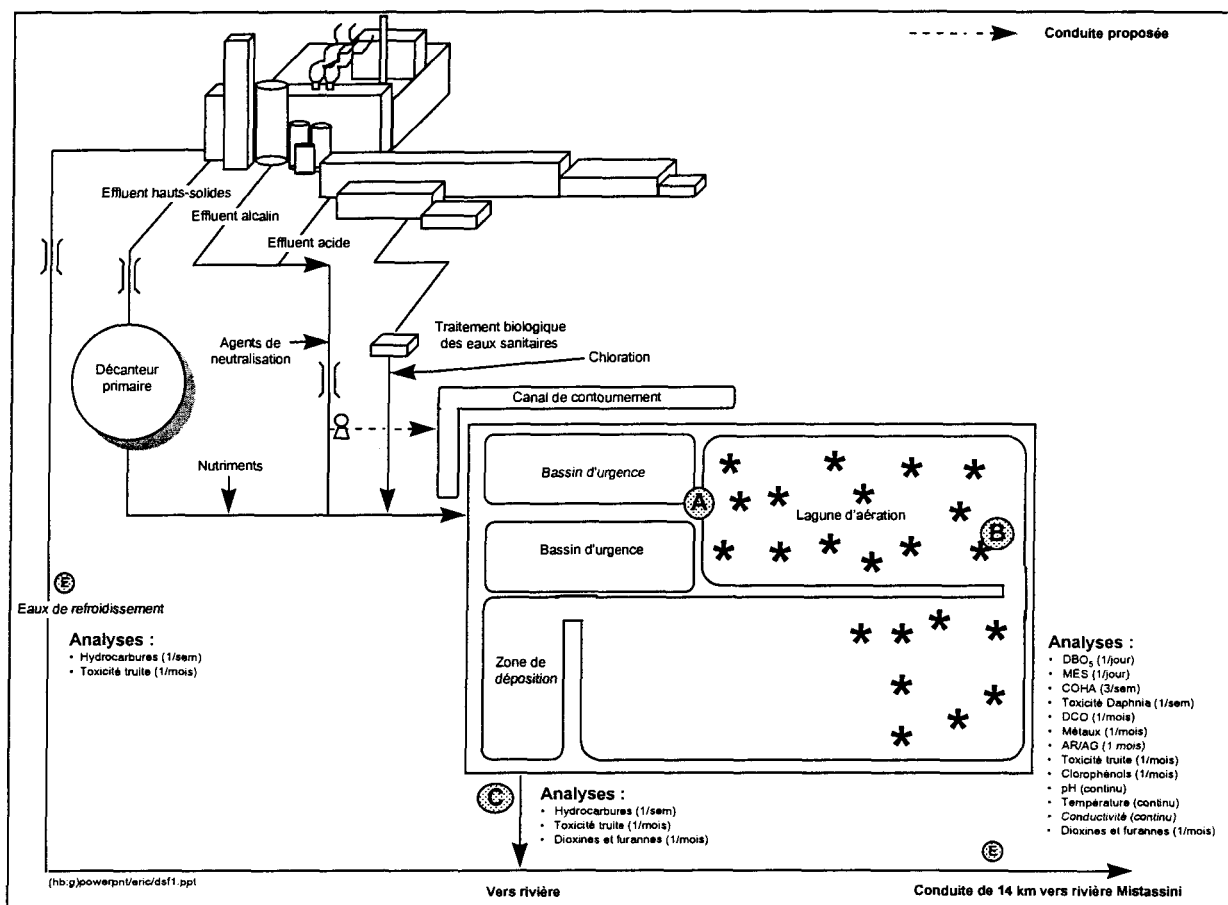


Figure 1. Schéma d'écoulement des effluents de l'usine de pâte kraft des Produits Forestiers Donohue à St-Félicien.

En résumé, les effluents à haute concentration en solide passent d'abord par le décanteur primaire. Les effluents acides et alcalins provenant principalement du département du blanchiment de la pâte sont mélangés puis neutralisés avant d'être ajoutés à l'effluent sortant du

Tableau 2. Caractéristiques physiques du système de traitement des effluents.

<b>Traitement primaire: clarificateur</b>		
profondeur :	7,58 mètres	(25 pieds)
diamètre :	45,45 mètres	(150 pieds)
temps de rétention :	8 heures	
<b>Bassins de sédimentation</b>		
nombre :	2	
profondeur :	3,03 mètres	(10 pieds)
longueur :	202,73 mètres	(669 pieds)
largeur :	88,79 mètres	(293 pieds)
<b>Canal de contournement</b>		
longueur :	303,03 mètres	(1000 pieds)
largeur :	3,03 mètres	(10 pieds)
<b>Première cellule</b>		
profondeur :	4,55 mètres	(15 pieds)
longueur :	359,09 mètres	(1185 pieds)
largeur :	183,64 mètres	(606 pieds)
<b>Deuxième cellule</b>		
profondeur :	4,55 mètres	(15 pieds)
longueur :	492,42 mètres	(1625 pieds)
largeur :	125,45 mètres	(414 pieds)
<b>Zone de déposition</b>		
profondeur :	4,55 mètres	(15 pieds)
longueur :	125,45 mètres	(414 pieds)
largeur :	71,21 mètres	(235 pieds)

traitement primaire. Les égouts sanitaires subissent un traitement par boues activées avant d'être chlorés et ajoutés aux autres effluents. Ce mélange d'effluents est alors dirigé vers la lagune aérée via un canal de contournement. Les bassins d'urgence sont utilisés seulement lors de dérèglements ou de déversements accidentels majeurs.

Il existe environ 25 usines kraft au Canada qui utilisent ce système (Nguyen, 1990a). La fonction première d'une lagune aérée est de réduire la demande biochimique en oxygène ( $\text{DBO}_5$ ) et la toxicité des eaux usées. De nombreuses études ont porté sur l'efficacité de tels systèmes en considérant la  $\text{DBO}_5$ , la demande chimique en oxygène (DCO) ou les composés organiques halogénés adsorbables (COHA). Il est bien connu que ces paramètres se dégradent biologiquement (Reynolds, 1982 ; Metcalf et Eddy, 1982), démontré par de nombreuses études différentes.

Dès l'avènement des traitements biologiques, plusieurs études portant sur la  $\text{DBO}_5$  ont été exécutées dans le but de caractériser et de modéliser ces traitements.

La toxicité est le test le plus utilisé aujourd'hui et il consiste à mesurer la concentration de l'effluent où l'on



retrouve une survie de 50 % des spécimens (truites arc-en-ciel). Cette concentration s'appelle le  $CL_{50\%}$ . Plusieurs travaux ont montré que les effluents d'une usine de pâte kraft ont une toxicité se situant entre 15 et 50 % avant le traitement biologique et que ces mêmes effluents sont la plupart du temps non toxiques après le traitement (Walden et Howard, 1977). D'autres chercheurs ont identifié les constituants des effluents d'usine de pâte kraft, causant la plus forte contribution à leur toxicité. Ce sont le sulfure d'hydrogène, le méthane-thiol (méthylmercaptan) et le sulfure de diméthyle (Van Horn et al, 1949). Ces produits constituent la portion volatile des produits toxiques. Parmi les produits toxiques non volatils, identifiés comme tels, on retrouve les acides gras et les acides résiniques (Walden et Howard, 1977). Les acides réglementés sont identifiés au tableau 3. Depuis 1995, la réglementation oblige les usines à doser mensuellement ces substances dans les effluents. (MEF, 1993)

Smith et al. (1982) ont fait une étude exhaustive sur la performance d'une lagune aérée d'une usine de pâte kraft. Ils ont étudié l'efficacité de la lagune en considérant la  $DBO_5$ . Ils ont conclu, d'une part que le paramètre ayant l'impact le plus important sur l'efficacité était la

concentration des matières en suspension (MES) et d'autre part que les nutriments ajoutés aidaient à la performance de la lagune seulement si une concentration suffisante d'oxygène dissous était présente.

Tableau 3. Liste des acides gras et résiniques réglementaires.

**A) Acides gras**

- 1) acide linoléique
- 2) acide linolénique
- 3) acide oléique
- 4) acide stéarique
- 5) acide 9.10-dichlorostéarique

**B) Acides résiniques**

- 6) acide pimarique
- 7) acide sandaracopimarique
- 8) acide isopimarique
- 9) acide palustrique
- 10) acide lévopimarique
- 11) acide déhydroabiétique
- 12) acide abiétique
- 13) acide néoabiétique
- 14) acide 14 et 12 chlorodéhydroabiétique
- 15) acide 12,14-dichlorodéhydroabiétique

Les mêmes auteurs ont aussi étudié le profil de la concentration d'un traceur à la sortie de la lagune. Ils arrivent à la conclusion que le temps moyen de rétention était de 7 jours alors que théoriquement celui-ci serait de 12,8 jours, démontrant nettement la présence de courants préférentiels. Après environ 15 jours, 80 % du traceur avait été récupéré et aucune augmentation notable dans la récupération fut observée après 22 jours.

Dans une autre étude effectuée sur deux lagunes aérées d'une usine de pâte kraft, Rochelle (1984) a considéré l'aspect hydraulique et l'efficacité du système. En utilisant comme traceur le chlorure de lithium, cet auteur a considéré les deux cas limites théoriques de distribution, soit le cas du mélange parfait et le cas du déplacement en piston. Il a démontré que la réalité se situe entre ces deux cas. De plus, dans les deux lagunes étudiées, des courants préférentiels notables ont été observés, montrant ainsi des temps de rétention de 8 et de 12 jours, comparativement aux valeurs théoriques de 14 et de 16 jours. L'étude a aussi démontré une déficience au niveau du dosage en azote et de la quantité d'oxygène dissous présente dans le système.

La cinétique d'une réaction de biodégradation s'exprime par l'expression de la vitesse de dégradation des réactifs selon l'équation 1 :

$$\frac{-dC_A}{dt} = K C_A^n = r_A \quad (1)$$

où  $\frac{-dC_A}{dt}$  : vitesse de dégradation de la substance A  
(mg/L.d)

K : constante de vitesse (unités varient selon n)

$C_A$  : concentration de la substance A (mg/L)

n : ordre de réaction

t : temps (d)

$r_A$  : vitesse de dégradation de la substance A  
(mg/L.d)

Dans une lagune aérée, la quantité de solides organiques ne varie pas de façon appréciable à l'entrée. On peut alors attribuer à ce genre de système, une cinétique de pseudo-ordre 1. Ce type de réaction en milieu aqueux est associé à une cinétique où les autres réactifs sont en excès. La vitesse de réaction s'exprime alors selon l'équation 2 :

$$\frac{-dC_A}{dt} = K C_A = r_A \quad (2)$$

Les systèmes de traitement peuvent être classés en deux groupes : ceux à débit en continu et ceux à débit séquentiel. Le premier groupe est, quant à lui, décrit par deux cas limites : soit le mélange parfait et le déplacement en piston.

Pour un écoulement par déplacement en piston en régime permanent, c'est-à-dire lorsque l'accumulation est nulle et considérant une réaction d'ordre 1, un bilan de masse de l'espèce A autour du système donne l'équation 3.

$$\frac{C_{At}}{C_{Ao}} = e^{-K\theta} \quad (3)$$

- où  $C_{At}$  : Conc. de la substance A au temps  $t$  (mg/L)  
 $C_{Ao}$  : Conc. initiale de la substance A (mg/L)  
 $\theta$  : temps de séjour moyen calculé par le rapport  $V/Q$  (d)  
 $K$  : constante de vitesse ( $d^{-1}$ )  
 $V$  : volume du système (L)  
 $Q$  : débit de l'effluent (L/d)

Pour un système à mélange parfait où l'accumulation est nulle et en considérant une réaction d'ordre 1, un bilan de masse de l'espèce A autour du système donne l'équation 4 :

$$K\theta = \frac{C_{Ao} - C_{At}}{C_{At}} \quad (4)$$

Comme déjà mentionné précédemment, le modèle qui décrit le mieux une lagune aérée réelle de longueur importante est un système à déplacement en piston avec, cependant, une dispersion axiale. Wehner et Wilhelm ont dérivé une équation représentant ce modèle qui est exprimée selon l'équation 5 (Metcalf et Eddy, 1982).

$$\frac{C_{At}}{C_{Ao}} = \frac{4 a \exp(1/2 a)}{(1 + a)^2 \exp(a/2 a) - (1 - a)^2 \exp(-a/2 a)} \quad (5)$$

$$\text{où } a = (1 + 4 K \theta)^{1/2}$$

$$a = D/uL$$

$$u = \text{vitesse, m/d}$$

$$D = \text{coefficient de dispersion axiale, m}^2/\text{d}$$

$$\theta = \text{temps de séjour moyen, d}$$

$$L = \text{longueur, m}$$

$$K = \text{constante de vitesse, d}^{-1}$$

Afin de faciliter l'utilisation de cette dernière équation, certains chercheurs, comme Thirumurthi en 1959 (Metcalf et Eddy, 1982) ont développé des courbes exprimant le facteur  $K\theta$  en fonction du pourcentage restant de la  $DBO_5$  après le traitement. Ces courbes permettent d'évaluer le caractère mélange parfait versus déplacement à piston et déterminer ainsi la dominance d'un modèle par rapport à l'autre (Figure 2).

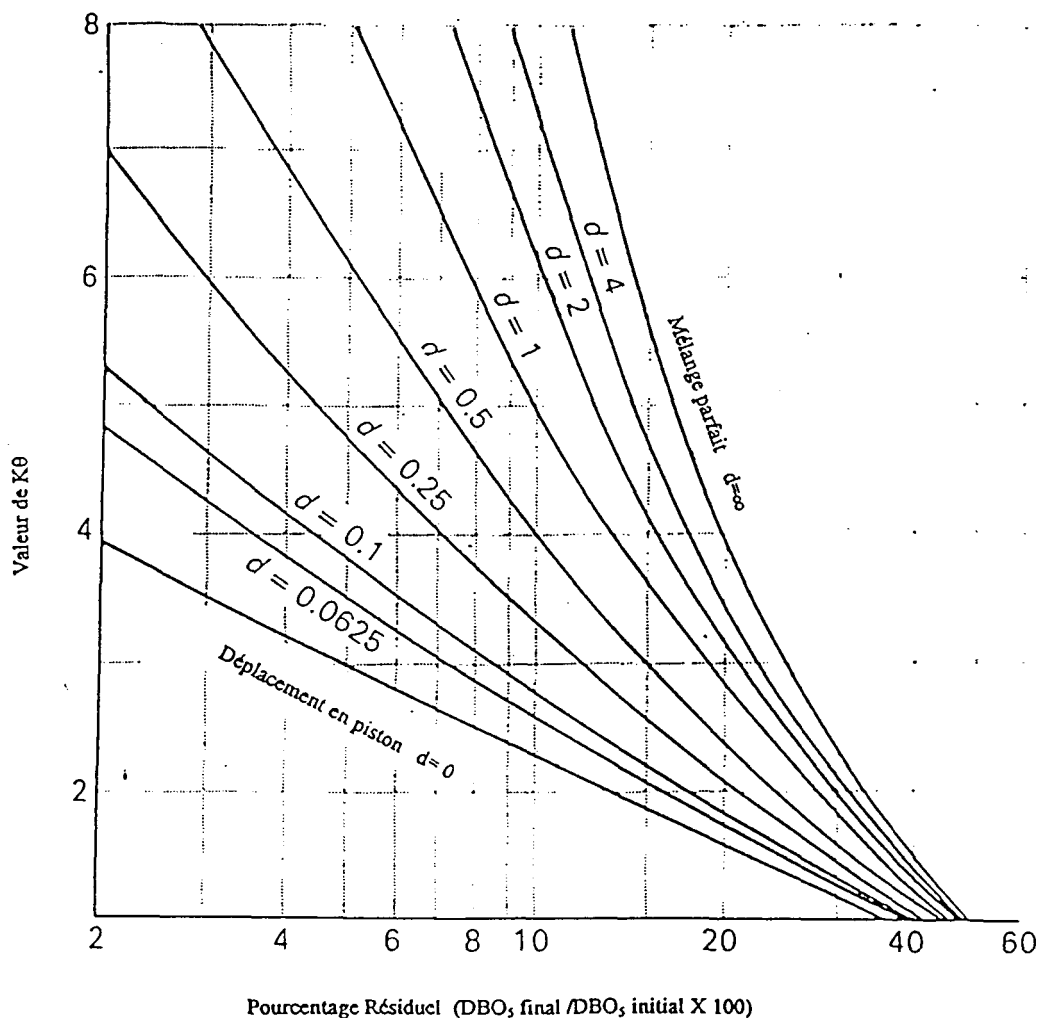


Figure 2. Valeurs du facteur  $K\theta$  de l'équation de Wehner et Wilhelm (équation 5) en fonction des valeurs des facteurs de dispersion. (Metcalf and Eddy, 1982)

D'autres chercheurs comme Barkley et Sackellares (1987) ont aussi évalué les constantes de vitesse dans des lagunes aérées de pâte kraft et ils ont obtenu des constantes de vitesse de  $0,98 \text{ jour}^{-1}$  pour un temps de rétention de 5 jours à  $30^{\circ}\text{C}$  et de  $0,67 \text{ jour}^{-1}$  pour un temps de rétention de 12 jours.

Un autre aspect qui a été l'objet de maintes études est la présence de composés organiques halogénés adsorbables (COHA ou AOX) et leur biodégradation dans les systèmes de traitement des eaux usées des usines utilisant des produits chlorés dans le procédé de blanchiment. Ces produits sont généralement moins biodégradables que la  $\text{DBO}_5$ . Stuthridge et al., (1991) ont montré que l'efficacité d'une lagune aérée d'une usine de pâte kraft pour dégrader les COHA était de 65% tandis que Chernysh et al., (1992) ont mesuré une efficacité variant entre 17 et 70% ; il semble que le principal facteur affectant l'efficacité de la lagune est la présence de boue, suggérant ainsi qu'il s'agit plus d'une bioadsorption que d'une véritable dégradation.



