



Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environment
Canada

Environmental
Protection
Service



Environment
Canada

Environnement
Canada

0027411C S

DEVELOPPEMENT DES TECHNIQUES (CANADA,
DIRECTION GENERALE DE LA LUTTE CONTRE
LA POLLUTION DES EAUX)
EPS 4-WP

Évaluation de la toxicité pour les poissons des effluents d'un complexe de chimie organique (B.A.S.F., République fédérale d'Allemagne)

TD
182
R46
4-WP-79-3F

3. Technologie
Rapport EPS 4-WP-79-3F

2. Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux
Mai 1981

Canada

LES RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports sur le développement des techniques décrivent l'équipement technique, les méthodes ainsi que les résultats des études de laboratoire, des usines-pilotes et des travaux de démonstration ou d'évaluation du matériel. Ils constituent la source principale d'information sur la recherche et les travaux de démonstration du Service de la protection de l'environnement.

Le Service publie nombre d'autres rapports dans les collections suivantes : Règlements, codes et méthodes d'analyse, Politique et planification, Analyse économique et technique, Surveillance, Exposés et mémoires soumis à des enquêtes publiques, Evaluation des incidences sur l'environnement et Guides de formation.

Pour tout renseignement, prière de s'adresser au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'Environnement, Hull (Québec), Canada, K1A 1C8.

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Technology Development Reports describe technical apparatus and procedures, and results of laboratory, pilot plant, demonstration or equipment evaluation studies. They provide a central source of information on the development and demonstration activities of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes and Protocols; Policy and Planning; Economic and Technical Review; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Hull, Quebec, Canada, K1A 1C8.

7013874G

ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ POUR LES POISSONS DES EFFLUENTS
D'UN COMPLEXE DE CHIMIE ORGANIQUE DE LA B.A.S.F.,
RÉPUBLIQUE FÉDÉRALE D'ALLEMAGNE

par

V.W. Cairns, K. Conn et B.E. Jank
Centre technique des eaux usées (C.T.E.U.)
Service de la protection de l'environnement (S.P.E.)
ENVIRONNEMENT CANADA

et

U. Pagga
B.A.S.F. S.A.
Ludwigshafen, République fédérale d'Allemagne



DREI

Publication distribuée
par le Service de la protection de l'environnement
d'Environnement Canada
Ottawa
K1A 1C8

Édition française de
Fish Toxicity Evaluation of Effluents
from an Organic Chemical
Production Complex, B.A.S.F., Germany
préparée par le
Module d'édition française
d'Environnement Canada

Numéro de catalogue : 0-662-91068-0
ISBN : EN 43-4/79-3F

©

Ministre des Approvisionnements et Services
1981

RÉSUMÉ

La B.A.S.F. S.A., République fédérale d'Allemagne, et le Service canadien de la protection de l'environnement ont collaboré à une étude destinée à évaluer la capacité de détoxification du système d'épuration de l'usine de la B.A.S.F., située à Ludwigshafen. Cette étude était effectuée dans le cadre d'un programme d'Environnement Canada, dont l'objet est d'élaborer des règlements et des lignes directrices au sujet du rejet de polluants. Les résultats obtenus devaient servir à déterminer la meilleure technologie pratique pour l'industrie canadienne des produits chimiques organiques.

Au terme d'une étude préliminaire, menée par la B.A.S.F., il a été établi que la toxicité aiguë des eaux résiduelles ainsi que leur composition chimique n'étaient pas modifiées après avoir été conservées 48 heures sans réfrigération. Dans une seconde étape, la B.A.S.F. a recueilli, sur des périodes de huit heures, des échantillons composites d'eaux brutes, d'effluents ayant subi une décantation primaire et d'effluents de leur usine de traitement par boues activées. Dix-huit échantillons ont ainsi été envoyés par avion au Centre technique des eaux usées (C.T.E.U.) à Burlington (Ontario), pour des analyses de toxicité. L'envoi des échantillons s'est échelonné sur quatre semaines.

Les dosages biologiques et les analyses chimiques ont été effectués avant et après élimination de l'ammoniac par la clinoptilolite. Tous les échantillons étaient létaux pour la truite arc-en-ciel. Les résultats ont de plus indiqué que, malgré l'élimination incomplète de l'ammoniac dans certains cas, cette substance n'était pas le principal agent toxique.

La comparaison des données analytiques avec l'exploitation à long terme, reflète la réalité pour ce type d'eaux usées.

ABSTRACT

BASF Aktiengesellschaft of the Federal Republic of Germany and the Environmental Protection Service, Canada cooperated in a study to assess the toxicity reduction capability of the wastewater treatment system for the BASF plant at Ludwigshafen, Federal Republic of Germany. Information obtained was to be used for assessment of best practicable technology for the Canadian organic chemical industry as part of Environment Canada's program of developing regulations and guidelines governing discharge of pollutants.

A preliminary program, Phase 1, carried out by BASF, determined that no change in acute toxicity or chemical composition occurred in wastewaters subjected to 48-hour, non-refrigerated storage. For Phase 2 of the operation, eight-hour composite samples of raw wastewater, primary settled effluent and activated sludge plant effluent were collected by BASF personnel and shipped by air to the Wastewater Technology Centre, Burlington, Ontario, for toxicity testing. A total of 18 samples were shipped over a period of four weeks.

Bioassays and chemical analyses were carried out on the samples both as received and after removal of ammonia using clinoptilolite. All samples exhibited lethality to rainbow trout and although ammonia removal was not complete in all cases, results suggested that a significant portion of the toxicity in the samples could not be attributed to ammonia.

After comparing analytical data with long term performance data, it was concluded that bioassay results are representative of what could be expected during long term operation of the treatment system.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ

ABSTRACT

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUCTION | 1 |
| 2 | OBJECTIFS | 2 |
| 3 | PROGRAMME EXPÉRIMENTAL | 7 |
| 3.1 | Première étape - Travaux exploratoires de recherche | 7 |
| 3.2 | Deuxième étape - Dosages biologiques | 8 |
| 3.2.1 | Mode opératoire des dosages biologiques | 9 |
| 3.2.2 | Analyses chimiques | 9 |
| 4 | ANALYSE DES RÉSULTATS | 10 |
| 4.1 | Rendement de la station d'épuration | 10 |
| 4.2 | Travaux exploratoires de recherche | 10 |
| 4.3 | Dosages biologiques | 11 |
| 4.4 | Analyses chimiques | 16 |
| 5 | RÉSUMÉ | 16 |
| | REMERCIEMENTS | 18 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 19 |
| ANNEXE A | Dosages chimiques - Tests préliminaires | 21 |
| ANNEXE B | Effets de la durée d'entreposage à 2 °C et 23 °C sur les caractéristiques chimiques des sources n ^{os} 1 et 4 | 25 |
| ANNEXE C | Effet de la température d'entreposage sur la C.L. ₅₀ -48 heures | 29 |
| ANNEXE D | Résultats des analyses chimiques et des dosages biologiques | 33 |
| ANNEXE E | Dosage du NO ₃ et du NO ₂ des eaux résiduaires neutralisées de la B.A.S.F. | 43 |
| ANNEXE F | Comparaison des dosages des nitrates et des nitrites effectués par la B.A.S.F. et le C.T.E.U. | 47 |
| ANNEXE G | Données sur le rendement du procédé à long terme | 51 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Schéma de fonctionnement de la station d'épuration de la B.A.S.F. | 4 |
| 2 | Plan de la station d'épuration de la B.A.S.F. | 5 |
| 3 | Station d'épuration de la B.A.S.F. - Bassins d'aération et clarificateurs secondaires | 6 |
| 4 | C.O.T., ammoniac et toxicité tels que déterminés par l'équipe de la B.A.S.F. au cours de l'étude conjointe B.A.S.F. - C.T.E.U. | 13 |
| 5 | C.O.T., ammoniac et toxicité tels que déterminés par l'équipe de la B.A.S.F. au cours d'une expérience subséquente à la présente étude | 14 |
| 6 | C.O.T., ammoniac et toxicité avant et après élimination de l'ammoniac dans les eaux brutes et les effluents traités | 15 |
| G1 | D.B.O. ₅ pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F. | 53 |
| G2 | D.C.O. pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F. | 54 |
| G3 | C.O.T. pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F. | 55 |
| G4 | Matières en suspension, ammoniac et nitrate dans les effluents finals, suite au traitement biologique de la B.A.S.F. | 56 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Description et coût du traitement à la station d'épuration de la B.A.S.F. en fonction de la charge polluante | 3 |
| 2 | Calendrier des prélèvements et des tests de toxicité (B.A.S.F.) | 8 |
| 3 | Effluents de la B.A.S.F. : C.L. ₅₀ -24 heures et 96 heures | 12 |
| A1 | Dosages chimiques - Tests préliminaires | 23 |
| B1 | Effets de la durée d'entreposage à 2 °C et 23 °C sur les caractéristiques chimiques des sources n ^{os} 1 et 4 | 27 |
| C1 | Effet de la température d'entreposage sur la C.L. ₅₀ -48 heures | 31 |
| D1 | Résultats des analyses chimiques et des dosages biologiques | 35 |
| E1 | Dosage du NO ₃ et du NO ₂ dans les eaux résiduaires neutralisées de la B.A.S.F. | 45 |
| F1 | Comparaison des dosages des nitrates et des nitrites effectués par la B.A.S.F. et le C.T.E.U. | 49 |

1 INTRODUCTION

Depuis 1971, le Service de la protection de l'environnement d'Environnement Canada, cherche à réglementer les rejets des polluants contenus dans les eaux usées d'origine industrielle; des règlements et des lignes directrices ont déjà été préparés pour un certain nombre de secteurs industriels. Le S.P.E. s'applique actuellement à compiler le dossier de règlements éventuels applicables aux rejets de l'industrie des produits chimiques organiques. Dans le cadre d'un programme dont l'objet est de déterminer la meilleure technologie pratique, un important complexe de produits chimiques organiques de la B.A.S.F., situé à Ludwigshafen, République fédérale d'Allemagne, a accepté de collaborer avec le S.P.E. à l'étude sur la toxicité des effluents décrite dans le présent rapport.

Les installations de la B.A.S.F. de Ludwigshafen constituent le plus important complexe industriel de produits chimiques en Europe, comptant quelque 1500 bâtiments, dont 300 usines, où travaillent environ 50 000 employés. De 1974 à 1976, plus de 5000 produits différents ont été fabriqués, pour un total de 5.7 millions de tonnes métriques par année. Voici une liste de quelques-uns de ces produits et de leurs applications :

- produits chimiques de base et produits intermédiaires organiques et inorganiques
- catalyseurs et composés d'addition
- plastiques
- dispersions et solutions de polymères
- solvants et plastifiants
- matières premières et produits intermédiaires pour la production de fibres synthétiques
- colorants, pigments et dispersions de pigments
- colorants et produits chimiques spéciaux pour les revêtements
- adjuvants, agents tensio-actifs, épaississants, liants et cires
- agents de tannage, adjuvants pour le cuir et les fourrures
- produits intermédiaires pour les cosmétiques
- vitamines
- agents d'activation chimique ou physique
- agents de conservation pour les provendes
- engrais
- produits phytosanitaires et pesticides

- substances visant à améliorer les propriétés physiques du sol
- dérivés du pétrole.

Le complexe exploite un réseau d'égouts séparatif : l'eau de refroidissement est déversée directement dans le Rhin et les eaux usées des traitements passent dans un système de traitement à boues activées. Le schéma de fonctionnement est donné à la figure 1 et le plan de la station d'épuration est donné à la figure 2. Les données techniques, la description des procédés et du fonctionnement, ainsi que les coûts approximatifs de construction en 1974, sont présentés au tableau 1.

Un certain nombre d'autres facteurs relatifs au fonctionnement de ce système méritent notre attention. Ainsi, la station d'épuration de la B.A.S.F. traite également les eaux résiduaires de la ville de Ludwigshafen. De janvier à août 1976, cette dernière a fourni 10 % du volume total traité. Soulignons également que des bassins à boues activées de type Carrousel (Fig. 3), une variante du fossé d'oxydation, fonctionnent sans aération dans le premier segment du réacteur, ce qui crée des conditions d'anoxie et provoque la dénitrification au premier contact et à chaque autre passage dans cette zone du réacteur. La zone anoxique compte pour environ 10 % de la longueur totale du bassin d'aération. Dans la portion aérée du réacteur, la charge organique et la durée de rétention empêchent toute nitrification. Cette caractéristique est voulue, car ce système biologique n'a été conçu que pour l'élimination du carbone organique et la dénitrification.