L'étude de Graves et al., (1993) a permis de mettre en évidence l'effet des différents types de blanchiment sur la biodégradation des COHA. Ainsi, pour une séquence de blanchiment semblable à celle utilisée par l'usine de pâte de Donohue, l'efficacité varie entre 27 et 40%.

Plusieurs études ont déjà été effectuées sur le système de traitement secondaire de l'usine de pâte de Donohue. Les résultats et les caractéristiques de ces études sont résumés dans le tableau 4.

En août 1979, l'efficacité sur la  $\text{DBO}_5$  était de 85 à 95%, ce qui est remarquablement élevée pour ce type d'équipement (Env.-Canada et Menviq, 1978). Alors que la production moyenne pour la période couverte par cette étude était de 710 tonnes métriques par jour, le débit fut estimé à 85 500 mètres cubes par jour. Des tests de létalité aiguë sur la truite arc-en-ciel ont démontré que l'effluent était non toxique.

Tableau 4. Résumé des études antérieures sur le traitement secondaire de Donohue.

PARAMÈTRES	ÉTUDE #1	ÉTUDE #2	ÉTUDE #3	ÉTUDE #4	ÉTUDE #5	Rap.mensuel
Auteur(s)	Env-Canada et Menviq	MEF/Env-Canada	Gray <i>et al.</i> 1990	Nguyen 1990	Lavallée 1993	Donohue
Mois/année	Août 78	Nov. 88	Oct. 89	Août 90	Août 92	Nov. 96
Production (tsa/d)	710	880	902	894	849	934
Blanchiment	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>
Débit(m <sup>3</sup> /jour)	85 500	56 000		60 000	76 000	60 000
DBO <sub>5</sub> entrée (mg/L)	210	365		535	465	426
DBO <sub>5</sub> sortie (mg/L)	9	27	149	107	71	54
% efficacité DBO	96	93		80	85	87
DCO entrée (mg/L)	730	1 418				1 284
DCO sortie (mg/L)	460	870	1 140			743
% efficacité DCO	37	39				42
COHA entrée (mg/L)	-		52			11,66
COHA sortie (mg/L)	-	51	52	62,2		4,28
% efficacité COHA	-		0			63
pH	7,5-7,9	6,7-7,0	7,4		7,5	7,25
Température (°C)	30-33	24	25,2	35	30	25
P (mg/L)	0,8	1,35	10,75			
NH <sub>3</sub> sortie (mg/L)	1,5	1,64				
MES entrée (mg/L)	150	90			192	128
MES sortie (mg/L)	55	135			50	41
% efficacité MES	63	-50			74	68
Toxicité truite	non	non	oui	oui(55)	oui	non
Acides gras et résiniques						
Total à l'entrée (mg/L)	-	2,25				
Total à la sortie(mg/L)	-	0,11				0,058
Hydrocarbure à l'entrée (mg/L)	-					
Hydrocarbure à la sortie (mg/L)	-	41				<2
Conductivité (umhos)	-	3 320	4 340			2 414
Dioxines/furanes (pg/L)	-		1,18			nd

En novembre 1988, le débit moyen au traitement secondaire était de 56 000 mètres cubes par jour pour une production moyenne de 880 tonnes métriques par jour (Min. Env. du Québec et Env-Canada, 1988). L'usine utilisait alors toujours le chlore moléculaire pour le blanchiment et la concentration moyenne en COHA à la sortie de la lagune était de 51 mg/L et celle en dioxines et furanes, de 1,18 pg/L (Tableau 4). L'efficacité sur la DBO<sub>5</sub> est évaluée à 93% pour un effluent non toxique. Cependant, des concentrations anormales en coliformes totaux et fécaux furent mesurées; elles provenaient probablement du traitement des égouts sanitaires puisque l'eau sortant de ce système est combinée à l'entrée du système de traitement des eaux usées de l'usine (Figure 1).

En octobre 1989, une autre série de mesures a été faite par Gray et al, (1990) lorsque les résultats par rapport aux normes gouvernementales devenaient problématiques. Le chlore était encore utilisé et la biodégradation des COHA était pratiquement nulle dans la lagune (50 mg/L). L'effluent fut caractérisé comme étant toxique par la méthode microtox ; les espèces de *Pseudomonas* et de *Flavobacterium* furent identifiées et la densité de bactéries fut évaluée à 500 000

colonies par mL, ce qui est considéré comme une faible valeur. Les teneurs en oxygène dissous variaient entre 0,4 et 1,0 mg/L.

En 1990, Nguyen (Nguyen, 1990b) a effectué certaines mesures et a montré que l'effluent présentait une toxicité aiguë pour la truite arc-en-ciel. À partir de cette étude, on s'interroge sur la pertinence de l'ajout de nutriments dont l'utilité n'a pas été prouvée.

Enfin, l'étude de Lavallée (1993) a mis en évidence le manque d'aération dans la lagune. Aussi, il a recommandé de faire le drainage des boues de la lagune puisqu'avec le temps, une accumulation de celles-ci a eu pour effet de réduire le temps de rétention. Il a proposé également un ajout de nutriments dans la lagune dans un rapport C/N/P de 100/2,5/0,5).

Les données disponibles, mesurées par l'usine, pour le mois de novembre 1996 ont aussi été recueillies et celles-ci sont aussi incluses dans le tableau 4.

En considérant les conclusions de ces différents auteurs, la présente étude vise les objectifs suivants :

- 1) Déterminer le temps de rétention dans la lagune aérée et mesurer la cinétique du système en utilisant les trois modèles discutés.
- 2) Mesurer l'impact du rapport C/N/P sur la biodégradation de la  $\text{DBO}_5$ , de la DCO, des acides gras, des acides résiniques et des hydrocarbures.

Bien qu'il existe, dans les travaux cités précédemment, des valeurs de constante de vitesse pour la dégradation de la  $\text{DBO}_5$  pour des systèmes similaires, ceci n'est pas le cas pour les autres paramètres qui seront mesurés. L'originalité de ce travail repose aussi sur le fait d'utiliser une valeur expérimentale pour le temps de rétention moyen plutôt qu'une valeur théorique.

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODES

## 2.1 Échantillonnage

La lagune a été échantillonnée à trois (3) stations (Figure 1); le point A est situé à l'entrée de la lagune, le point B au milieu (jonction des sections 1 et 2) tandis que le point C est situé à la sortie de la lagune. Au point A, l'échantillon était prélevé avec une pompe péristaltique ayant un débit d'environ 1,4 mL/min. Au point B, l'échantillon était prélevé à toutes les 15 minutes avec un échantillonneur automatique ayant un volume d'environ 20 mL, tandis qu'au point C, l'échantillon était prélevé aux 15 minutes. Un volume d'environ 100 mL était récolté à chaque prélèvement. Aux points B et C, chaque tuyau était purgé suffisamment entre chacun des prélèvements afin de s'assurer d'un échantillon représentatif. Tous les échantillons prélevés étaient donc des composés 24 heures et ils furent conservés à une température de 4°C jusqu'à leur analyse au laboratoire.

L'étude a été divisée en trois séries d'échantillonnage dans lesquelles le dosage de l'azote a été différent. Les nutriments contrôlés dans cette étude sont l'azote et le phosphore. Le point d'injection des nutriments est l'entrée

du traitement secondaire. L'azote est fourni par un ajout d'urée en poudre ayant 45% d'azote exprimé sous forme inorganique. Le dosage habituel d'urée est de 660 kg par jour, soit un apport quotidien de 304 kg d'azote sous forme N. L'urée est ajoutée dans une fosse dans laquelle s'écoule une eau de dilution avec un débit nécessaire pour diluer la totalité de l'urée en 24 heures.

Pour les trois séries d'échantillonnage, l'ajout d'urée a été, pour la série #1, de 660 kg par jour, tandis que pour les séries #2 et #3, il était respectivement de 1 320 kg et 900 kg par jour. Le temps entre chaque série a été d'au moins un mois de façon à s'assurer d'aucune superposition des effets.

Le phosphore a été fourni par l'ajout d'une solution d'acide phosphorique 70%. Un ajout quotidien de 445 litres de solution est fait en période normale, soit un ajout de 143 kg de phosphore sous forme P au moyen d'une pompe doseuse. L'ajout d'acide phosphorique fut identique pour les trois séries de prélèvement.



## 2.2 Utilisation du chlorure de lithium comme traceur

Une quantité de 60 kg de chlorure de lithium anhydre a été ajoutée à l'entrée de la lagune. Toute cette quantité a été ajoutée dans un laps de temps de 10 minutes. Des échantillons d'eau ont été prélevés aux trois stations d'échantillonnage et on a dosé la concentration en lithium dans le but de caractériser l'aspect hydraulique de la lagune. Les échantillons furent prélevés tel qu'expliqué à la section 2.1.

Le dosage de ce traceur comporte une étape de digestion suivie d'une étape de détection. La digestion se fait selon la méthode SM-3030-E (APHA, AWWA, WEF. 1992); il s'agit d'une digestion à l'acide nitrique. Un volume connu (maximum 1000 mL) est amené à ébullition après avoir ajouté 50 mL d'acide nitrique. La solution est évaporée jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 50 mL et le volume final est ramené à 250 mL en ajoutant de l'eau distillée.

La détermination du lithium a été effectuée selon la procédure SM-3500-Li D (APHA, AWWA, WEF. 1992). Ces analyses

ont été faites par le laboratoire Écosag de Jonquière. Ce laboratoire est accrédité par le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEF, 1996). La méthode utilisée est basée sur l'émission atomique et la détection est effectuée à 670,8 nm directement sur les échantillons préparés lors de la digestion.

### 2.3 Demande chimique en oxygène

La méthode analytique de la DCO comporte une digestion à reflux fermé avec une détection par spectroscopie visible suivant la méthode SM-5220-D (APHA, AWWA, WEF. 1992). La digestion se fait en ajoutant 2 mL d'échantillon dans une éprouvette préparée commercialement et contenant de l'acide sulfurique, un sel d'argent, du bichromate de sodium et du sulfate de mercure. Le sulfate agit comme inhibiteur d'oxydation de l'ion chlorure tandis que le bichromate de sodium est l'agent oxydant. L'excès de celui-ci réagit avec le sulfate d'ammonium ferrique ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). L'excès de ce dernier réagit à son tour, avec l'indicateur Ferroïn (solution commerciale contenant un mélange de phénanthroline monohydraté et du sulfate de fer hepta-hydraté) procurant une solution rouge-brun. La digestion se fait dans un bloc

chauffant à 150°C pendant deux heures. Après refroidissement, l'absorbance est mesurée à 620 nm.

Une courbe d'étalonnage a été établie avec des solutions de phtalate de potassium hydrogéné (KHP). Les valeurs d'étalonnage sont jointes à l'annexe 1. Dans plusieurs cas, on a dû effectuer des dilutions afin de ramener les valeurs à l'intérieur de la plage de cette courbe.

#### 2.4 Huiles et graisses totales

À partir d'échantillons d'eau ( $\cong$  1 000 mL) prélevés aux trois stations (A, B et C), on a ajusté le pH avec du HCl de façon à ce qu'il soit inférieur à 2. L'analyse des huiles et graisses comporte une étape d'extraction en utilisant le Fréon (trichloro-trifluoroéthane) comme solvant et une étape de détection à l'infrarouge selon la méthode SM-5520-C (APHA, AWWA, WEF. 1992).

Il y a trois extractions successives utilisant 30 mL de solvant qui sont ensuite récupérés après séparation des deux couches. Chaque portion de Fréon passe dans un papier-filtre

contenant environ 10g de sulfate de sodium pour un assèchement complet. Le volume final est ajusté à 100 mL.

La détection se fait dans une cellule spéciale en quartz d'une largeur de 3 cm pour faciliter les lectures de faible concentration. Une courbe d'étalonnage a été effectuée avec différentes concentrations d'une solution contenant 37,5% d'iso-octane, 37,5% d'hexadécane, et 25% de benzène. La lecture du maximum d'absorbance est faite à  $2930\text{ cm}^{-1}$  en soustrayant la valeur du Fréon pur. La courbe d'étalonnage apparaît à l'annexe 2.

## 2.5 Acides gras et acides résiniques

La détermination des acides gras et des acides résiniques est une analyse qui ne fait pas la distinction entre les différents composés et exprime le tout en équivalence d'acide abiétique. L'échantillon d'eau est d'abord acidifié avec 10 mL d'acide sulfurique (50%P/P) puis une extraction est faite avec 3 portions consécutives de 35 mL d'éther de pétrole. L'éther de pétrole récupéré est évaporé sous vide et le résidu gras est mélangé avec trois

portions de 10 mL de chloroforme. Ensuite, une extraction est effectuée en utilisant 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (65%P/P).

Après l'ajout de 2 mL d'anhydride acétique, une couleur ambre se développe proportionnellement à la concentration d'acide organique présente. Le volume final est ajusté à 50 mL avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (65%P/P), puis la détection est effectuée sur spectrophotomètre UV visible à 520 nm.

Une courbe d'étalonnage a été effectuée avec différentes concentrations d'acide abiétique dissous dans le chloroforme et extrait avec de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (65%P/P). Elle apparaît à l'annexe 3.

## 2.6 Azote ammoniacal

L'azote ammoniacal est déterminé par la méthode de Nessler selon la procédure SM-4500-NH<sub>3</sub> C (APHA, AWWA, WEF. 1992). La procédure qui fut retenue est celle qui comprend une distillation. Pendant la distillation de 500 mL d'échantillon d'eau, environ 100 mL de distillat sont recueillis, après condensation, dans un tampon borate. Sur

une aliquote de 25 mL d'échantillon, on ajoute trois gouttes de stabilisateur minéral commercial (qui remplace le sel de Rochelle) et trois gouttes de l'agent dispersant de poly-alcool commercial, qui aide à la formation de la couleur. Ensuite, 1,0 mL de réactif de Nessler est ajouté et une coloration jaune se développe en présence d'azote ammoniacal. La détection se fait sur un spectrophotomètre de marque Spectronic 20D à 425 nm.

Une courbe d'étalonnage a été tracée à partir de solutions préparées avec du chlorure d'ammonium et de l'eau distillée et elle apparaît à l'annexe 4.

## 2.7 Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

Cette analyse a été effectuée par le laboratoire de l'usine selon la méthode 90.04/314-DBO 1.1 du MEF qui est jointe à l'annexe 5. Ce laboratoire est accrédité par le MEF pour effectuer cette analyse (MEF, 1996).

## 2.8 Matières en suspension

Cette analyse à été faite selon le protocole analytique 87.07/114-S.S.1.2 du MEF. On retrouve ce protocole à l'annexe 6.

## 2.9 Contrôle de la qualité

Pour tous les paramètres comme la  $\text{DBO}_5$ , la DCO, les huiles et les graisses, les acides gras et les acides résiniques, le contrôle de la qualité analytique consiste en une analyse d'au moins une solution témoin et d'un blanc pour chaque série d'analyse. Si l'écart entre la concentration théorique du témoin et la valeur trouvée est supérieur à 15%, la série d'analyses est reprise.

## CHAPITRE III

### RÉSULTATS



### 3.1 Temps de rétention : étude avec le traceur

Au tableau 5, on a présenté les concentrations en lithium mesurées au point A. La concentration mesurée représente la concentration analysée après digestion. La concentration initiale représente la concentration dans l'échantillon original, calculé à partir des volumes avant et après digestion. La moyenne de 5 analyses est 0,0041 mg/L et cette valeur, qui représente la valeur résiduelle avant l'injection du traceur, sera utilisée pour corriger les concentrations mesurées aux points B et C.

Tableau 5. Variation de la concentration du lithium au point A en fonction du temps (heure).

Temps (heures)	Volume d'échantillon (mL)	Volume après digestion (mL)	Conc. mesurée (mg/L)	Conc. initiale (mg/L)
0-12	1 000	250	0,016	0,0040
12-36	950	250	0,023	0,0061
36-60	1 000	250	0,016	0,0040
60-84	1 050	250	0,013	0,0031
84-108	1 000	250	0,013	0,0033
		Moyenne	0,016	0,0041

Cette valeur moyenne sera soustraite des valeurs mesurées de façon à évaluer seulement la concentration de lithium ajouté. Les valeurs mesurées variaient entre 0,013 et 0,023 mg/L, avec une moyenne de 0,016 mg/L. Au point B de la lagune, c'est-à-dire à la jonction des deux sections, les concentrations mesurées après digestion sont présentées au tableau 6. La concentration initiale représente celle calculée dans l'échantillon d'eau et la concentration corrigée représente la concentration de l'effluent moins la concentration initiale mesurée à l'entrée de la lagune, c'est-à-dire 0,0041 mg/L.

Tableau 6. Variation de la concentration du traceur au point B en fonction du temps (heure).

Temps (heures)	Volume d'échantillon (mL)	Volume après digestion (mL)	Conc. mesurée (mg/L)	Conc. initiale (mg/L)	Conc. corrigée (mg/L)
0-12	1 000	250	0,016	0,004	0,000
12-36	1 000	250	0,076	0,019	0,015
36-60	920	250	0,079	0,021	0,017
60-84	1 000	250	0,062	0,016	0,012
84-108	1 000	250	0,062	0,016	0,012
108-132	600	250	0,034	0,014	0,010

On remarque que la concentration maximale est mesurée sur l'échantillon prélevé entre 36 et 60 heures après l'ajout du traceur. Le temps où la concentration est la plus haute, pour le premier bassin de la lagune est donc évalué à 48 heures. Les valeurs enregistrées au point C, c'est-à-dire à la sortie de la lagune, sont présentées au tableau 7. Le temps où la concentration la plus haute est observée se situe autour de 96 heures. La quantité totale de chlorure de lithium mesurée et calculée à la sortie et/ou selon les débits est de 36,4 kg après 300 heures.