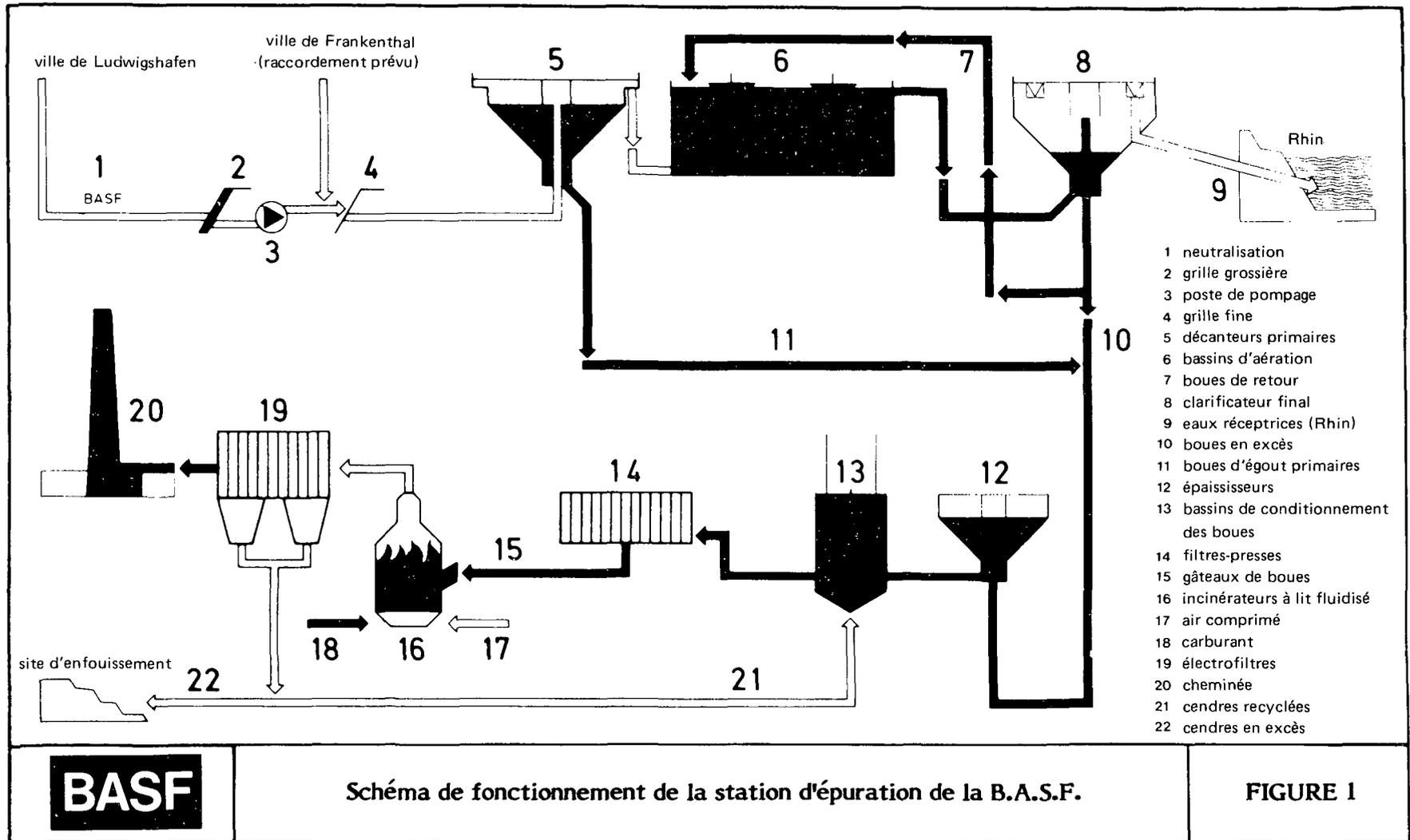
Les ingénieurs ont obtenu d'une station-pilote les données pour la conception de la station d'épuration. Cette station-pilote, d'une capacité de $1 \text{ m}^3/\text{min}$ (220 gal/min), a été construite en 1970 et était encore en service en mars 1976. La présente étude de toxicité a utilisé des effluents des deux stations.

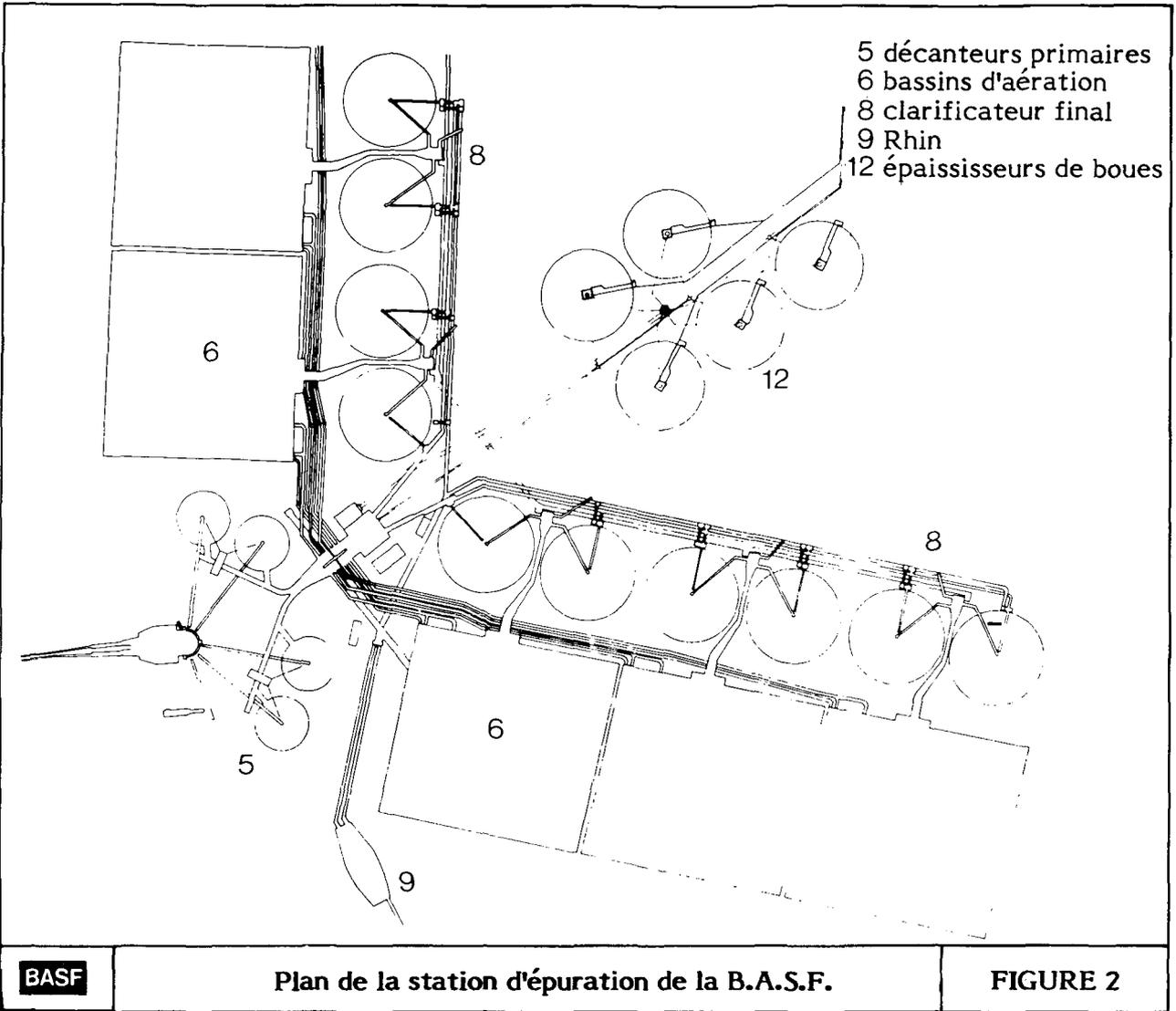
2 OBJECTIFS

À la recherche de la meilleure technologie pratique pour l'industrie canadienne des produits organiques, le Service de la protection de l'environnement voulait évaluer le rendement du système de croissance biologique en suspension de la station d'épuration installée par la B.A.S.F. Les chercheurs s'intéressaient surtout à sa capacité de détoxification. Les données analytiques ont été comparées à celles du rendement à long terme pour s'assurer que les échantillons prélevés pour les dosages biologiques soient représentatifs; des tests préliminaires et des dosages biologiques ont été effectués pour déterminer l'effet sur les résultats d'une période d'attente de 48 heures.