La figure 3 montre les variations de la concentration du traceur sous forme de courbe. On remarque une lente baisse de la concentration au point C. Ceci laisse supposer la présence de courants préférentiels et de zone morte dans la lagune. Les temps moyens de rétention ne peuvent être calculés de façon précise par le fait que les courbes sont incomplètes. Ces courbes ont donc été prolongées par extrapolation. Même si l'imprécision associée à une extrapolation faite sur ce genre de courbe peut être importante, puisqu'essentiellement basée sur l'allure générale, elle s'avère nécessaire pour le calcul du temps moyen de rétention. Il faut cependant préciser que la portion de la courbe complétée pour le point C est faible



L'allure de la courbe peut aussi être interprétée selon les théories exprimées par Levenspiel (1972). Selon cet auteur, cette courbe correspond à un modèle de déplacement en piston avec dispersion axiale, pour une réaction du premier ordre, pour un réacteur à forte dimension. L'allure de la courbe sera aussi utilisée pour estimer la valeur du coefficient  $d$ . Cette interprétation sera développée à la section 4.1.

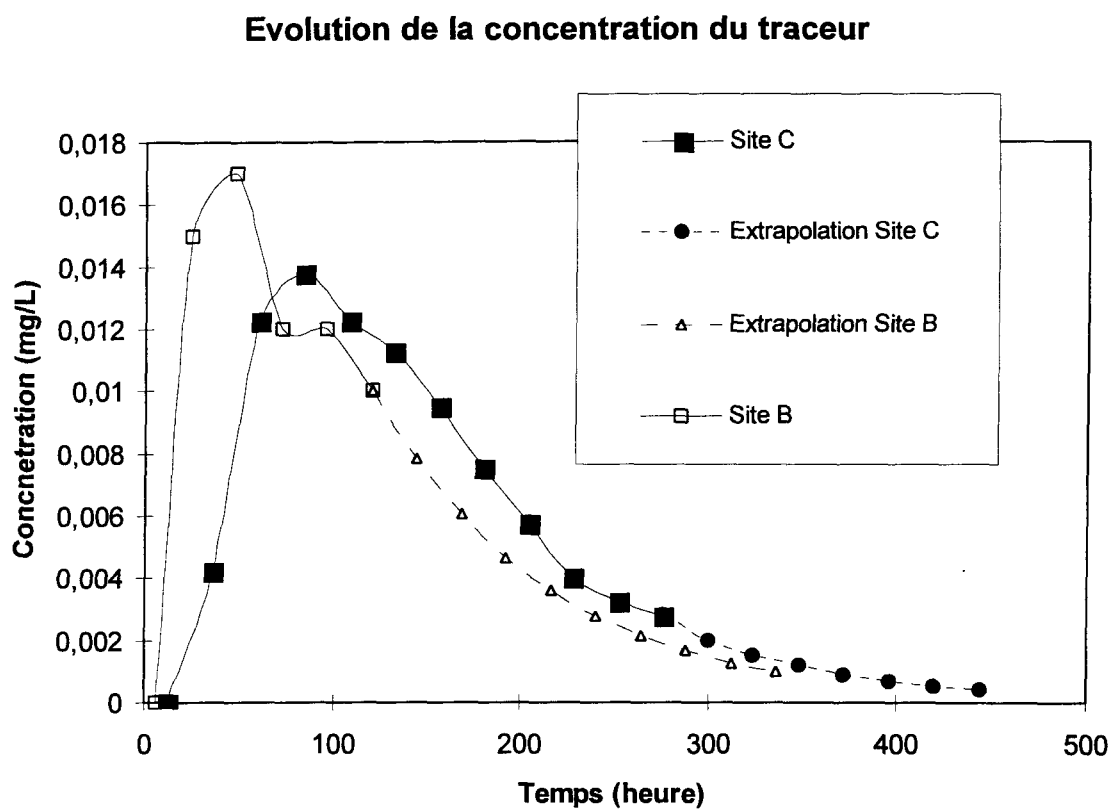


Figure 3 . Variation de la concentration du lithium aux points A, B et C de la lagune aérée en fonction du temps (heure).

### 3.2 DBO<sub>5</sub>, DCO, huiles et graisses totales, acides gras et résiniques

Les concentrations mesurées pour ces paramètres pour les séries #1, #2 et #3 sont rapportées respectivement dans les annexes 7, 8 et 9. Ces concentrations seront utilisées pour les calculs de cinétique. Une visualisation de ces résultats est fournie par les graphiques de la figure 4. L'examen de cette figure nous révèle que :

- 1- les concentrations moyennes pour les huiles et graisses totales à l'entrée et à la sortie de la lagune sont respectivement de 3,5 mg/L et de 2,1 mg/L pour la série #2. La dégradation moyenne est évaluée à 40%.
- 2- la concentration moyenne pour les acides gras et résiniques à l'entrée de la lagune varie entre 51 et 69 µg/L. À la sortie, les concentrations moyennes sont de 17 et 16 µg/L, pour une dégradation variant entre 71 et 89%.
- 3- la concentration moyenne de la DBO<sub>5</sub>, pour chaque série, a varié entre 325 et 452 mg/L à l'entrée et entre 35 et 52 mg/L à la sortie.

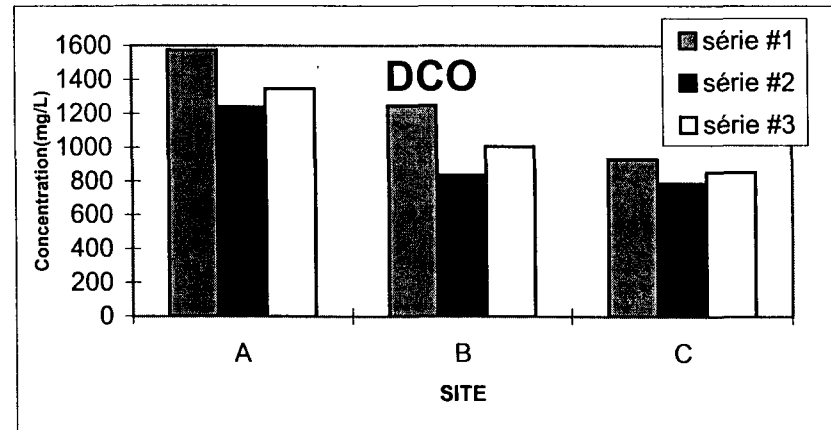
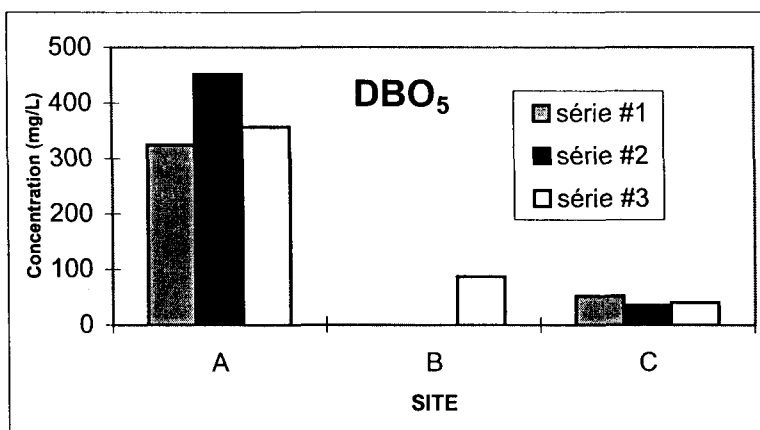
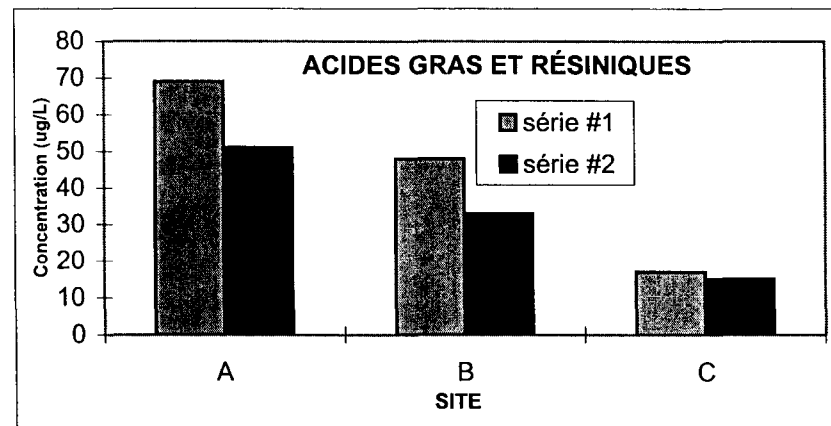
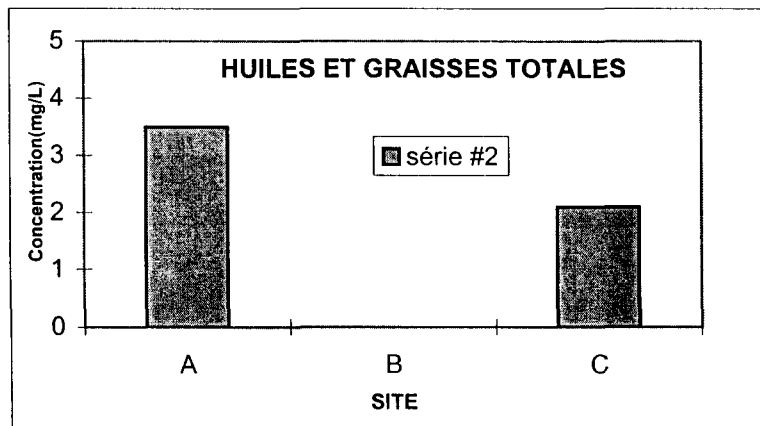


Figure 4 : Illustration graphique des concentrations moyennes des divers paramètres aux trois sites de la lagune pour les trois séries d'échantillonnage.



Pour la série #3, la concentration moyenne mesurée au point B est de 87 mg/L pour une dégradation de 76% se produisant dans la première section de la lagune.

4-les concentrations moyennes pour la DCO à l'entrée de la lagune ont varié entre 1 238 et 1 572 mg/L. À la jonction (point B), ces concentrations ont varié entre 836 et 1 248 mg/l tandis qu'à la sortie (point C), elles variaient entre 787 et 931 mg/L.

### 3.3 Azote ammoniacal

Les concentrations en azote ammoniacal sont mesurées aux points d'échantillonnage B et C pour la série #3 seulement. Ces résultats sont rapportés à l'annexe 9. On remarque que la concentration en azote ammoniacal est 6,5 fois supérieure au point C comparativement au point B. Ceci indique une dégradation anaérobie produisant de l'ammoniaque dans le deuxième bassin. D'ailleurs, l'examen de la  $DBO_5$  nous révèle que l'aération est nettement inférieure, comparativement à celle du premier bassin. En absence d'oxygène libre dans le deuxième bassin, les bactéries utilisent l'oxygène combiné, notamment celui du nitrate,  $NO_3^-$ ,

produisant ainsi de l'azote ammoniacal. Les valeurs moyennes des concentrations d'azote ammoniacal sont illustrées à la figure 5.

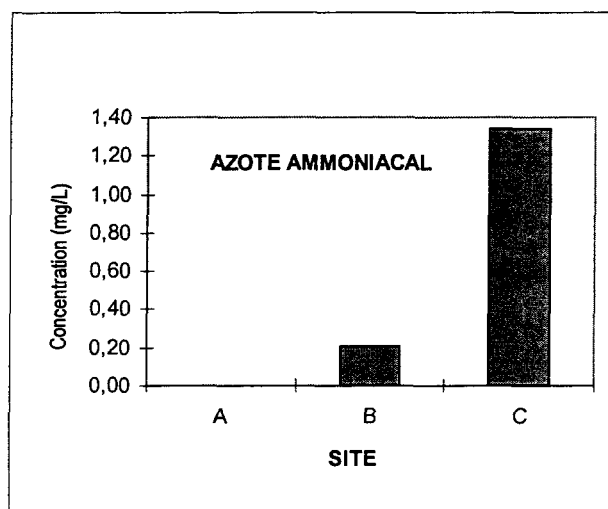
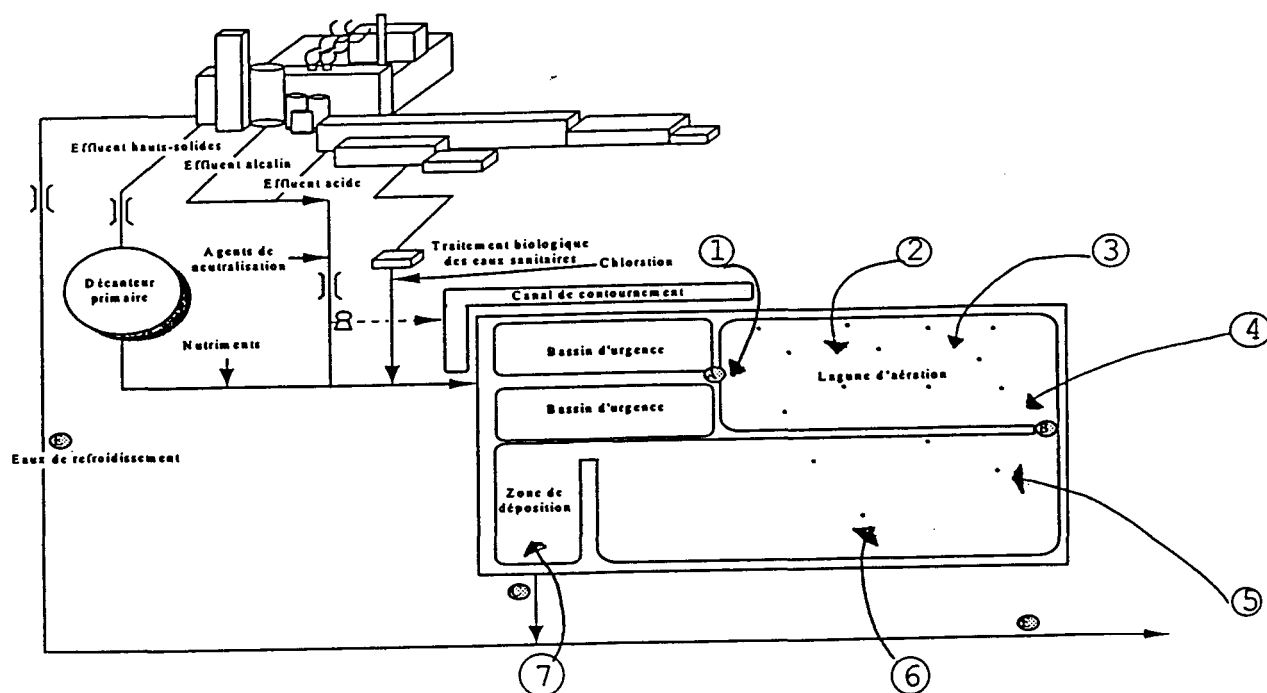


Figure 5. Illustration graphique des concentrations moyenne en azote ammoniacal.

### 3.4 Oxygène dissous

En 1995, l'oxygène dissous a été mesuré à sept (7) endroits de la lagune (figure 6), lors d'une étude interne effectuée par le personnel de l'usine. Les concentrations sont très faibles (0,1 mg/L) à l'exception des endroits #5 et #6 où on a mesuré des valeurs respectives de 1,2 et 2,1 mg/L. Ces deux valeurs ont été mesurées très près d'un aérateur. Ceci indique que l'oxygène rendu disponible par les aérateurs

est rapidement consommé par l'activité des bactéries aérobies.



Point d'échantonnage	Teneur O <sub>2</sub> dissous (mg/L)
1	0,1
2	0,1
3	0,1
4	0,1
5	1,2
6	2,1
7	0,1

Figure 6. Mesures des teneurs en oxygène dissous dans la lagune en 1995.

## CHAPITRE IV

### DISCUSSION

#### 4.1 Étude avec le traceur

Les temps de séjour moyen sont calculés à partir des données des tableaux 6 et 7. Ces temps sont identifiés à la figure 3. Ceux-ci seront utilisés pour les calculs cinétiques ultérieurs. Les valeurs théoriques du temps de rétention sont calculées à partir des caractéristiques physiques du système présentées au tableau 2 et en tenant compte d'un débit moyen de 67 000 m<sup>3</sup> par jour. Ces résultats sont présentés au tableau 8.

Tableau 8. Temps de rétention théorique et réel.

Section	Temps de rétention		%théorie
	moyen (h)	théorique (h)	
AB	115	90	127
BC	35	90	39
AC	150	180	83

Deux facteurs peuvent expliquer la différence notable entre les temps réels de rétention et les valeurs théoriques. Premièrement, il est plus que probable qu'avec le temps, une certaine quantité de boue s'est accumulée au fond de la lagune et ainsi, le volume total disponible soit en réalité inférieur au volume original. Deuxièmement, il est tout aussi probable qu'il existe des courants préférentiels

faisant des sortes de courts-circuits réels. La réalité est sans doute la somme de ces deux hypothèses. L'observation plus approfondie de la courbe de dilution du traceur de la figure 3 démontre que le caractère d'un écoulement en piston est très plausible. Ceci est visible par le temps nécessaire avant de mesurer le lithium suivi d'une longue traînée. L'écoulement serait donc plus rapide au centre de la lagune comparativement aux vitesses d'écoulement qui seraient mesurées plus près des bords. Le modèle de l'écoulement en piston avec dispersion axiale est donc appuyé par ces observations. Fogler (1992) confirme l'interprétation de ces observations en précisant qu'un temps de séjour moyen inférieur à la valeur théorique correspond à des courants préférentiels tandis qu'une traînée dans la concentration du traceur correspond à des sections mortes du système. Une courbe de concentration d'un traceur est obtenue par d'autres auteurs (Dorego et Leduc, 1996) pour un système semblable et cette courbe est très semblable à celle obtenue dans cette étude.

Les temps moyens de rétention seront donc utilisés pour les calculs subséquents de cinétique. Ces temps moyens correspondent aux temps où séjourneraient les substances biodégradables avant de quitter les bassins du traitement

secondaire. En d'autres termes, les substances produisant la  $\text{DBO}_5$  à la sortie de la lagune ont séjourné en moyenne, une période de temps correspondant au temps moyen de rétention.

Les courbes peuvent aussi être utilisées pour estimer la valeur de  $d$ , qui est définie comme étant le rapport  $D/uL$ , tel que défini à l'équation 5. Les courbes théoriques de type C sont fournies à l'annexe 10. Le même annexe illustre l'évolution des concentrations du traceur au point B et C. Un exemple de calcul est fourni au même annexe pour déterminer les valeurs de  $d$ . Ces valeurs sont calculées à 0.2 pour la section AC et à 0.3 pour la section AB.

#### 4.2 Impact du surdosage de l'azote : approche statistique

Comme déjà mentionné précédemment, un des objectifs de cette étude était d'observer l'impact du surdosage de l'azote sur la capacité de la lagune à dégrader les substances produisant une  $\text{DBO}_5$  et la DCO. Les données dont nous disposons permettent une approche statistique avec cependant une restriction sur le nombre de données disponibles qui est faible pour certains sites. Il est donc possible d'utiliser la méthode de comparaison de deux moyennes lorsqu'au moins un

échantillon est petit. La table de Student est l'outil utilisé. Ainsi, l'approche choisie consiste à comparer d'abord les concentrations moyennes à l'entrée de la lagune pour les trois séries d'échantillonnage. Les concentrations en DCO ont été choisies parce que c'est avec ce paramètre que nous disposons le plus de données. Un exemple de calcul est fourni à l'annexe 11. Il en ressort qu'il n'y a pas de différence significative entre les trois séries pour les concentrations à l'entrée avec une certitude de 95%. Cette conclusion statistique n'est valable que pour la DCO.

Dans un deuxième temps, les concentrations à la sortie ont été comparées toujours par l'approche statistique de comparaison de moyenne. Il en ressort encore qu'il n'existe pas de différence significative, entre les moyennes. Il n'y a donc pas d'impact significatif, suite au surdosage d'azote sur la dégradation de la DCO.

Cependant, il faut considérer que la dégradation de la  $\text{DBO}_5$  ne suit pas nécessairement la même conclusion puisque la forte concentration en DCO peut masquer l'effet du surdosage en azote sur la  $\text{DBO}_5$ . Pour cette dernière, il est considéré que le nombre de données est insuffisant pour effectuer une comparaison statistique valable.



#### 4.3 Calcul cinétique : modèle à mélange parfait

La biodégradation des substances provoquant une  $\text{DBO}_5$  répond à une cinétique de pseudo-ordre 1 comme déjà discuté dans la section 2 (Metcalf et Eddy, 1982). Le modèle à mélange parfait est représenté par l'équation 4.

De plus, si la concentration en biomasse est considérée constante, alors on peut développer la constante de vitesse selon l'équation 6 (Lavallée, 1993).

$$XK'\theta = \frac{C_o - C_t}{C_t} \quad (6)$$

où:  $K'$  = constante de vitesse ( $\text{jour}^{-1}(\text{mg/L})^{-1}$ )

$X$  = concentration de la biomasse ( $\text{mg/L}$ )

L'intérêt d'exprimer la constante de vitesse sous cette forme est de pouvoir comparer les résultats avec ceux d'autres auteurs, notamment les valeurs de  $K'$  obtenues sur des systèmes à boues activées où les concentrations en biomasse sont beaucoup plus élevées.

Le tableau 9 rapporte toutes les valeurs calculées avec l'équation décrivant le modèle avec mélange parfait. Pour les valeurs de  $K$  obtenues pour la  $DBO_5$ , on note qu'elles se situent entre 0,84 et 1,91  $\text{jour}^{-1}$  pour la lagune totale. Rappelons que l'approche statistique a démontré précédemment que ces différences n'étaient pas des différences significatives compte tenu des variations entre les mesures. On remarque aussi que, contrairement aux autres paramètres, les valeurs de  $K$  pour les acides gras et résiniques sont plus élevées dans la section BC que dans la section AB. La valeur de la concentration de la biomasse a été mesurée à 90 mg/L au point B durant la première série et elle est considérée constante. Un exemple de calcul est présenté à l'annexe 12. Nous obtenons ainsi des constantes de vitesse de dégradation pour la  $DBO_5$ , la DCO, les acides gras et résiniques, les huiles et les graisses totales ainsi que pour la DCO biodégradable. Cette dernière est calculée en retranchant de la DCO mesurée, la valeur de la DCO non-biodégradable, laquelle est définie comme étant la valeur de la DCO finale moins la valeur de la  $DBO_5$  finale. La valeur de la DCO biodégradable est donc une approximation utile pour valider l'ordre de grandeur des constantes de vitesse de dégradation de la  $DBO_5$ .

Tableau 9. Valeurs calculées des constantes de vitesse selon le modèle à mélange parfait.

a) calcul de  $k$  exprimée en  $d^{-1}$

PARAMÈTRES	Série #1			Série #2			Série #3		
	sections			sections			sections		
	AB	BC	AC	AB	BC	AC	AB	BC	AC
DBO <sub>5</sub>			0.84			1.91	0.16	0.81	1.27
DCO	0.04	0.23	0.11	0.07	0.04	0.09	0.05	0.12	0.09
Acides G/R	0.06	1.26	0.49	0.07	0.83	0.38			
Huiles et graisses tot.						0.11			
DCO-DBO <sub>5</sub>	0.10	4.20	1.97	0.17	0.97	2.06	0.13	2.62	1.98

b) calcul de  $k$  exprimée en  $(d-mg/L)^{-1}$

PARAMÈTRES	Série #1			Série #2			Série #3		
	sections			sections			sections		
	AB	BC	AC	AB	BC	AC	AB	BC	AC
DBO <sub>5</sub>			0.0093			0.021	0.002	0.0090	0.014
DCO	0.0005	0.0026	0.0012	0.0008	0.0005	0.0010	0.0006	0.0014	0.0010
Acides G/R	0.0007	0.0140	0.0054	0.0008	0.0092	0.0043			
Huiles et graisses tot.						0.0012			
DCO-DBO <sub>5</sub>	0.0011	0.0467	0.0219	0.0019	0.0107	0.0229	0.0015	0.0291	0.0220

#### 4.4 Calcul cinétique : modèle de l'écoulement en piston

L'équation 2, qui a été présentée dans l'introduction, décrit le modèle avec écoulement en piston. Le tableau 10 donne les valeurs des constantes de vitesse calculées selon ce modèle. L'utilisation de ce modèle conduit à des valeurs de constantes de vitesse inférieures à celles trouvées avec

le modèle du mélange parfait. Ceci signifie que pour les mêmes concentrations à l'entrée et à la sortie, un système qui répondrait à un modèle de déplacement en piston serait plus efficace en ce qui regarde le temps nécessaire pour dégrader la même quantité de matière organique produisant une  $\text{DBO}_5$ . On retrouve aussi comme précédemment des valeurs pour  $K$  et  $K'$  exprimées respectivement en  $\text{d}^{-1}$  et en  $(\text{d} \cdot \text{mg/L})^{-1}$ .

Tableau 10 : Valeurs calculées de constantes de vitesse selon le modèle avec déplacement en piston.

a) calcul de  $k$  exprimée en  $\text{d}^{-1}$

PARAMÈTRES	Série #1			Série #2			Série #3		
	sections			sections			sections		
	AB	BC	AC	AB	BC	AC	AB	BC	AC
$\text{DBO}_5$			0.29			0.41			0.35
DCO	0.05	0.20	0.08	0.08	0.04	0.07	0.06	0.11	0.07
Acides G/R	0.08	0.72	0.22	0.09	0.54	0.20			
Huiles et graisses tot.						0.08			
DCO- $\text{DBO}_5$	0.13	1.35	0.41	0.37	0.60	0.42	0.21	1.08	0.41

b) calcul de  $k$  exprimée en  $(\text{d} \cdot \text{mg/L})^{-1}$

PARAMÈTRES	Série #1			Série #2			Série #3		
	sections			sections			sections		
	AB	BC	AC	AB	BC	AC	AB	BC	AC
$\text{DBO}_5$			0.0033			0.005	0.000	0.0000	0.004
DCO	0.0005	0.0022	0.0009	0.0009	0.0005	0.0008	0.0007	0.0013	0.0008
Acides G/R	0.0008	0.0080	0.0025	0.0010	0.0060	0.0022			
Huiles et graisses tot.						0.0009			
DCO- $\text{DBO}_5$	0.0015	0.0150	0.0046	0.0041	0.0067	0.0047	0.0024	0.0120	0.0046

#### 4.5 Calcul cinétique : approche de Wehner et Wilhelm (1958)

Cette approche cinétique est décrite par l'équation 5 du chapitre I. Dans cette équation, il y a deux inconnus : le coefficient de dispersion axiale (D) exprimé en  $\text{m}^2/\text{d}$  et la constante de vitesse (K) exprimée en  $\text{d}^{-1}$ . La valeur de D est la même pour les trois séries d'échantillonnage puisque le système étudié, soit la lagune aérée, reste le même. Cette valeur de D est calculée avec la valeur de  $\alpha$  (équation 5) et cette dernière est obtenue par le calcul de l'annexe 10. Comme mentionné précédemment, cette valeur est estimée à 0,2 selon les équations présentées à l'annexe 10. Pour calculer les valeurs de K, nous avons procédé par essais et erreurs en faisant varier la valeur de K et en retenant celle avec laquelle nous obtenons une valeur du rapport des concentrations finales sur initiales qui se rapproche le plus de la valeur obtenue expérimentalement. Un exemple de calcul est fourni à l'annexe 12. Le tableau 11 rapporte les valeurs calculées selon ce modèle, pour les constantes de vitesse.

Les valeurs calculées du coefficient de dispersion,  $D$ , sont de 1 900 et 1 000  $\text{m}^2/\text{d}$  respectivement pour les sections AB et AC.

Tableau 11. Valeurs des constantes de vitesse selon Wehner et Wilhelm exprimées en  $\text{d}^{-1}$

PARAMÈTRES	Série #1			Série #2			Série #3		
	sections			sections			sections		
	AB	BC	AC	AB	BC	AC	AB	BC	AC
$\text{DBO}_5$	-	-	0,38	-	-	0,6	,38	-	0,48
DCO	0,053	-	0,094	0,094	-	0,077	0,065	-	0,077
Acides G/R	0,08	-	0,28	0,10	-	0,23	-	-	-
Huiles et graisses tot.	-	-	-	-	-	0,096	-	-	-
DCO- $\text{DBO}_5$	0,15	-	0,6	0,7	-	0,6	0,32	-	0,6

Le tableau 12 propose une comparaison pour les valeurs des constantes de vitesse pour la  $\text{DBO}_5$  incluant les valeurs trouvées par d'autres auteurs.

Tableau 12. Valeurs des constantes de vitesse ( $d^{-1}$ ) pour la  $DBO_5$  (section AC) comparativement à d'autres auteurs.

	Modèle			Autres études		
	Mélange	Piston	Wehner et Wilhelm	Barkley et Sackellares (1987)		Lavallée et Lo (1996)
				(5 jours)	(7 jours)	
Série #1	0,84	0,29	0,38			
Série #2	1,91	0,41	0,6			
Série #3	1,27	0,35	0,48	0,98	0,67	5,73

Pour l'étude de Lavallée et Lo (1996), la valeur de  $K'$  est de  $0,03 \text{ (d} \cdot \text{(mg/L))}^{-1}$  comparativement à  $0,017 \text{ (d} \cdot \text{(mg/L))}^{-1}$  comme valeur moyenne selon le modèle de Wehner et Wilhelm.

Le système étudié en laboratoire par Lavallée et Lo (1996) était un modèle avec mélange parfait avec recirculation de boue pour simuler un système à boues activées.

L'observation de ces résultats démontre que le système étudié se situe nettement entre les deux modèles limites. Par exemples pour la  $DBO_5$ , les valeurs obtenues pour le modèle à mélange parfait, le modèle piston et le modèle avec dispersion axial sont respectivement de 0,84, 0,29 et 0,38  $d^{-1}$  pour la série #1.

Une vérification des calculs peut être facilitée par les courbes déjà discutées et rapportées à la figure 2. Les valeurs de  $K$  et du % de la  $\text{DBO}_5$  non dégradée sont calculées et rapportées au tableau 13. À partir des courbes, les valeurs du facteur de dispersion ( $\alpha$ ) sont trouvées. Les valeurs de  $\alpha$  sont toutes égales à 0,20. Cet exercice ne représente qu'une façon additionnelle de vérifier les calculs.

Tableau 13 : Évaluation graphique des facteurs de dispersion.

$\text{DBO}_5$	Section	$K$ ( $d^{-1}$ )	$\theta$ ( $d$ )	$K \times \theta$	% $\text{DBO}_5$ final	$\alpha$ (facteur de disp.)
Série #1	AC	0,38	6,25	2,37	16	0,20
Série #2	AC	0,6	6,25	3,75	7	0,20
Série #3	AC	0,48	6,25	3,0	12	0,20

De plus, la figure 7 illustre la relation entre la constante de vitesse de dégradation de la  $\text{DBO}_5$  en fonction du dosage de l'urée de chacune des séries expérimentales.



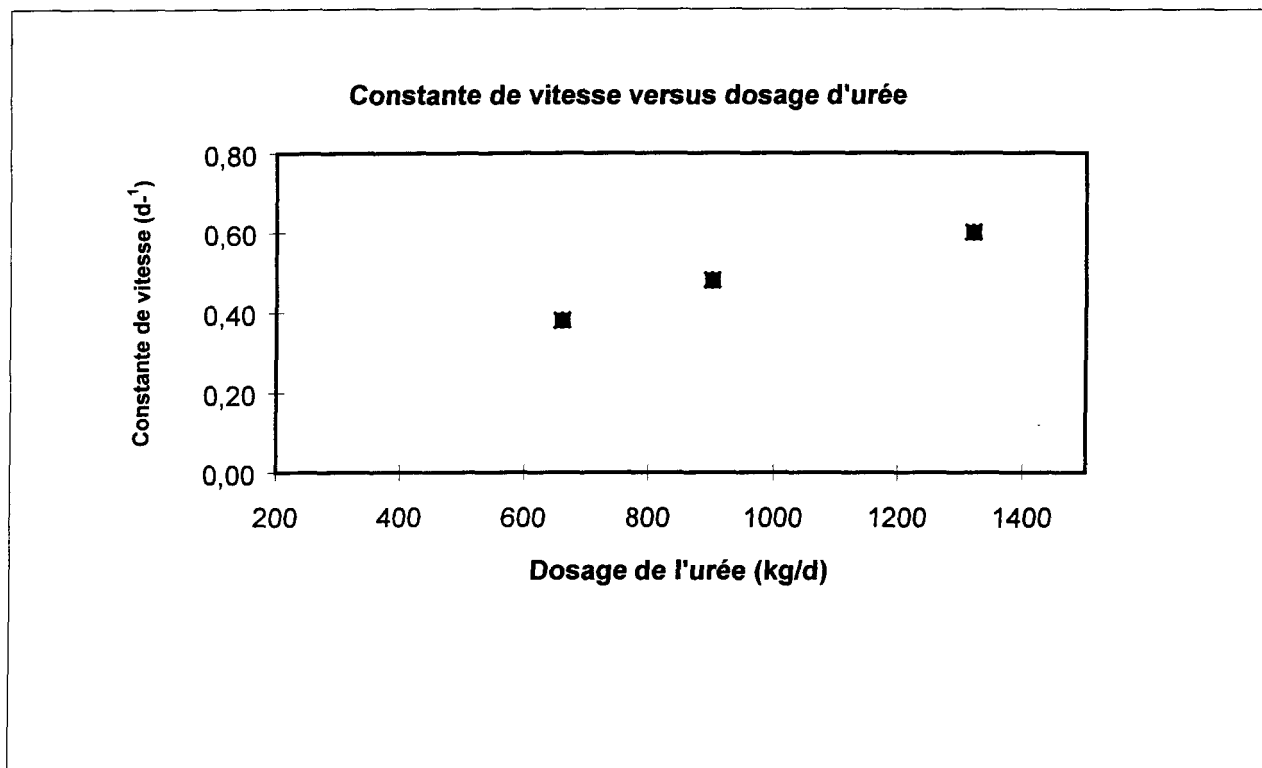


Figure 7. Courbe de la valeur de la constante de vitesse de la biodégradation de la  $\text{DBO}_5$  en fonction du dosage d'urée.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les principales conclusions qui résultent de cette étude sont les suivantes :

1. L'analyse de la courbe de l'évolution des concentrations en lithium indique clairement un écoulement en piston avec dispersion axiale importante. Les courbes de type C sont utilisés pour évaluer la valeur de  $\alpha$  . Un temps moyen de rétention représentant 83% du temps théorique, démontre des pertes de volume utile, soit par accumulation de boue et/ou soit par la présence de courants préférentiels.
2. Les constantes de vitesse trouvées pour la  $\text{DBO}_5$  se situent très près des valeurs trouvées par d'autres auteurs. Une valeur obtenue à partir d'une étude en laboratoire dans des conditions idéales est nettement supérieure.