**TABLEAU I DESCRIPTION ET COÛT DU TRAITEMENT À LA STATION D'ÉPURATION DE LA B.A.S.F.
EN FONCTION DE LA CHARGE POLLUANTE**

| Construction – Données techniques | | | Capacité 1974 | Capacité théorique | |
|---|--|-------------------|---------------------------------|---|--|
| Volume des eaux résiduaires | Q (moyenne – temps sec) | m ³ /s | 7.6 | 8.6 | |
| | Q (maximum – temps pluvieux) | m ³ /s | 13.0 | 13.0 | |
| Charge polluante | D.B.O. ₅ | tonnes/jour | 375 | 450 | |
| Boues recueillies | | tonnes/jour | 320 | 380 | |
| | comprend | boues primaires | tonnes/jour (env.) | 90 | |
| | | boues en excès | tonnes/jour (env.) | 230 | |
| | | | | 275 | |
| Description de la station (1974) | | | | | |
| Neutralisation | Quantité de réactifs | | 50 tonnes CaO/jour | | |
| Grille grossière | Espacements | | 60 mm | | |
| Installation de pompage | (4 + 1) pompes à écoulement conique | | | | |
| | Charge totale | | 26.2 m | | |
| | Puissance | | 1100 kW | | |
| Grille fine | Espacements | | 20 mm | | |
| Soutirage grossier des boues | 4 bassins | | | | |
| | Diamètre | | 29 m | | |
| | Durée de rétention | | 12 minutes | | |
| Procédé des boues activées | 5 bassins | | 122 × 116 × 4.25 m | | |
| | Volume | | 5 × 60 000 m ³ | | |
| | Durée de rétention | | 12 heures | | |
| | Nombre d'aérateurs par bassin | | | 11, type surface (avec impulseurs) φ 3.66 m | |
| | | | | 11, type surface (avec impulseurs) φ 4.06 m | |
| | Puissance pour 110 aérateurs | | 15 000 kW | | |
| Clarification finale | 10 unités | | | | |
| | Diamètre | | 57 m | | |
| | Durée de rétention | | 3 heures env. | | |
| Épaississement des boues | 5 unités | | | | |
| | Diamètre | | 52.5 m | | |
| | Durée de rétention | | 1 jour | | |
| Conditionnement des boues | Réactifs de conditionnement : cendres recyclées, chaux et chlorure ferrique | | | | |
| | 6 unités de conditionnement | | | | |
| Déshydratation | (6 + 1) filtres-presses à chambre | | | | |
| | Surface du filtre-presse | | 1080 m ² | | |
| | Humidité résiduelle | | 50-55 % env. | | |
| Incinération | 3 incinérateurs à lit fluidisé | | | | |
| | Capacité d'un incinérateur | | 20 tonnes de gâteau de filtre/h | | |
| Épuration des gaz | 3 électrofiltres | | | | |
| | Débit traité | | 45 000 Nm ³ /h | | |
| | Teneur en poussières inférieure à | | 150 mg/m ³ | | |
| Données de construction | Béton requis | | 70 000 m ³ | | |
| | Acier requis | | 6000 tonnes | | |
| | Superficie de la station | | 35 ha env. | | |
| Coûts | Coût total du réseau d'égout et de traitement, y compris le coût de construction de la station | | 450 millions de DM env. | | |
| | | | 200 millions DM env. | | |

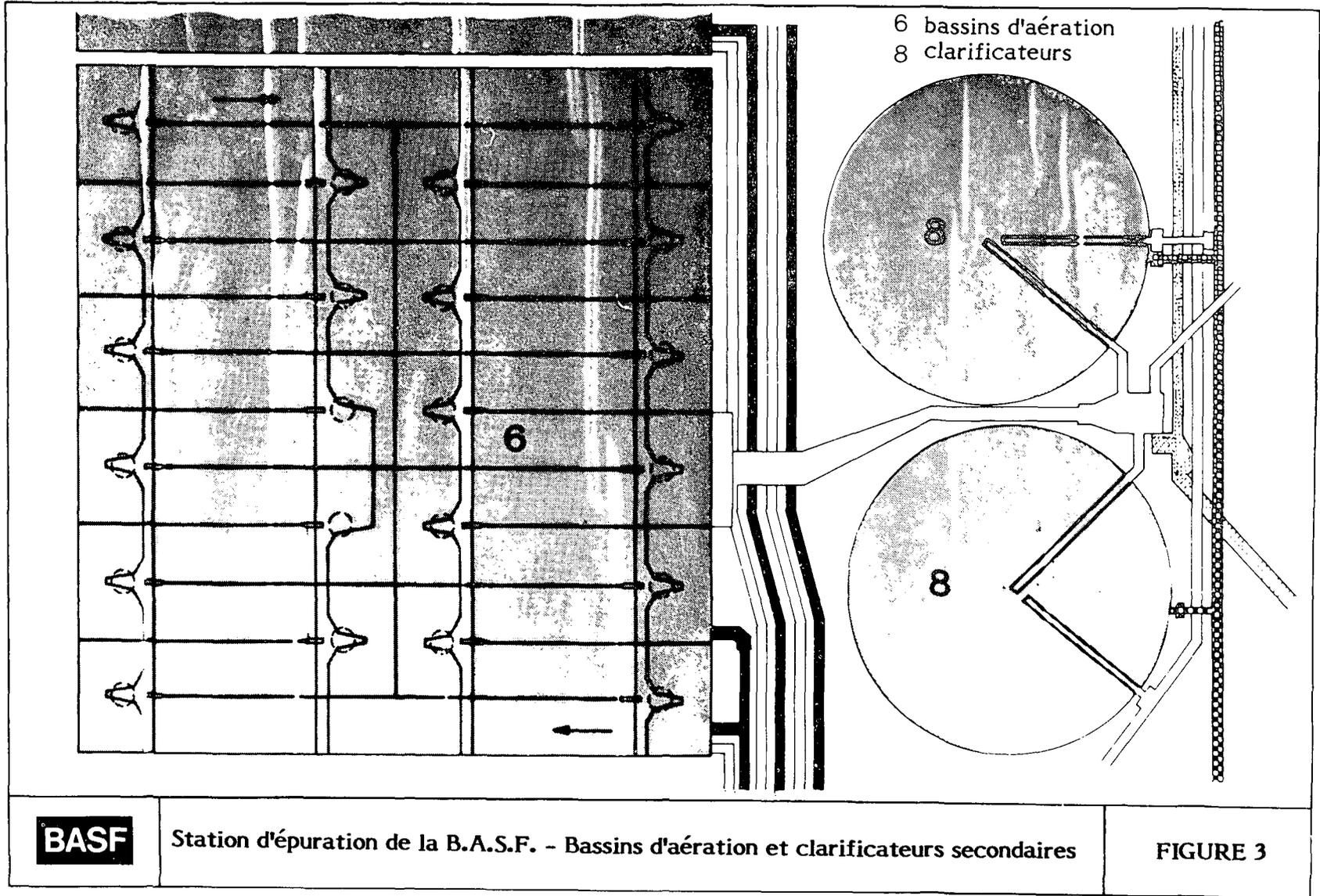




BASF

Plan de la station d'épuration de la B.A.S.F.

FIGURE 2



3 PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

La première étape de l'expérience, réalisée par la B.A.S.F., visait à dégager les caractéristiques des eaux résiduaires et à évaluer l'effet d'une période d'attente et d'une variation de la température sur la composition chimique et la toxicité aiguë des effluents traités et bruts. Le test préliminaire a été effectué avec des eaux brutes, des eaux neutralisées, des effluents ayant subi une décantation primaire et des effluents d'un clarificateur final, désignés respectivement sources n^{OS} 1, 2, 3 et 4.

La deuxième étape constituait la partie principale de l'expérience et comprenait l'échantillonnage des eaux non traitées, de l'effluent ayant subi une décantation primaire et de l'effluent du clarificateur final. Des échantillons ont été prélevés deux fois par semaine au cours du mois de mars et expédiés au C.T.E.U. à Burlington (Ontario) pour les analyses chimiques et les tests de toxicité.