Bien qu'il existe en littérature des valeurs comparables de constantes de vitesse pour la  $\text{DBO}_5$ , ceci n'est pas le cas pour la DCO, pour les huiles et graisses totales ainsi que pour les acides gras et résiniques.

3. Le dosage en azote semble exercer un impact positif sur la constante de vitesse de dégradation de la  $\text{DBO}_5$ . Cet impact est illustré à figure 7 de la section précédente.

## RÉFÉRENCES

APHA, AWWA, WEF. 1992. Standard Method for the examination of water and wastewater, 18<sup>ième</sup> Édition. American Public Health Association, Washigton.

Barkley, W.A., Sackellares, P.E. 1987. Evaluation of temperature effects in aerated lagoons using Dylamo simulation model. Tappi Proceeding, Environmental Conference., 353-362.

Chernysh, A., Liss, S.T. et Allen, D.G. 1992. A batch study of the aerobic and anaerobic removal of chlorinated organic compounds in an aerated lagoon. Water Poll. Res. J. Canada., 27(3) : 621-638.

Dorego, N.C., Leduc, R. 1996. Characterization of hydraulic flow patterns in facultative aerated lagoons. Water sciences technology. 34(11) : 99-106

Environnement Canada, Ministère de l'environnement du Québec. 1978. Étude de la qualité de l'effluent de l'usine de pâte kraft de Donohue St-Félicien Inc. 63 pages.

Fogler, H.S., 1992. Elements of chemical reaction engineering , Second Edition. Prentice Hall., Chapitre 6.

Graves, J.W., Joyce, T.W. et Jameel, H. 1993. Effect of chlorine dioxide substitution, oxygen delignification, and biological treatment on bleach-plant effluent. Tappi Journal., 76(7) : 153-158.

Gray, N.C.C., Moubayed, N.N., Cline, P.R. et Smith, S.A. 1990. Evaluation of a kraft mill effluent treatment system. CIL Research Center. 36 pages.

Lavallée, H.C. 1993. Etude du système de traitement secondaire de l'usine de pâte Kraft de Donohue St-Félicien. 43 pages.

Lavallée, H.C. et Lo, S.N. 1996. Traitement secondaire des effluents de type kraft ; essai-pilote pour la détermination des coefficients biocinétiques, UQTR, 36 pages

Levenspiel, O., 1972. Chemical reaction engineering, second edition. John Wiley and Sons. 578 pages. Chapitre 5, 6 et 7

Metcalf and Eddy inc. 1982. Wastewater engineering : treatment/disposal/reuse, 2eme édition. McGraw-Hill Book company. 920 p.

Ministère de l'environnement du Québec, Environnement Canada 1979. Rapport d'échantillonnage des eaux usées industrielles ; Donohue St-Félicien Inc. 33 pages.

Ministère de l'environnement du Québec, Environnement Canada 1988. Rapport sur l'échantillonnage des effluents de l'usine de pâtes et papiers Donohue St-Félicien Inc. 32 pages.

Ministère de l'environnement du Québec, 1993. Règlements sur les fabriques de pâtes et papiers. Q-2, r.12 et Q-2, r.12.1. 48 pages

Ministère de l'environnement et de la Faune du Québec, 1996.  
Liste officielle des laboratoires accrédités. 7 pages

Nguyen, P,. 1990a. Étude du système des effluents de Donohue  
à St-Félicien. Sandwell Inc 54 pages

Nguyen, P, 1990b. Étude du traitement des effluents de  
l'usine de pâte kraft de Donohue St-Félicien. 65 pages

Reynolds T.B. 1982. Unit operations and process in  
environmental engineering. Wadsworth Inc. Belmont,  
California, 576 pages

Rochelle, A.B. 1984. Characterization study of two aerated  
lagoons. Tappi environmental conference, Denver. 1 : 149-  
155.

Sinclair, F.S., 1990. La lutte contre la pollution découlant  
de la fabrication de pâtes et papiers au Canada ; perspective  
fédérale. Conservation et protection, Environnement Canada.  
392 pages

Smith, O.D., Shelby, S.E., Stein, R.M. et Wckenfelder, W.W.  
1982. Upgrading an aerated lagoon wastewater treatment  
system. Tappi Proceeding, Environmental Conference. 1 :  
243-256.



Stuthridge, T.R., Campin, D.N., Langdon, A.G., Mackie, K.L., MacFarlane, A.G. et Wilkins, A.L. 1991. Treatability of bleached kraft pulp mill wastewaters in a New-Zeland aerated lagoon treat. sys. Wat. Sci. Tech. 24(3/4) : 309-317.

Van Horn, W.M., Anderson. J.B. et Katz, M. 1949. Toxicity identification in Pulp and Paper effluent. Trans. American fish society. 79:55.

Walden, C.C. et Howard T.E. 1977. Toxicity of pulp and paper mill effluents. Tappi 60(1) : 122-125.

## ANNEXE 1

### TABLEAU DES CONCENTRATIONS DE LA DCO



## DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE (DCO)

DATE: 95/11/29	RÉVISION: 3	PAGE: 9 de 9	SECTION: LCE-603
-------------------	----------------	-----------------	---------------------

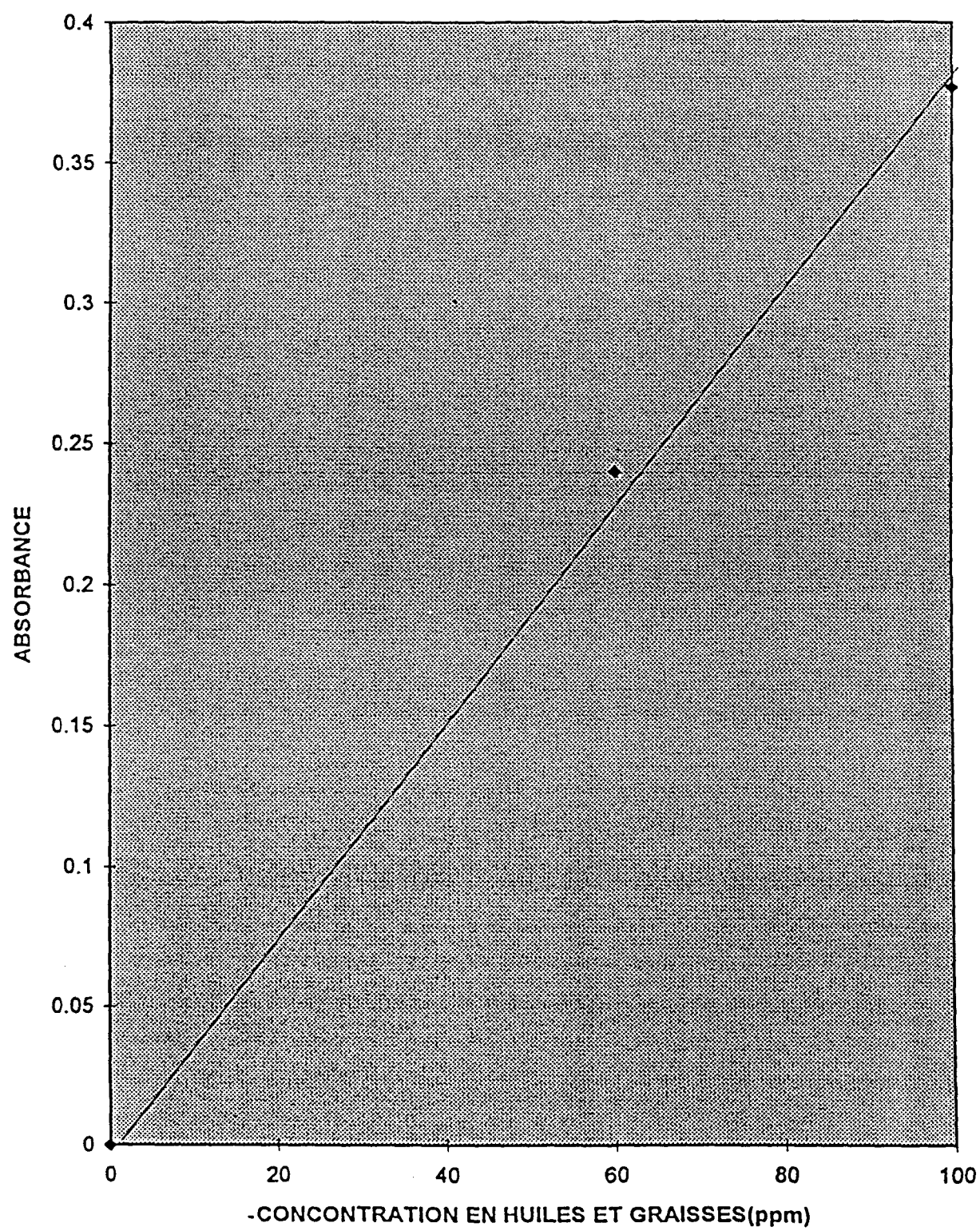
TABLEAU #2  
ANALYSE DE DCO (0 - 1500 mg/L)  
( $\lambda = 620 \text{ nm}$ )

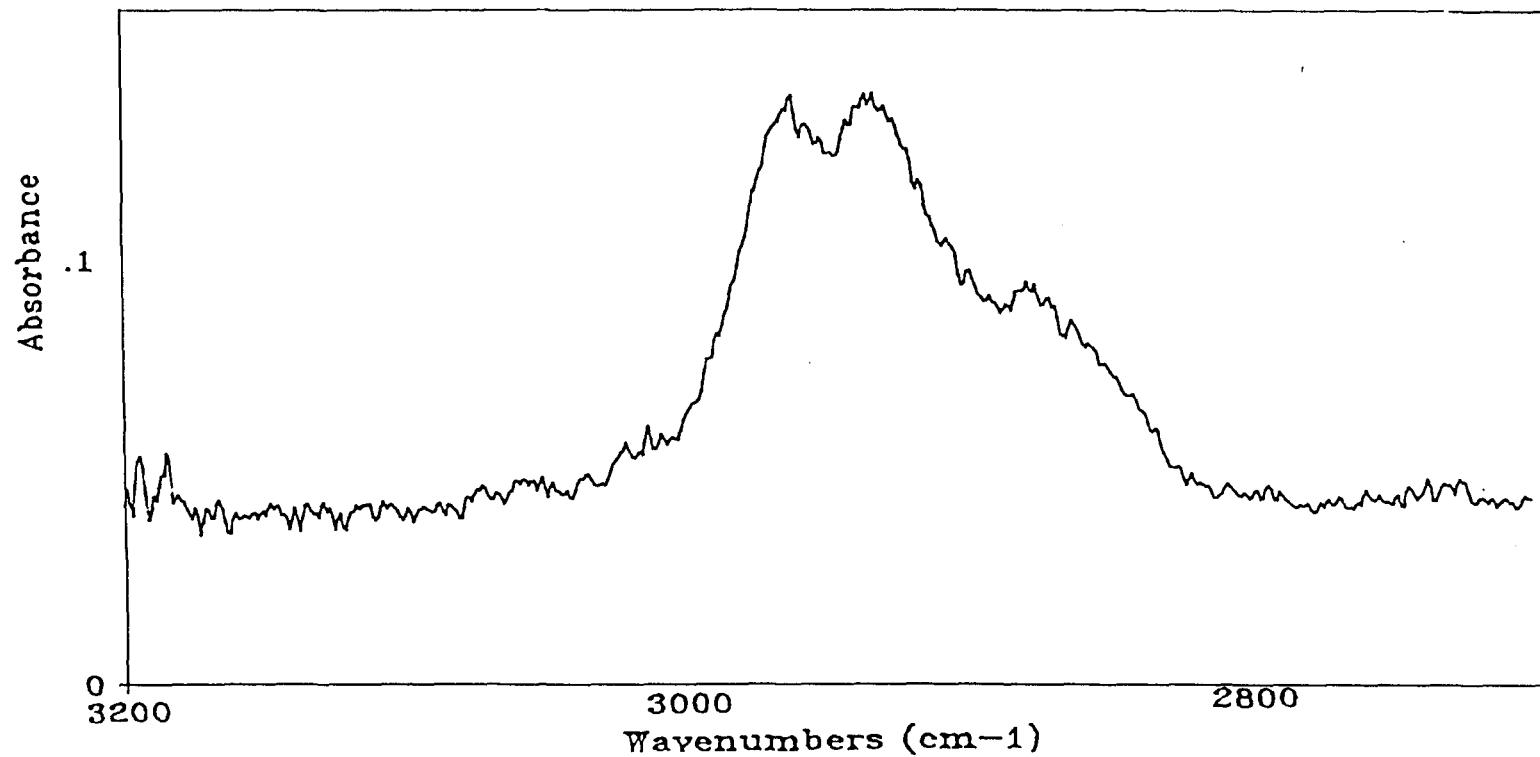
% Transm.	conc. mg/l	% Transm.	conc. mg/l	% Transm.	conc. mg/l
100	0	74	296	48	721
99	10	73	309	47	742
98	20	72	323	46	763
97	30	71	336	45	784
96	40	70	350	44	806
95	50	69	364	43	829
94	61	68	379	42	852
93	71	67	393	41	876
92	82	66	408	40	900
91	93	65	423	39	925
90	103	64	438	38	950
89	114	63	454	37	977
88	126	62	470	36	1003
87	137	61	485	35	1031
86	148	60	502	34	1060
85	160	59	518	33	1089
84	171	58	535	32	1119
83	183	57	552	31	1150
82	195	56	569	30	1183
81	207	55	587	29	1216
80	219	54	605	28	1250
79	232	53	624	27	1286
78	244	52	642	26	1323
77	257	51	661	25	1362
76	270	50	681	24	1402
75	283	49	701	23	1443

## ANNEXE 2

COURBE D'ÉTALONNAGE DES HUILES ET GRAISSES  
TOTALES ET EXEMPLE DE SPECTRE IR

## COURBE D'ÉTALONNAGE DES HUILES ET GRAISSES





ENTREE  
21 fev

Res= 2cm-1

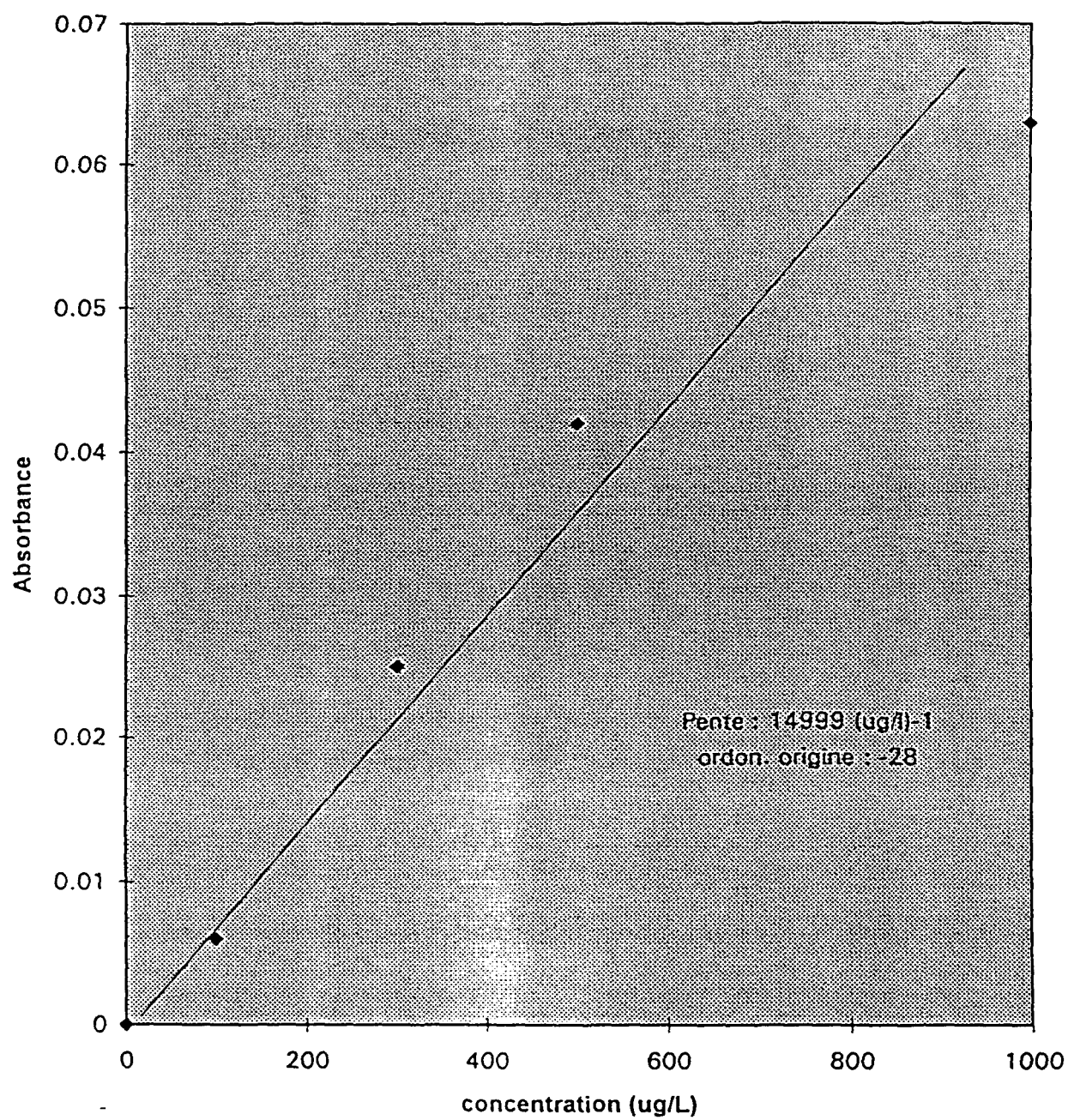
02/20/96

Gain=008

## ANNEXE 3

### COURBE D'ÉTALONNAGE DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

## COURBE D'ÉTALONNAGE DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

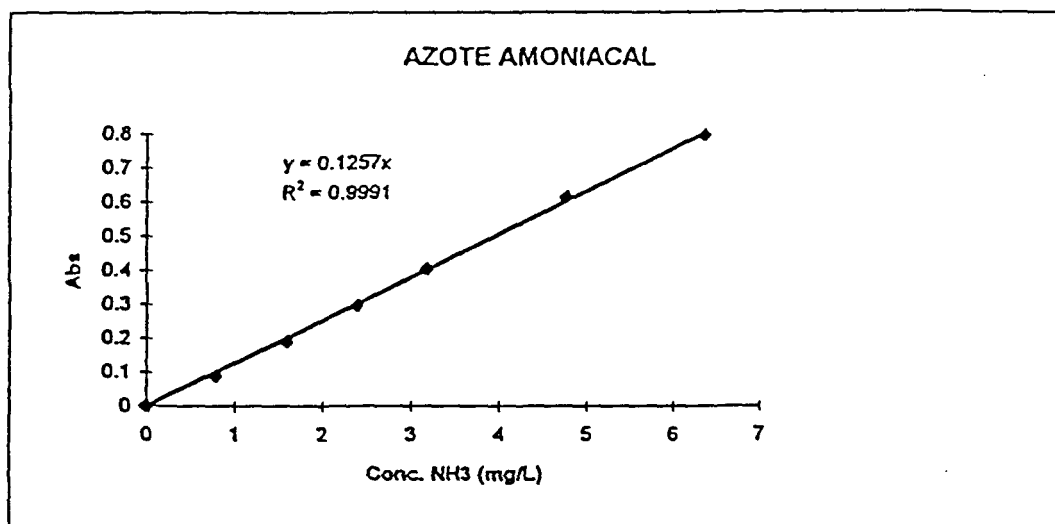




## ANNEXE 4

COURBE D'ÉTALONNAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL

conc. NH3 (mg/L)	Abs	%T
0	0	100
0.795	0.088	81.6
1.59	0.191	64.4
2.39	0.296	50.4
3.18	0.402	39.8
4.77	0.612	24.2
6.36	0.794	16