3.1 Première étape - Travaux exploratoires de recherche

Pour étudier l'effet de la période d'attente et de la variation de température, des échantillons provenant des sources n^{OS} 1 et 4 furent prélevés et divisés en trois sous-échantillons. Le premier fut dosé immédiatement et les deux autres, conservés à 2 °C et 23 °C respectivement, furent dosés après 48 heures. Les tests comprenaient la mesure du pH, de la D.C.O., du C.O.T., de l'azote total de Kjeldahl, du NH₃ et des phénols. Les échantillons pour les dosages biologiques ont reçu le même traitement; cependant, ils provenaient des sources n^{OS} 1, 3 et 4.

La méthode de dosage biologique statique de 48 heures utilisée par l'équipe de la B.A.S.F. est conforme aux méthodes décrites dans la Loi de la R.F.A. sur le rejet des eaux usées. Dix ides mélanotes (5 à 7 cm; 1,5 ± 0,3 g) ont été exposés pendant 48 heures à diverses concentrations d'eaux neutralisées en progression géométrique, et à un témoin. Tous les échantillons (10 litres) ont été gardés à 20 ± 1 °C et aérés continuellement de façon à maintenir la teneur en oxygène dissous au-dessus de 5 mg/l. Comme il fut impossible dans la plupart des cas de déterminer la C.L.₅₀, l'équipe de la B.A.S.F. a préféré donner la fourchette des valeurs limites, soit la plus forte concentration sans mortalité (limite inférieure) et la plus faible concentration avec 100 % de mortalité (limite supérieure), exprimées en % du volume d'effluents.

3.2 Deuxième étape - Dosages biologiques

Pour les tests de toxicité effectués au Canada, le personnel de la B.A.S.F. a recueilli des échantillons composites de huit heures dans le cas des sources n^{os} 1, 3 et 4, avec un échantillon de l'effluent final rejeté par la station-pilote (4 sp*), conformément au calendrier donné au tableau 2. Pour le transport, des barils d'acier doublés de polyéthylène, d'une capacité de 45 gallons, furent remplis à ras bord pour éviter l'oxydation des effluents. Les échantillons furent transportés à Francfort et livrés par avion à Toronto. Il y avait un délai de 48 heures entre les prélèvements et le commencement des tests.

TABLEAU 2 CALENDRIER DES PRÉLÈVEMENTS ET DES TESTS DE TOXICITÉ (B.A.S.F.)

| Date | Source | | | | | | |
|---------|--------|---|-------------------------------|---|------------------------------|--------|--|
| | 1 | 3 | 3 NH ₄ éliminé* | 4 | 4 NH ₄ éliminé | 4 sp** | 4 sp NH ₄ éliminé ⁴ |
| Mars 3 | x | x | | x | | | |
| Mars 5 | x | x | | x | | | |
| Mars 10 | | x | x | x | x | | |
| Mars 12 | | | | x | x | | |
| Mars 17 | | x | x | x | x | | |
| Mars 19 | | | | x | x | | |
| Mars 24 | | | | x | x | x | x |
| Mars 26 | | | | x | x | x | x |

* Source 3 : traitée à la clinoptilolite pour éliminer l'ammonium

** Source 4 : effluent final de la station-pilote

Tous les échantillons livrés au C.T.E.U. furent versés dans des cuves de mélange et homogénéisés par recirculation pendant 30 minutes. Des échantillons destinés aux analyses chimiques furent prélevés après mélange, avant la dilution aux concentrations requises pour les tests. Les effluents dont l'ammoniac devait être éliminé étaient agités à fond dans les barils de 45 gallons et filtrés à 700 ml/min sur une colonne de 100 mm de diamètre x 120 cm contenant de la clinoptilolite dont la granulométrie se situait entre 10 à 60 mailles au pouce. Le filtrat était agité pendant 30 minutes par recirculation dans les cuves de mélange immédiatement avant les tests.

* sp = station-pilote

3.2.1 Mode opératoire des dosages biologiques.– Les sujets choisis pour les épreuves de 96 heures étaient des truites arc-en-ciel juvéniles (*Salmo gairdneri*) provenant de l'élevage Goossens, Otterville (Ontario). Les poissons étaient acclimatés à une transition de 10 à 15 °C au rythme de 1 °C par jour et gardés à 15 °C pendant 2 semaines dans des réservoirs circulaires de 400 litres. Le rapport de densité dépassait 2 l/g/jour et l'eau déchlorée était renouvelée à 90 % toutes les 8 heures. Les poissons étaient nourris avec des rations Ewos spécialement préparées pour les truites, à raison de 1,5 % de leur poids. La veille et tout au long des dosages biologiques les poissons n'étaient pas nourris. La photopériode était maintenue à 12 heures durant toute l'étude.

Dix poissons dont la longueur variait de 4,9 à 5,7 cm et pesant entre 1,4 et 2,5 g furent exposés à chaque concentration d'effluents. Le rapport de densité moyen d'effluents était de 0,6 l/g de poisson/jour. Les dosages biologiques ont été effectués dans des cuvettes rectangulaires de polyéthylène de 50 litres, doublées de sacs de polyéthylène. La teneur en oxygène dissous était maintenue à 8 mg/l grâce à un courant d'air constant d'environ 100 à 200 cc/min diffusé à travers une petite pierre poreuse. Les observations de mortalité ont été effectuées après 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8, 18 et 24 heures et par la suite une fois par jour jusqu'à la fin du test. La teneur en oxygène dissous, le pH et la température ont été enregistrés quotidiennement pour chaque concentration. La valeur médiane des temps de survie a été déterminée par la méthode de Litchfield (1949) et les C.L.₅₀, par la méthode de Litchfield et Wilcoxon (1949).

3.2.2 Analyses chimiques.– L'équipe de B.A.S.F. et celle du C.T.E.U. ont toutes deux mesuré le pH, la D.B.O.₅, la D.C.O., le C.O.T., l'azote total de Kjeldahl, le NH₃, le NO₃, et le NO₂ des quatre sources d'eaux résiduelles pendant la deuxième étape. L'équipe du C.T.E.U. a en outre mesuré l'alcalinité, la teneur en phénol et en métaux lourds. Le NH₃ et le NO₂ ont été mesurés quotidiennement dans les solutions à 10 % d'eaux résiduelles. Dans le cas de la source n° 3, il a fallu répéter les dosages du NO₃ et du NO₂ à cause d'écart trop importants entre les résultats du C.T.E.U. et ceux de la B.A.S.F.

La méthode d'analyse du C.T.E.U. était conforme à la technique décrite par Conn et al. (1976). Les analyses chimiques de la B.A.S.F. étaient conformes aux méthodes de cette industrie (Büchs, 1976).

4 ANALYSE DES RÉSULTATS

4.1 Rendement de la station d'épuration

Les données sur le rendement à long terme du système de traitement à l'échelle réelle ont été tirées des carnets d'exploitation de la B.A.S.F. pour les mois de février, mars et avril 1976. Les courbes de probabilité de l'annexe G sont celles de la D.B.O.₅, de la D.C.O. et du C.O.T. (sans filtration préalable) des eaux d'alimentation et des effluents (points d'échantillonnage n^{os} 1 et 4) et, dans le cas du NH₃, du NO₃ et des matières en suspension, de l'effluent final. Toutes les courbes portent sur la période de trois mois (91 points), étant donné que le rendement du système était relativement stable durant cette période. La courbe de probabilité des débits correspond à une médiane de 470 000 m³/jour (103 x 10⁶ gal impériaux/jour). La valeur de 95 % correspond à 520 000 m³/jour (114 x 10⁶ gal impériaux/jour), ce qui indique, somme toute, que le débit de la station est passablement stable.

Les dosages biologiques (Annexe D) ont fourni des données analytiques qui ont été comparées aux données d'exploitation de la station (Annexe G). Dans tous les cas, les données expérimentales se situaient dans le même intervalle que les données d'exploitation de longue durée. On peut donc conclure que les échantillons composites de huit heures sont représentatifs, car ils correspondent à un rendement normal de la station et que les résultats sont aussi représentatifs de ceux qu'on obtiendrait à long terme avec un système à boues activées.

4.2 Travaux exploratoires de recherche

Les résultats de la première étape des travaux figurent dans les annexes A, B et C. L'annexe D reprend les résultats des analyses chimiques et des dosages biologiques obtenus au cours de la deuxième étape.

L'évaluation rapide de la stabilité chimique et létale des effluents a montré qu'une période d'attente de 48 heures à la température ambiante ne modifie pas sensiblement les principaux paramètres chimiques (Annexe B) et ne déplace pas le seuil de toxicité aiguë (Annexe C). Les échantillons de la deuxième étape des travaux ont donc été considérés comme typiques des eaux résiduaires de la B.A.S.F.

4.3 Dosages biologiques

La C.L.₅₀-96 heures des sources n^{os} 1, 3, 4 et 4 sp se chiffrait à 7, 7 à 12, 10 à 16 et 10 à 14 %, respectivement (Tableau 3), ce qui indique que la neutralisation n'a pas d'effet significatif sur la toxicité (source 1 vs source 3), mais qu'il y a diminution de la toxicité après traitement (source 3 vs source 4). Sur le plan de la toxicité, il n'y a pas non plus de différence entre les effluents provenant de la station-pilote et ceux de la station à échelle réelle (Tableau 3). La figure 4 donne les résultats des études menées par la B.A.S.F. Les résultats d'expériences ultérieures de la B.A.S.F. (Fig. 5) montrent que le carbone organique total a été réduit dans les eaux brutes, tout comme la toxicité de l'effluent final.

Le traitement biologique n'a pas réduit les concentrations d'ammoniac qui étaient de 100 mg/l dans les eaux d'alimentation. Bien qu'il y ait eu assez d'ammoniac dans les eaux résiduaires de la source n^o 3 pour expliquer la C.L.₅₀ observée, entre 7 et 17 %, l'extraction de l'ammoniac n'a rien changé aux valeurs de la C.L.₅₀ (Tableau 3). On a donc conclu que la toxicité de la source n^o 3 ne dépendait pas seulement de l'ammoniac. Des tests de la B.A.S.F. ont montré que la toxicité des eaux brutes (source n^o 1) était considérablement réduite après un traitement à la clinoptilolite. La figure 6 montre les résultats des essais de toxicité de la B.A.S.F. avant et après traitement par échange d'ions. Le S100 est un milieu d'échange cationique fabriqué par Bayer (Lewafit S100) et le Klinosorb est une clinoptilolite provenant de la Hongrie.

Au C.T.E.U., on a observé que l'élimination de l'ammoniac dans l'effluent final, pas toujours complète, ne réduisait la toxicité que par un facteur de 2 à 3 seulement (Tableau 3). La même constatation vaut pour l'effluent de la station-pilote après traitement à la clinoptilolite (Tableau 3). Cela indique que la toxicité de l'effluent final n'était pas due seulement à l'ammoniac. Mais des travaux de la B.A.S.F. (Fig. 6) ont indiqué une réduction totale de la toxicité quand l'ammoniac était complètement éliminé, ce qui a permis à la B.A.S.F. de conclure que l'ammoniac semble être le principal facteur de toxicité des effluents.

La C.L.₅₀-24 heures des sources n^{os} 1, 3, 4 et 4 sp est à peu près la même que la C.L.₅₀-96 heures (Tableau 3); dans ce cas, on pourrait remplacer les dosages biologiques statiques de 96 heures par des tests de 24 heures.

Les tests menés par la B.A.S.F. avec des ides mélanotes correspondent à ceux du C.T.E.U. avec des truites arc-en-ciel, mais les résultats des tests de 48 heures de la

TABLEAU 3 EFFLUENTS DE LA B.A.S.F.: C.L.₅₀-24 heures et 96 heures

| Expérience commencée le | Heures | Source | | | | | | | |
|-------------------------|--------|-------------|----------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------|--|
| | | 1 | 3 | n° 3 NH ₄ élim. | 4 | n° 4 NH ₄ élim. | sp n° 4 | sp n° 4 NH ₄ élim. | |
| 3 mars | 24 | 7.1 (5,10)* | 7.1 (5,10)* | | 16 (13.2,19.2) | | | | |
| | 96 | 7.1 (5,10)* | 7.1 (5,10)* | | 14.9 (12.3,18.1) | | | | |
| 5 mars | 24 | 7.1 (5,10)* | 7.1 (5,10)* | | 16.5 (14.4,18.9) | | | | |
| | 96 | 7.1 (5,10)* | 7.1 (5,10)* | | 16.5 (14.4,18.9) | | | | |
| 10 mars | 24 | | 12.5 (10,15)* | 15 (10,20)* | 15.5 (13.3,18) | 52 (40,75)* | | | |
| | 96 | | 12.5 (10,15)* | 12.5 (10,15)* | 15.5 (13.3,18) | 50 (40,75)* | | | |
| 12 mars | 24 | | | | 11 (10,12.1) | 47 (40,50)* | | | |
| | 96 | | | | 11 (10,12.1) | 35 (30.5,39.5) | | | |
| 17 mars | 24 | | 8.8 (7.0,11.1) | 11.5 (10.2,13) | 11 (9.4,12.8) | 38 (34.7,41.6) | | | |
| | 96 | | 8.8 (7.0,11.1) | 10 (8.0,12.5) | 11 (9.4,12.8) | 35 (30,40)* | | | |
| 19 mars | 24 | | | | 10.5 (8.4,13.1) | 25 (20,30)* | | | |
| | 96 | | | | 10.5 (8.4,13.1) | 25 (20,30)* | | | |
| 24 mars | 24 | | | | 12.5 (10,15)* | 26 (27.1,31.2) | 14 (11.3,17.4) | 30 (25.7,34.9) | |
| | 96 | | | | 12.5 (10,15)* | 23 (18.4,28.8) | 14 (12.5,15.7) | 30 (25.7,34.9) | |
| 26 mars | 24 | | | | 12.5 (10,15)* | 27 (22.6,32.3) | 10 (8.4,12) | 37 (33.6,40.7) | |
| | 96 | | | | 12.5 (10,15)* | 24 (20,30)* | 10 (8.4,12) | 32 (27.6,37.1) | |

* La C.L.₅₀ donnée est la médiane estimée. La C.L.₅₀ réelle, inconnue, se situe entre les pourcentages indiqués entre parenthèses.