## ANNEXE 5

PROTOCOLE ANALYTIQUE POUR LA MESURE DE LA  $\text{DBO}_5$

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT  
GOUVERNEMENT DU QUÉBEC

PÂTES ET PAPIERS - DÉTERMINATION DE LA DEMANDE BIOCHIMIQUE  
EN OXYGÈNE  
MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE

MENVIQ. 90.04/314 - DBO 1.1

## INTRODUCTION

La demande biochimique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique (végétale, animale, etc.), de même que la matière inorganique (sulfures, sels ferreux, etc.) dans un échantillon aqueux. C'est un paramètre très utilisé dans le contrôle de la pollution organique provenant des effluents industriels et urbains ainsi que des rejets des usines de pâtes et papiers.

La détermination de ce paramètre nous renseigne sur la tendance qu'a l'eau d'un cours d'eau à se maintenir dans des conditions d'aération suffisantes, malgré les charges qu'il reçoit. En d'autres termes, la DBO nous permet de connaître si le cours d'eau, grâce à son pouvoir d'autoépuration, réussit à détruire les matières fermentescibles sans se laisser gagner par la phase putride.

Selon le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, l'exploitant ne doit pas rejeter dans le réseau hydrographique de surface ou dans un réseau d'égout pluvial, des eaux de lixiviation dont la demande biochimique en oxygène après 5 jours ( $DBO_5$ ) est supérieure à 40 mg/L  $O_2$ .

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de la demande biochimique en oxygène dans les effluents de pâtes et papiers.

Le domaine d'application de cette méthode n'a pas de limite supérieure et sa limite inférieure est de 2 mg/L  $O_2$ .

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

La méthode consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable à l'aide de bactéries acclimatées pendant une période de 5 jours d'incubation à une température de 20°C.

Afin d'équilibrer la quantité de matières oxydables et d'oxygène disponible, un volume approprié d'échantillon est placé dans une bouteille en verre de 300 mL en présence de bactéries et de substances nutritives. La concentration de

l'oxygène dissous est mesurée par électrométrie au début et à la fin de la période d'incubation. La quantité d'oxygène consommée est proportionnelle à la concentration de matières oxydables.

### 3. FIABILITÉ

Pour la définition des termes suivants, voir la section vocabulaire.

#### 3.1 INTERFÉRENCES

La présence d'une grande quantité de certains métaux (chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc) ou de bactéricides (phénols, formaldéhyde, chlore, cyanures) conduisent à une sous-estimation de la  $\text{DBO}_5$ .

#### 3.2 LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 2 mg/L  $\text{O}_2$ .

#### 3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Aucune donnée statistique n'est disponible.

#### 3.5 FIDÉLITÉ

##### 3.5.1 Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ( $N_1 = 10$ ) a été de  $\pm 2$  mg/L  $\text{O}_2$  à une concentration de 26 mg/L  $\text{O}_2$  et de  $\pm 688$  mg/L  $\text{O}_2$  à une concentration de 3760 mg/L  $\text{O}_2$ .

##### 3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ( $N_1 = 38$ ) a été de  $\pm 6$  mg/L à une concentration de 40 mg/L  $\text{O}_2$  et de  $\pm 30$  mg/L  $\text{O}_2$  à une concentration de 201 mg/L  $\text{O}_2$ .

##### 3.5.2 Reproductibilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

### 3.6 JUSTESSE

Aucune donnée statistique n'est disponible.

## 4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un volume d'un litre d'échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Conserver l'échantillon à environ  $-10^{\circ}\text{C}$ . Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

## 5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1 - Un incubateur de marque Precision Scientific, modèle 815, pourvu d'un régulateur thermostatique réglé à une température de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .
- 5.2 - Bouteilles à D.B.O. d'une capacité de 300 mL, munies d'un bouchon à joint rodé.
- 5.3 - Un électromètre à oxygène de marque Fisher Accumet, modèle 425.
- 5.3.1 - Une électrode à oxygène de marque Orion, modèle # 97-08-00.
- 5.4 - Plaque magnétique agitatrice.

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions-étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

- 6.1 - Acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- 6.2 - Chlorure d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 6.3 - Chlorure de calcium anhydre,  $\text{CaCl}_2$ .
- 6.4 - Chlorure ferrique,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- 6.5 - Hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$ .
- 6.6 - Phosphate de potassium monobasique,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .
- 6.7 - Phosphate de potassium dibasique,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .
- 6.8 - Phosphate de sodium dibasique,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ .
- 6.9 - Sulfate de magnésium,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- 6.10 - Thiosulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- 6.11 - Acide glutamique.
- 6.12 - Glucose.
- 6.13 - Semence bactérienne pour demande biochimique en oxygène (Cole-Palmer Instrument Company).



6.14 - Solution tampon de phosphate.

Dissoudre 8,5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21,75 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33,4 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  et 1,7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans environ 800 mL d'eau et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

Le pH de ce tampon doit se situer à 7,2. Refaire cette solution si le pH n'est pas de 7,2.

6.15 - Solution d'acide sulfurique 1,0 N.

Diluer 28 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans environ 800 mL d'eau, laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

6.16 - Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 N.

Dissoudre 40 g de NaOH dans environ 800 mL d'eau, laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

6.17 - Solution de thiosulfate de sodium 5% (P/V).

Dissoudre 50 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans environ 800 mL d'eau et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

6.18 - Eau de dilution.

Dans un contenant de plastique de <sup>4</sup>20 litres, introduire à l'aide de pipettes, 420 mL des solutions suivantes: [solution tampon de phosphate], [solution de sulfate de magnésium], [solution de chlorure de calcium] et la solution de chlorure ferrique dans environ 15 litres d'eau et compléter à 20 litres avec de l'eau.

Saturer cette eau en oxygène en y faisant barboter de l'air à grand débit pendant une période minimale de 2 heures.

6.19 - Semence bactérienne. ✓

Dans un erlenmeyer de 1000 mL, ajouter 500 mL d'eau et 0,5 mL des solutions suivantes: solution tampon de phosphate, solution de sulfate de magnésium, solution de chlorure de calcium et la solution de chlorure ferrique. Agiter pendant une heure tout en aérant. Ajouter le contenu d'une capsule de semence bactérien-

ne. Agiter pendant une heure tout en aérant. Filtrer sur une laine de verre grossière pour éliminer les solides.

Cette solution se conserve 4 heures.

#### 6.20 - Solution-étalon de glucose-acide glutamique.

Sécher le glucose et l'acide glutamique pendant 1 heure à 103° C. Dissoudre 0,150 g de glucose et 0,150 g d'acide glutamique dans environ 800 mL d'eau et compléter à 1000 mL avec de l'eau.

Cette solution ne se conserve que 24 heures. La  $\text{DBO}_5$  d'une solution contenant 2% de la solution-étalon de glucose-acide glutamique est de  $200 \text{ mg/L O}_2 \pm 37 \text{ mg/L O}_2$ .

### 7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

#### 7.1 PRÉPARATION ET PRÉTRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

##### 7.1.1 Acides ou bases

- Ajuster le pH des échantillons à  $7,0 \pm 0,5$  au moyen d'une solution de NaOH 1,0 N ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 N.

##### 7.1.2 Chlore résiduel

Le chlore résiduel est neutralisé en ajoutant du thiosulfate de sodium.

- Ajouter 1 mL de la solution de thiosulfate de sodium 5% (P/V) par 250 mL d'échantillon. Vérifier avec un papier indicateur Amidon-Iodure de potassium la présence de chlore. Ajouter, si nécessaire, la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlore.

#### 7.2 ÉTALONNAGE DE L'ÉLECTRODE À OXYGÈNE

- Effectuer l'étalonnage à chaque utilisation de l'électrode lorsqu'elle est encore dans la bouteille d'entreposage. Le pH mètre doit être à pH , la pente à 100%, et la vérification se fait avec le contrôle placé sur l'électrode et la lecture sur le pH mètre.

Électride	Lecture
BTCK (Battery Check)	≥ 13 (sinon changer les piles).
Zéro	0,00
Air	7,60 (pression atm. = 760).
H <sub>2</sub> O	Position pour le dosage de la DBO, la lecture est en mg/L de O <sub>2</sub> .

### 7.3 DOSAGE

- Le tableau suivant précise le volume d'échantillon qui doit être utilisé en fonction de la DBO anticipée.

Volume d'échantillon dilué à 300 mL	D.B.O. anticipée mg/L O <sub>2</sub>	Volume d'échantillon dilué à 300 mL	D.B.O. anticipée mg/L O <sub>2</sub>
0,03	20 000 - 70 000	0,02	30 000 - 150 000
0,06	10 000 - 35 000	0,05	12 000 - 42 000
0,15	4 000 - 14 000	0,10	6 000 - 21 000
0,30	2 000 - 7 000	0,20	3 000 - 10 000
0,60	1 000 - 3 500	0,50	1 200 - 4 200
1,5	400 - 1 400	1,0	600 - 2 100
3,0	200 - 700	2,0	300 - 1 050
6,0	100 - 350	5,0	120 - 420
15	40 - 140	10	60 - 210
30	20 - 70	20	30 - 105
60	10 - 35	50	12 - 42
150	4 - 14	100	6 - 21
300	0 - 7	300	0 - 7

Les résultats sont valides lorsque la concentration résiduelle d'oxygène est d'au moins 1 mg/L O<sub>2</sub> et lorsqu'au moins 2 mg/L O<sub>2</sub> ont réagi durant la période d'incubation.

- Homogénéiser les échantillons au mélangeur électrique.
- Vérifier le pH et ajuster, si nécessaire, avec la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH 1 N.

- Effectuer les dilutions nécessaires, ajouter 2 mL de la solution de semence bactérienne et compléter à 300 mL avec de l'eau de dilution. De la même façon, préparer des solutions témoins contenant uniquement de l'eau de dilution ainsi que des solutions témoins contenant de l'eau de dilution et 2 mL de la solution de semence bactérienne.
- Attendre 10 minutes avant de prendre la première lecture.
- Mesurer la quantité d'oxygène dissout initial avec l'électrode.
- Boucher hermétiquement la bouteille mesurée avec le bouchon de verre à joint rodé. Il doit y avoir un surplus d'eau dans le goulot évasé de la bouteille.
- Presser un capuchon de polyéthylène sur le goulot de la bouteille afin de prévenir l'évaporation pendant l'incubation.
- Après cinq jours, sortir les échantillons, les solutions témoins et la solution-étalon de l'incubateur.
- Enlever les capuchons de polyéthylène, retenir fermement le bouchon de verre en place et inverser la bouteille pour se débarrasser du surplus d'eau qui a résidé dans le goulot pendant l'incubation.
- Mesurer la quantité d'oxygène dissout avec l'électrode.

#### 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La demande biochimique en oxygène de l'échantillon exprimé en mg/L O<sub>2</sub> est déterminée comme suit:

$$E: \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) f}{V} \times 300$$

où

E : Demande biochimique en oxygène de l'échantillon (mg/L).

- $C_1$  : Concentration d'oxygène dissous de l'échantillon dilué avant incubation (mg/L).
- $D_2$  : Concentration d'oxygène dissous de l'échantillon dilué après incubation (mg/L).
- $V$  : Volume de l'échantillon utilisé (mL).
- 300: Volume de la bouteille à DBO (mL).
- $B_1$  : Concentration d'oxygène dissous contenu dans le témoin du milieu bactérien avant incubation.
- $B_2$  : Concentration d'oxygène dissous contenu dans le témoin de milieu bactérien après incubation (mg/L).
- $f$  : Rapport entre le volume de semence bactérienne dans l'échantillon et le volume de la semence bactérienne dans le témoin.
- $f$  :  $\frac{\% \text{ eau d'ensemencement dans } D_1 \text{ (échant.)}}{\% \text{ eau d'ensemencement dans } B_1 \text{ (témoin)}}$

Lorsque 2 mL de semence bactérienne sont utilisés dans l'échantillon et que 50 mL de semence bactérienne sont utilisés dans le témoin le rapport  $f$  devient 0,04.

## 9. BIBLIOGRAPHIE

- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 17th Edition, 1989.
- Sawyer, Clair N., Chemistry for Sanitary Engineers, McGraw-Hill Book Company, 1960, New York.

## ANNEXE 6

### PROTOCOLE ANALYTIQUE POUR LA MESURE DES MATIÈRES SOLIDES EN SUSPENSIONS

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT  
GOUVERNEMENT DU QUÉBEC

PÂTES ET PAPIERS - DÉTERMINATION  
DES MATIÈRES EN SUSPENSION  
TOTALES ET VOLATILES  
MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

MENVIQ. 87.07/114 - S.S. 1.2

## INTRODUCTION

Les matières en suspension représente la portion des matières totaux retenus sur un filtre. Ils proviennent principalement des procédés thermo-mécanique et chimico-thermo-mécanique (fragments de lignine, héli-cellulose et fragments de fibres).

Les eaux avec des niveaux élevés de matières en suspension peuvent provoquer des inconvénients dans certains procédés industriels.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des matières en suspension totaux dans les effluents de pâtes et papiers.

Le domaine d'application se situe entre 5 et 20 000 mg/L.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Une portion d'échantillon est filtrée à travers un filtre "Whatman 934 AH" préalablement pesé. Lorsque la filtration est terminée, le résidu est séché à 105 °C puis repesé jusqu'à poids constant. La quantité de matières en suspension est obtenu par la différence des poids.

La quantité de matières en suspension volatiles est obtenue par la différence entre le poids du résidu calciné à 550°C et celui séché à 105°C.

### 3. FIABILITÉ

Pour la définition des termes suivants, voir la section vocabulaire.

#### 3.1 INTERFÉRENCES

Une eau fortement minéralisée dont le contenu est hygroscopique requiert un temps de séchage prolongé. Une autre interférence est la perte de certaines matières volatiles à 105°C.



Pour les matières en suspension volatiles l'interférence la plus importante est causée par la matière inorganique instable à 550°C.

### 3.2 LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 5 mg/L si un volume de 200 mL d'échantillon est utilisé.

### 3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Aucune donnée statistique n'est disponible.

### 3.4 FIDÉLITÉ

#### 3.4.1 Répétabilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

### 3.5 JUSTESSE

Aucune donnée statistique n'est disponible.

## 4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Conserver à environ 4°C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

## 5. APPAREILLAGE

- 5.1 - Erlenmeyer à vide et entonnoir à filtration de type Büchner.
- 5.2 - Filtre "Whatman 934 AH" 12,5 cm ou l'équivalent.
- 5.3 - Etuve à une température de 105°C ± 2°C.
- 5.4 - Fournaise à moufle à une température de 550°C ± 5°C.
- 5.5 - Dessicateur.

- 5.6 - Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg.

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée est de l'eau distillée ou déminéralisée.

- 6.1 - Gel de silice "Tell Tale" (agent dessicatif).

## 7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

### 7.1 CONDITIONNEMENT DES FILTRES

- Placer le filtre en prenant soin de déposer le côté lisse sur le support de l'appareil à filtrer.
- Laver le filtre avec 3 portions successives de 20 mL.
- Déposer le filtre dans un vase de pétri contenant un filtre dont le côté rugueux est sur le dessus.
- Conditionner les filtres à l'étuve à 105°C pendant deux heures.

Si la détermination des matières en suspension volatiles est requise, conditionner les filtres en les chauffant dans une fournaise à moufle 550°C pendant 15 minutes.

- Laisser refroidir le filtre dans un dessicateur; peser le filtre à l'aide d'une balance analytique (immédiatement avant de l'utiliser).