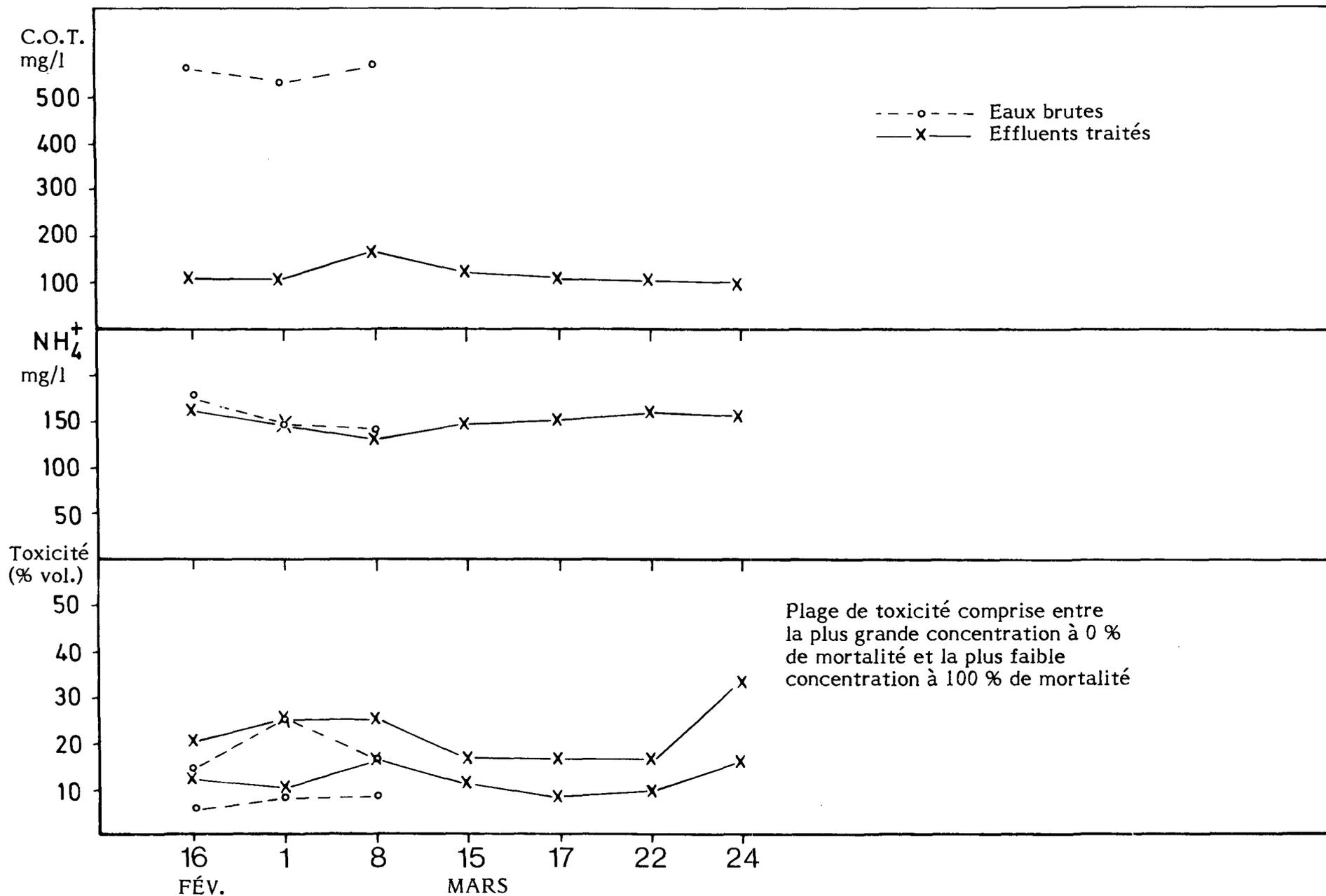


FIGURE 4

C.O.T., ammoniac et toxicité tels que déterminés par l'équipe de la B.A.S.F. au cours de l'étude conjointe B.A.S.F. - C.T.E.U.

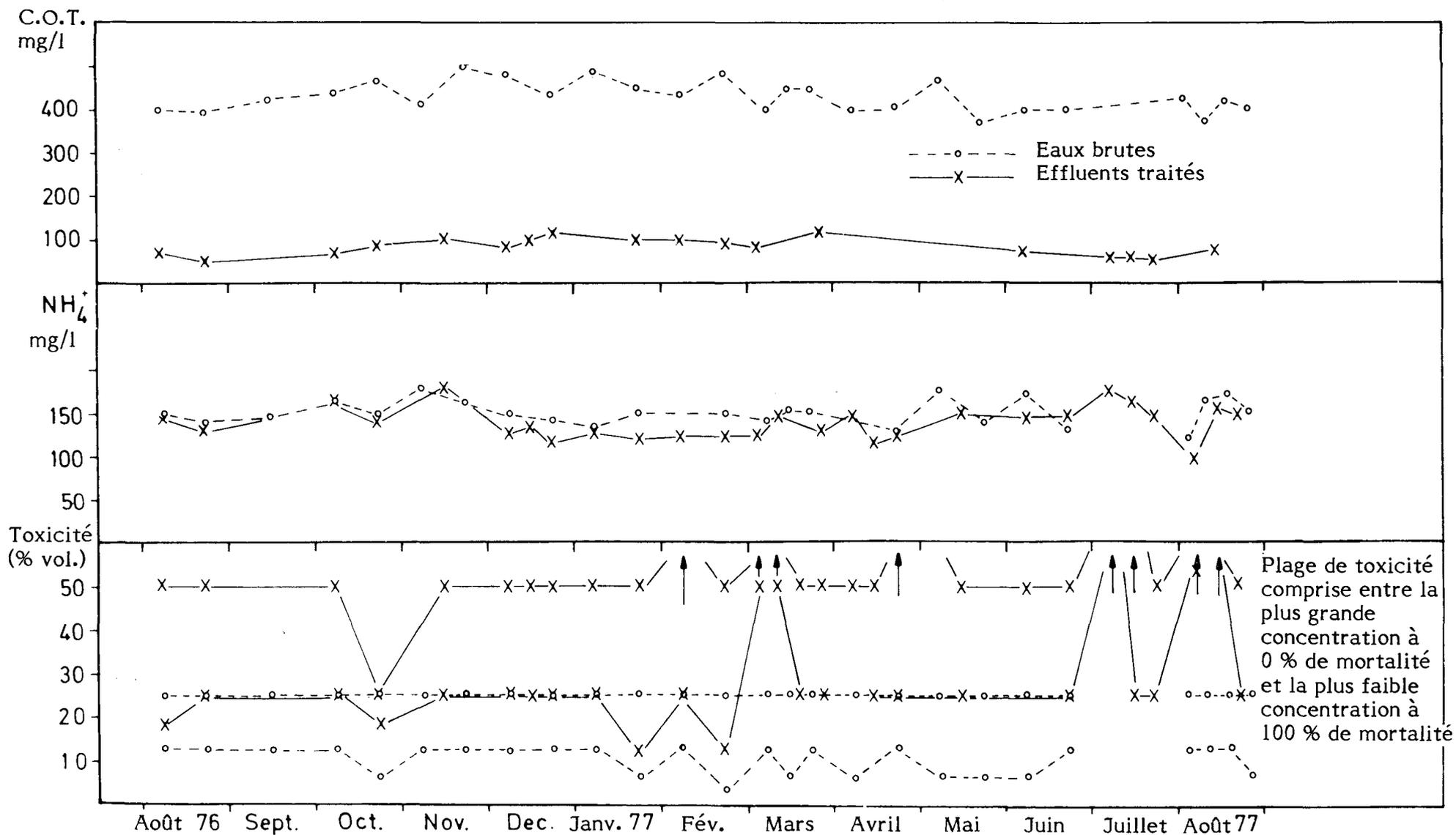


FIGURE 5 C.O.T., ammoniac et toxicité tels que déterminés par l'équipe de la B.A.S.F. au cours d'une expérience subséquente à la présente étude