### 7.2 DOSAGE

- Placer le filtre en prenant soin de déposer le côté lisse sur le support de l'appareil à filtrer. Ajouter 100 mL d'eau puis faire le vide.

Un filtre de même type suit le cheminement et est utilisé comme témoin.

- Homogénéiser l'échantillon.

- Filtrer un volume d'échantillon homogène à travers le filtre "Whatman 934 AH" de façon à mesurer un minimum de 50 mg de matières en suspension ou d'utiliser un maximum de 200 mL d'échantillon.
- Noter le volume d'échantillon filtré.
- Arrêter la filtration sous vide.
- Laver le résidu avec 50 mL d'eau et redémarrer la filtration sous vide.
- Arrêter la filtration sous vide.
- Déposer le filtre dans le vase de pétri.
- Sécher le filtre pendant la nuit à l'étuve à 105°C. Le lendemain, laisser refroidir le filtre au dessiccateur. Peser le filtre jusqu'à l'obtention d'un poids constant c'est-à-dire que la différence entre 2 pesées successives soit inférieure à 0,5 mg, en répétant le cycle (séchage - refroidissement - pesage).
- Pour la détermination des matières en suspension volatiles, chauffer pendant 2 heures le filtre dans la fournaise à moufle à 550°C.
- Laisser refroidir le filtre au dessiccateur. Peser le filtre jusqu'à l'obtention d'un poids constant, c'est-à-dire que la différence entre 2 pesées successives soit inférieure à 0,5 mg, en répétant le cycle (chauffage - refroidissement - pesage).

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés d'après l'équation suivante:

### 8.1 MATIÈRES EN SUSPENSION

$$E = \frac{(A - B - C)}{D} \times 1000$$

OÙ

E: Quantité de matières en suspension (mg/L).

A: Poids du filtre + solides (mg).

B: Poids du filtre vierge (mg).

C: Différence de poids du filtre témoin (mg).

D: Volume d'échantillon utilisé (mL).

## 8.2 MATIÈRES EN SUSPENSION VOLATILES

$$E = \frac{(A - F - C)}{D} \times 1000$$

OÙ

E: Quantité de matières en suspension volatiles (mg/L).

A: Poids du filtre + solides avant calcination (mg).

F: Poids du filtre + solides après calcination (mg).

C: Différence de poids du filtre témoin (mg).

D: Volume d'échantillon utilisé (mL).

## 9. BIBLIOGRAPHIE

- Technical section, CPPA Standard H.1, Determination of solids content of pulp and paper mill effluents, September 1977.
- American Public Health Association, American Water Work Association and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 17th Edition, 1989.

## ANNEXE 7

### RÉSULTATS ANALYTIQUES DE LA SÉRIE #1

jour	débit MM/jour	Site A				Site B			Site C			
		DBO	DCO	AGR	H/G	DCO	AGR	H/G	DBO	DCO	AGR	H/G
		ppm	ppm	ppb		ppm	ppb		ppm	ppm	ppb	
1	55,74								52			
2	52,21		1387						56			
3	54,41	382	1416						49			
4	57,59		1442						23			
5	65,33								37			
6	57,51		1223		147			98	48			88
7	60,62								49			
8	63,79								58			
9	60,88			34,1			5,6		80		0,22	
10	57,19	268					82		68		52	
11	65,1		1643	21,3	138	1322		129				124
12	64,67		1658		195	1138		97				
13	60,92									947		
14	61,74		1954							876		
15	60,24		1850			1284	55			970	6,08	
16	61,13			77							9,06	
17	63,22			142								
18												
moy.	60	325	1572	69	160	1248	48	108	52	931	17	106

## ANNEXE 8

### RÉSULTATS ANALYTIQUES DE LA SÉRIE #2

jour	débit MM/jour	Site A				Site B			Site C			
		DBO	DCO	AGR	H/G	DCO	AGR	H/G	DBO	DCO	AGR	H/G
		ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
1	57,09			85,7					36		10,7	
2	61,54								37			
3	65,02								32			
4	63	408							30			
5	63,39			45					31		6,2	
6	59,85			30,6					37			
7	59,84								44			
8	60,16								44		25,8	
9	56,36								27			
10	58,64								31			
11	57,35	383							27			
12	56,26		1284		4,3				36	846		2,0
13	55,73					816	54,2		39	728	25,4	
14	56,78		1256	30,9		876	28		36	816	17	
15	57,39		1174	60,9		816	18,2		26	758	3,5	
16	56,65				3,7				33			2,7
17	56,18	478							39			
18	55,14	425			2,4				38			1,7
moy.	56,30	452	1238	51	3,5	836	33		35	787	15	2,1



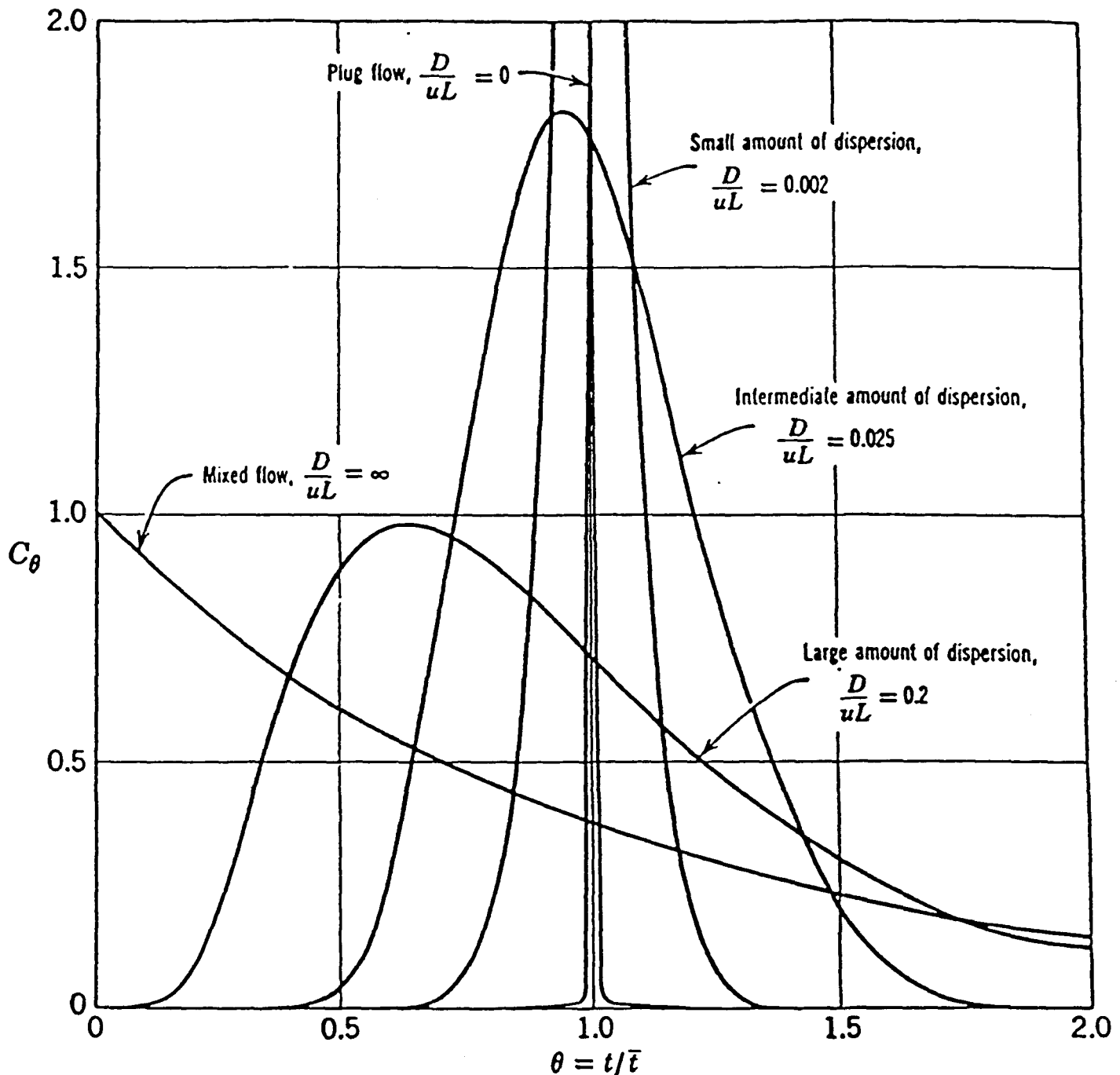
## ANNEXE 9

### RÉSULTATS ANALYTIQUES DE LA SÉRIE #3

jour	débit	Site A		Site B			Site C		
	ML/jour	DBO	DCO	DBO	DCO	NH <sub>3</sub>	DBO	DCO	NH <sub>3</sub>
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	58.08	245	1382	58	1 037		33	916	
2	56.77		1377					892	
3	56.5	252	1422		971		29	866	
7	56.51		1417					843	
8	56.63		1367	74	987			850	
9	56.08	432	1211	81	971		37	865	
10	55.44	412	1313				24	783	
15	60		1294					824	
16	59.42		1522		896			765	
17	60.87	572	2238				25	820	
18	60.81	420	1463	97	1 041	0.29	48	920	0.84
19	61.71		1427		1 024	0.16		916	0.61
20	59.42	367	1248					892	
24	61.3		1357					877	1.47
25	61.52	355	1402	103	1 024	0.17	53	912	1.19
26	61.17		1357		1 032			892	1.3
27	59.34	422	1588	99	1 036		53	908	
31	63.31		1239		1 004			900	
32	63.12	272	1130	85	975	0.13	62	904	1.03
33	58.23		1049					888	
34	68.91	237	1000	95	996	0.3	53	839	1.56
38	67.59		1234					772	
39	66.4	300	1271				29	820	
40	68.54		1156		1 079	0.21		693	1.93
41	68.04		1179				36	824	1.3
46	52.9		1397					787	2.17
moy.	61	357	1348	87	1005	0.21	40	853	1.34

## ANNEXE 10

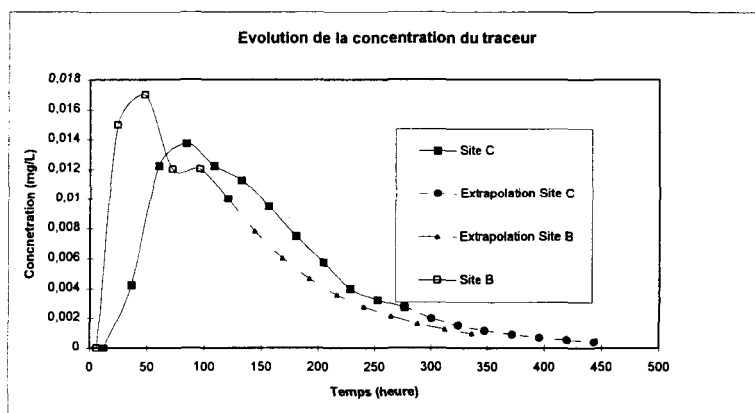
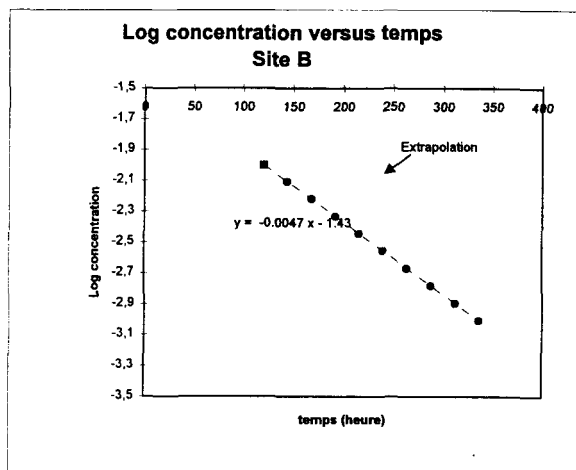
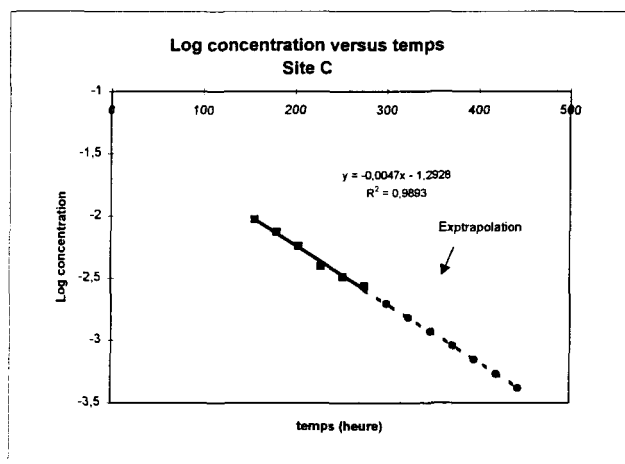
### COURBES THÉORIQUES DES MODÈLES DE DISPERSION



**FIGURE 17.**  $C$  curves in closed vessels for various extents of back-mixing as predicted by the dispersion model. (Metcalf and Eddy inc.1982)

Site C			Site B		
t	C <sub>t</sub>	log	t	C <sub>t</sub>	log
12	0		6	0	
36	0,0043	-2,37161	24	0,015	-1,823909
60	0,012	-1,91186	48	0,017	-1,769551
84	0,014	-1,86170	72	0,012	-1,920819
108	0,012	-1,91186	96	0,012	-1,920819
132	0,011	-1,94885	120	0,01	-2
156	0,0095	-2,02228	144	0,0078	-2,1068
180	0,0075	-2,12494	168	0,0060	-2,2196
204	0,0058	-2,24033	192	0,0047	-2,3324
228	0,0040	-2,39794	216	0,0036	-2,4452
252	0,0033	-2,48812	240	0,0028	-2,558
276	0,0028	-2,56067	264	0,0021	-2,6708
300	0,0020	-2,7028	288	0,0016	-2,7836
324	0,0015	-2,8156	312	0,0013	-2,8964
348	0,0012	-2,9284	336	0,0010	-3,0092
372	0,0009	-3,0412			
396	0,0007	-3,154			
420	0,0005	-3,2668			
444	0,0004	-3,3796			
somme	0,0938		somme	0,0969	

note: Les valeurs en italique sont celles obtenues par extrapolation.



## Exemple de calcul de temps de rétention moyen:

Site C								Site B						
#	$t_{\text{ret}}$	$t_{\text{fin}}$	t	$C_t$	$E_t$	$t E_t$	$(t-t_m)^2 E_t$	$t_{\text{ret}}$	$t_{\text{fin}}$	t	$C_t$	$E_t$	$t E_t$	$(t-t_m)^2 E_t$
					$0.447XC_t$							$0.430XC_t$		
1	0	0	0	0	0	0,00	0			0	0	0	0	0
2	0	24	12	0	0	0,00	0	0	12	6	0	0	0	0
3	24	48	36	0,0043	0,00192	0,069	24,1108	12	36	24	0,015	0,00645	0,1548	47,7042
4	48	72	60	0,012	0,00536	0,322	41,5388	36	60	48	0,017	0,00731	0,35088	28,0996
5	72	96	84	0,014	0,00626	0,526	25,6328	60	84	72	0,012	0,00516	0,37152	7,45104
6	96	120	108	0,012	0,00536	0,579	8,5824	84	108	96	0,012	0,00516	0,49536	1,01136
7	120	144	132	0,011	0,00492	0,649	1,2588	108	132	120	0,0100	0,00430	0,516	0,43
8	144	168	156	0,0095	0,00425	0,662	0,2718	132	156	144	0,0078	0,00336	0,48421	3,88711
9	168	192	180	0,0075	0,00335	0,603	3,4330	156	180	168	0,0080	0,00259	0,43569	8,72418
10	192	216	204	0,0058	0,00259	0,529	8,1304	180	204	192	0,0047	0,00200	0,38403	13,4492
11	216	240	228	0,004	0,00179	0,408	11,4432	204	228	216	0,0036	0,00154	0,33321	17,3333
12	240	264	252	0,003	0,00134	0,338	14,5043	228	252	240	0,0028	0,00119	0,28555	20,1074
13	264	288	276	0,0028	0,00125	0,345	20,5062	252	276	264	0,0021	0,00092	0,24225	21,7626
14	288	312	300	0,0020	0,00089	0,266	20,474	276	300	288	0,0016	0,00071	0,20383	22,4238
15	312	336	324	0,0015	0,00068	0,221	21,171	300	324	312	0,0013	0,00055	0,1703	22,2726
16	336	360	348	0,0012	0,00053	0,183	21,085	324	348	336	0,0010	0,00042	0,14145	21,5023
17	360	384	372	0,0009	0,00041	0,151	20,399			tot	0,096885	0,0416608	4,56909	236,159
18	384	385	396	0,0007	0,00031	0,124	19,285							
19	385	386	420	0,000541	0,00024	0,102	17,891							
20	386	387	444	0,000417	0,00019	0,083	16,341							
			tot	0,0932	0,0416	6,1614	296,05754							

$$\int C(t) dt = \sum C(t) \times \Delta t = \Delta t \times \sum C(t) = 24 \text{ heures} \times 0.0932 = 2.236 \quad (1)$$

$$E(t) = (C(t) / 2.236) = 0.447 C(t) \quad (1)$$

$$t_m = \frac{\Delta t \times \sum (t E_t)}{\sum E_t} = \frac{147,873 \text{ heures}}{110} \quad \text{et pour le site B: } t_m = 110 \text{ heures} \quad (1)$$

### Calcul de $d$ par essais et erreurs

	Site C	Site B
somme $C_i$	0,0932	0,0834
somme $(t-t_m)^2 E$	296	236
$t_m$	148	115
$t_m^2$	21847	13225

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t-t_m)^2 E_i \Delta t}{t_m^2} \quad \text{et} \quad \sigma^2 = 2d - 2d^2 - (1-e^{-1/d}) \quad (1)$$

donc:

	Site C	Site B
$\sigma^2 =$	7105,381	5667,806
$\sigma^2 / t_m^2 =$	0,325	0,429

et par essais erreurs:

$d$	$\alpha^2/t^2$	
0,2	0,321	
<b>0,205</b>	<b>0,327</b>	pour le site C
0,21	0,333	
0,215	0,338	
0,22	0,344	
0,275	0,403	
0,28	0,408	
0,285	0,412	
0,29	0,417	
0,295	0,422	
<b>0,3</b>	<b>0,426</b>	pour le site B
0,305	0,431	
0,31	0,435	

(1) Référence: Fogler (pages 714 à 769)

## ANNEXE 11

### EXEMPLE DE CALCUL STATISTIQUE



# EXEMPLE DE CALCUL STATISTIQUE POUR COMPARER DES MOYENNES DE GROUPES AVEC DIFFÉRENTS NOMBRE D'INDIVIDUS

## 1-COMPARAISON DE LA DCO À L'ENTRÉE DE LA LAGUNE POUR LES TROIS SÉRIES

102

signification des termes:

Xe: valeur mesurée

me: moyenne de la série

d.d.l. degré de liberté  $= n_1 + n_2 - 2$

S<sup>2</sup> variance

$$S^2 = \frac{\sum (xe_1 - me_1)^2 + \sum (xe_2 - me_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t = \frac{me_1 - me_2}{((S^2/n_1) + (S^2/n_2))^{1/2}}$$

série #1			série #2			série #3			
xe	xe-me	(xe-me)2	xe	xe-me	(xe-me)2		xe-me	(xe-me)2	
1387	-184.625	34086.4	1284	46	2116	1382	34.31	1177.017751	
1416	-155.625	24219.1	1256	18	324	1377	29.31	858.9408284	
1442	-129.625	16802.6	1174	-64	4096	1422	74.31	5521.633136	
1223	-348.625	121539				1417	69.31	4803.556213	
1643	71.375	5094.39				1367	19.31	372.7869822	
1658	86.375	7460.64				1211	-136.7	18684.78698	
1954	382.375	146211				1313	-34.69	1203.556213	
1850	278.375	77492.6				1294	-53.69	2882.863905	
						1522	174.3	30383.1716	
						2238	890.3	792647.787	
						1463	115.3	13295.86391	
						1427	79.31	6289.710059	
						1248	-99.69	9938.556213	
						1357	9.308	86.63313609	
						1402	54.31	2949.325444	
						1357	9.308	86.63313609	
						1588	240.3	57747.78698	
						1239	-108.7	11814.01775	
						1130	-217.7	47389.94083	
						1049	-298.7	89217.09467	
						1000	-347.7	120889.9408	
						1234	-113.7	12925.94083	
						1271	-76.69	5881.710059	
						1156	-191.7	36745.94083	
						1179	-168.7	28457.09467	
						1397	49.31	2431.248521	
somme	12573	0	432906	3714	0	6536	35040	2E-12	1304683.538
nombre val.	8	8	8	3			26		
ecartype	248.684	248.684	54564.4	57.1664			228.45		
moyenne	1571.63	0.000	54113	1238			1347.7		
nb-1	7			2			25		

comparaison des valeurs à l'entrée  
pour les séries #1 et #2

S<sup>2</sup>= 48827

t= 2.23017

d.d.l. 9

valeur de t dans la table 2.262

comparaison des valeurs à l'entrée  
pour les séries #1 et #3

S<sup>2</sup>= 54300

t= 2.376901139

d.d.l. 30

valeur de t dans la table 2.042

conclusion: les différences ne sont donc pas significatives puisque la valeur lue dans la table est supérieur à la valeur de t calculée.

## 2-COMPARAISON DE LA DCO À LA SORTIE DE LA LAGUNE POUR LES TROIS SÉRIES

série #1			série #2			série #3		
xe	xe-me	(xe-me) <sup>2</sup>	xe	xe-me	(xe-me) <sup>2</sup>	xe	xe-me	(xe-me) <sup>2</sup>
947	16	256	816	-20	400	916	63.38	4017.609
876	-55	3025	876	40	1600	892	39.38	1551.148
970	39	1521	816	-20	400	866	13.38	179.1479
						843	-9.615	92.45562
						850	-2.615	6.840237
						865	12.38	153.3787
						783	-69.62	4846.302
						824	-28.62	818.8402
						765	-87.62	7676.456
						820	-32.62	1063.763
						920	67.38	4540.686
						916	63.38	4017.609
						892	39.38	1551.148
						877	24.38	594.6095
						912	59.38	3526.533
						892	39.38	1551.148
						908	55.38	3067.456
						900	47.38	2245.302
						904	51.38	2640.379
						888	35.38	1252.071
						839	-13.62	185.3787
						772	-80.62	6498.84
						820	-32.62	1063.763
						693	-159.6	25477.07
						824	-28.62	818.8402
						787	-65.62	4305.379
somme	2793	0	4802	2508	0	2400	22168	-7E-13
n	3	3	3	3		26		
ecartype	49	49	1386.22	34.641		57.88		
moyenne	931	0.000	1601	836		852.6		
						25		
						3350		

comparaison série #1 et #2

S2= 1801  
 t= 2.74203  
 d.d.l. 4  
 t dans table 2.776

comparaison série #1 et #3

S2= 3279  
 t= 2.244818  
 d.d.l. 27  
 t dans table 2.052

conclusion: les différences ne sont donc pas significatives puisque la valeur lue dans la table est supérieur à la valeur de t calculée.

La table a été calculée pour les tests bilatéraux. La valeur critique se rapportant à un test unilatéral

se trouve à la colonne  $\alpha$  égale à deux fois le seuil de signification.

exemple : pour  $v = 18$  et  $\alpha = 0,05$  :  $t_{\alpha/2} = 2,101$

104

$v \backslash \alpha$	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	0,325	0,519	0,727	1,000	1,376	1,977	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,142	0,288	0,444	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,919	4,296	6,920	9,784	31,598
3	0,136	0,276	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,354	3,183	4,539	5,832	12,924
4	0,134	0,270	0,414	0,568	0,740	0,941	1,190	1,533	2,132	2,777	3,748	4,604	8,610
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,726	0,919	1,156	1,476	2,016	2,571	3,366	4,033	6,863
6	0,131	0,264	0,404	0,553	0,717	0,906	1,134	1,440	1,944	2,448	3,144	3,708	5,957
7	0,130	0,263	0,401	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,999	3,500	5,408
8	0,129	0,261	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,307	2,897	3,356	5,042
9	0,129	0,261	0,397	0,543	0,702	0,883	1,100	1,383	1,834	2,263	2,822	3,251	4,781
10	0,129	0,260	0,396	0,541	0,699	0,879	1,093	1,372	1,813	2,229	2,764	3,170	4,587
11	0,128	0,259	0,395	0,540	0,697	0,875	1,088	1,364	1,796	2,202	2,719	3,106	4,437
12	0,128	0,259	0,394	0,538	0,695	0,872	1,083	1,356	1,783	2,179	2,682	3,055	4,318
13	0,128	0,258	0,394	0,537	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,161	2,651	3,013	4,221
14	0,128	0,258	0,393	0,536	0,692	0,868	1,076	1,345	1,762	2,145	2,625	2,977	4,141
15	0,128	0,257	0,392	0,535	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,132	2,603	2,947	4,073
16	0,127	0,257	0,392	0,535	0,690	0,864	1,071	1,337	1,746	2,120	2,584	2,921	4,015
17	0,127	0,257	0,391	0,534	0,689	0,863	1,069	1,334	1,740	2,110	2,568	2,899	3,966
18	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,862	1,067	1,331	1,734	2,101	2,553	2,879	3,922
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,861	1,066	1,328	1,730	2,094	2,540	2,861	3,884
20	0,127	0,256	0,390	0,532	0,687	0,860	1,064	1,326	1,725	2,086	2,529	2,846	3,850
21	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,832	3,820
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,061	1,321	1,718	2,074	2,509	2,819	3,792
23	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,060	1,320	1,714	2,069	2,500	2,808	3,768
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,493	2,797	3,746
25	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,856	1,058	1,317	1,709	2,060	2,486	2,788	3,725
26	0,127	0,256	0,389	0,530	0,684	0,855	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,255	0,389	0,530	0,683	0,855	1,057	1,314	1,704	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,255	0,389	0,530	0,683	0,854	1,056	1,313	1,702	2,049	2,468	2,764	3,674
29	0,126	0,255	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,312	1,700	2,046	2,463	2,757	3,660
30	0,126	0,255	0,389	0,530	0,682	0,854	1,055	1,311	1,698	2,043	2,458	2,750	3,646
35	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,852	1,052	1,306	1,690	2,031	2,438	2,724	3,591
40	0,126	0,255	0,388	0,528	0,680	0,851	1,050	1,303	1,684	2,022	2,424	2,705	3,551
45	0,126	0,254	0,387	0,528	0,680	0,850	1,049	1,301	1,680	2,015	2,413	2,690	3,521
50	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,404	2,678	3,496
55	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,297	1,673	2,005	2,397	2,669	3,477
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,678	0,847	1,045	1,296	1,671	2,001	2,391	2,661	3,460
65	0,126	0,254	0,387	0,527	0,678	0,847	1,045	1,295	1,669	1,998	2,386	2,654	3,447
70	0,126	0,254	0,386	0,526	0,678	0,847	1,044	1,294	1,667	1,995	2,381	2,648	3,435
75	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,846	1,044	1,293	1,666	1,993	2,378	2,643	3,425
80	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,846	1,043	1,292	1,664	1,991	2,374	2,639	3,417
85	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,846	1,043	1,292	1,663	1,989	2,371	2,635	3,409
90	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,042	1,291	1,662	1,987	2,369	2,632	3,402
95	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,042	1,291	1,661	1,986	2,367	2,629	3,396
100	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,042	1,290	1,661	1,984	2,365	2,626	3,391
150	0,126	0,253	0,386	0,525	0,676	0,844	1,040	1,287	1,655	1,976	2,352	2,609	3,357
200	0,126	0,253	0,385	0,525	0,675	0,843	1,039	1,286	1,653	1,972	2,346	2,601	3,340
250	0,126	0,253	0,385	0,525	0,675	0,843	1,039	1,285	1,651	1,970	2,342	2,596	3,330
300	0,125	0,253	0,385	0,525	0,675	0,843	1,038	1,285	1,650	1,968	2,339	2,593	3,323
400	0,125	0,253	0,385	0,524	0,675	0,842	1,038	1,284	1,649	1,966	2,336	2,589	3,315
500	0,125	0,253	0,385	0,524	0,675	0,842	1,038	1,283	1,648	1,965	2,334	2,586	3,310
1000	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

(Scherrer B., Biostatistique)

## ANNEXE 12

### EXEMPLE DE CALCUL CINÉTIQUE

## 1- modèle avec mélange parfait

serie #3, DBO<sub>5</sub>

données	sections		
	AB	BC	AC
C <sub>o</sub>	357	87	357
C <sub>t</sub>	87	40	40
X (mg/L)	90	90	90
t (d)	2,50	2,50	2,50
K (d <sup>-1</sup> )	1,24	0,47	3,17
K' (d x mg/L) <sup>-1</sup>	0,014	0,005	0,035

où: 
$$K = \frac{C_o - C_t}{C_t \times \theta}$$

$$K = \frac{357-87}{87 \times 2,5} = 1,24 \text{ d}^{-1}$$

## 2- modèle avec écoulement en piston

exemple avec DCO pour la série #3

$$\frac{C_1}{C_o} = e^{-Kt}$$

ou 
$$\ln \frac{C_o}{C_1} \times \frac{1}{t} = K$$

$$\ln (1348/853) \times (1/105) = 0,10 \text{ d}^{-1}$$

**DBO #3,AB pour D = 1900**

Co	357	Ct/Co	0,24369748					
Ct	87	a	1,7946					
L	851	d	0,3017	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,016					
débit		D	1900					
temps séjour	115	numérateur	37,6877733					
u (vitesse)	7,4	1ere dénom,	153,13099					
		2ere dénom,	0,03220158					
		rapport	0,24616637					
				0,016	0,384	0,246	-0,002	6E-06

**DBO #3 BC D pas disponible**

Co	87	Ct/Co	0,45977011					
Ct	40	a	1,0000					
L	851	d	0,0000	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,011	0,01	0,6		0,46	0,2114
débit		D	0	0,02	1,2		0,46	0,2114
temps séjour	78	numérateur	#DIV/0!	0,025	1,5		0,46	0,2114
u (vitesse)	10,91	1ere dénom,	#DIV/0!	0,028	1,68		0,46	0,2114
		2ere dénom,	#DIV/0!	0,027	1,62		0,46	0,2114
				0,003	0,18		0,46	0,2114
		rapport	#DIV/0!	0,005	0,3		0,46	0,2114
				0,011	0,264	#####	#####	#DIV/0!

**DBO #3 AC pour D = 1000**

Co	357	Ct/Co	0,11204482					
Ct	40	a	1,8669					
L	851	d	0,2071	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,02	0,01	0,6		0,16	0,0256
débit		D	1000	0,02	1,2		0,16	0,0256
temps séjour	150	numérateur	83,6071042	0,025	1,5		0,16	0,0256
u (vitesse)	5,673	1ere dénom,	747,074599	0,028	1,68		0,16	0,0256
		2ere dénom,	0,00826919	0,027	1,62		0,16	0,0256
				0,003	0,18		0,16	0,0256
		rapport	0,1119139	0,005	0,3		0,16	0,0256
				0,02	0,48	0,112	0,000	2E-08

**DCO #1,AB pour D = 1900**

Co	1572	Ct/Co	0,79389313					
Ct	1248	a	1,1425					
L	851	d	0,3017	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,0022		0		0,794	0,6303
débit		D	1900					
temps séjour	115	numérateur	23,9934504		0		0,794	0,6303
u (vitesse)	7,4	1ere dénom,	30,5246869		0		0,794	0,6303
		2ere dénom,	0,00305418		0		0,794	0,6303
		rapport	0,78611294		0		0,794	0,6303
				0,0022	0,0528	0,786	0,008	6E-05

**DCO #1 BC pour D = pas disponible**

Co	1248	Ct/Co	0,74599359					
Ct	931	a	1,0000					
L	851	d	0,0000	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,004		0		0,746	0,5565
débit		D			0		0,746	0,5565
temps séjour	78	numérateur	#DIV/0!		0		0,746	0,5565
u (vitesse)	10,91	1ere dénom,	#DIV/0!		0		0,746	0,5565
		2ere dénom,	#DIV/0!		0		0,746	0,5565
		rapport	#DIV/0!		0		0,746	0,5565
				0,004	0,096	#####	#####	#DIV/0!

**DCO #1 AC pour D = 1000**

Co	1572	Ct/Co	0,59223919					
Ct	931	a	1,2185					
L	851	d	0,2071	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,0039	0,01	0,6		0,592	0,3507
débit		D	1000	0,02	1,2		0,592	0,3507
temps séjour	150	numérateur	54,5664932	0,025	1,5		0,592	0,3507
u (vitesse)	5,673	1ere dénom,	93,3997602	0,028	1,68		0,592	0,3507
		2ere dénom,	0,00251507	0,027	1,62		0,592	0,3507
		rapport	0,58424093	0,003	0,18		0,592	0,3507
				0,005	0,3		0,592	0,3507
				0,0039	0,0936	0,584	0,008	6E-05

**AGR #1,AB pour D = 1900**

Co	69	Ct/Co	0,69565217					
Ct	48	a	1,2132					
L	851	d	0,3017	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,0034	0,01	0,6		0,6957	0,4839
débit		D	1900					
temps séjour	115	numérateur	25,4781538	0,0015	0,09		0,6957	0,4839
u (vitesse)	7,4	1ere dénom,	36,6239141	0,001	0,06		0,6957	0,4839
		2ere dénom,	0,00607986	0,002	0,12		0,6957	0,4839
				0,003	0,18		0,6957	0,4839
		rapport	0,69578538	0,005	0,3		0,6957	0,4839
				0,0034	0,08	0,696	-1E-04	2E-08

**AGR #1 BC pour D = pas disponible**

Co	48	Ct/Co	0,35416667					
Ct	17	a	1,0000					
L	851	d	0,0000	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,016	0,01	0,6		0,3542	0,1254
débit		D		0,02	1,2		0,3542	0,1254
temps séjour	78	numérateur	#DIV/0!	0,025	1,5		0,3542	0,1254
u (vitesse)	10,91	1ere dénom,	#DIV/0!	0,028	1,68		0,3542	0,1254
		2ere dénom,	#DIV/0!	0,027	1,62		0,3542	0,1254
				0,003	0,18		0,3542	0,1254
		rapport	#DIV/0!	0,005	0,3		0,3542	0,1254
				0,016	0,384	#####	#DIV/0!	#DIV/0!

**AGR #1 AC pour D = 1000**

Co	69	Ct/Co	0,24637681					
Ct	17	a	1,5586					
L	851	d	0,2071	K(h-1)	K(d-1)	Ct/Co	écart	écart <sup>2</sup>
Vol. eff.		K	0,0115	0,01	0,6		0,2464	0,0607
débit		D	1000	0,02	1,2		0,2464	0,0607
temps séjour	150	numérateur	69,7973519	0,025	1,5		0,2464	0,0607
u (vitesse)	5,673	1ere dénom,	282,502925	0,028	1,68		0,2464	0,0607
		2ere dénom,	0,00723002	0,027	1,62		0,2464	0,0607
				0,003	0,18		0,2464	0,0607
		rapport	0,24707404	0,005	0,3		0,2464	0,0607
				0,0115	0,276	0,247	-7E-04	5E-07