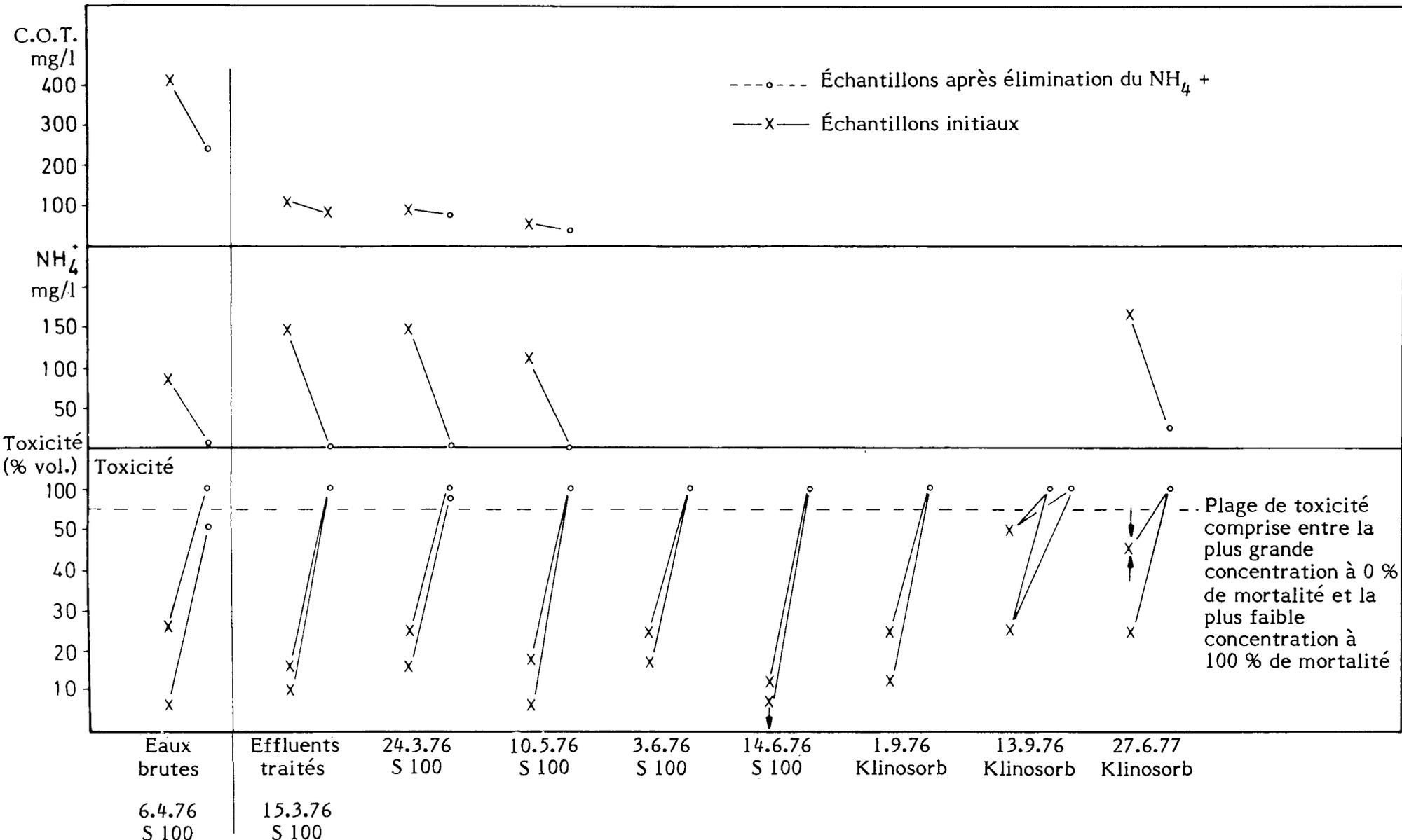


FIGURE 6 C.O.T., ammoniac et toxicité avant et après élimination de l'ammoniac dans les eaux brutes et les effluents traités

B.A.S.F. sont systématiquement plus élevés que ceux des tests de 96 heures menés par le C.T.E.U.; l'écart est toujours du même ordre de grandeur.

4.4 Analyses chimiques

L'annexe D donne les résultats d'analyses chimiques des eaux résiduaires de la B.A.S.F. Aucun autre paramètre, sauf l'ammoniac, n'a pu être relié directement à la toxicité aiguë. Les analyses quotidiennes des échantillons à concentration de 10 % ont montré que l'alcalinité et les composés azotés n'ont presque pas varié durant les quatre jours de l'expérience.

Des divergences sont apparues entre les résultats de la B.A.S.F. et ceux du C.T.E.U. pour ce qui est de la D.B.O.₅, la D.C.O. et le carbone organique total après filtration (Annexe D), mais cela peut être attribuable aux différentes techniques de filtration. La B.A.S.F. utilise du papier filtre S et White Bond 589 S et le C.T.E.U., des filtres en fibre de verre Gelman, type A.

Les dosages de l'azote (NO₂ et NO₃) de l'effluent de la source n^o 3 présentent aussi des divergences, mais la B.A.S.F. a établi que celles-ci s'expliquaient par la détérioration des échantillons durant le transport car elle a observé que les quantités de nitrate et de nitrite étaient réduites après 48 heures d'entreposage à pH 7.8 (Annexe E). À pH 3, il ne se produit aucune détérioration du nitrate, même après sept jours (Annexe E). Un test semblable, mené au C.T.E.U., a montré que le nitrate et le nitrite se détérioraient en cours d'entreposage s'il s'agissait d'effluents de la source n^o 3, ce qui n'était pas le cas pour ceux de la source n^o 1 (Annexe F).

5 RÉSUMÉ

- 1) Avec la truite arc-en-ciel, les C.L.₅₀-96 heures moyennes des eaux brutes (source n^o 1), des effluents ayant subi une décantation primaire (source n^o 3), des effluents de la clarification finale (source n^o 4) et des effluents de la station-pilote (source 4 sp) étaient évaluées à 7.1, 8.7, 13 et 12 %, respectivement.

- 2) Avec l'ide mélanote, les valeurs moyennes de la plage de C.L.₅₀ calculées lors des travaux conjoints (février et mars 1976) pour les sources n^{OS} 1, 3 et 4 étaient de 7 à 19, 12 à 17 et 12 à 23 % par volume, respectivement. La plus faible valeur correspond à la plus forte concentration n'ayant pas provoqué de mortalité et la plus forte valeur, à la plus faible concentration donnant 100 % de mortalité. Les tests réguliers, effectués d'août 1976 à août 1977, ont donné comme valeurs moyennes pour les sources n^{OS} 1 (eaux neutralisées) et 4 des plages de 10 à 25 % et de 25 à 50 % par volume, respectivement.
- 3) Après l'élimination de l'ammoniac, la C.L.₅₀-96 heures moyenne (pour la truite arc-en-ciel) des sources n^{OS} 3, 4 et 4 sp a été estimée à 12, 32 et 31 %, respectivement. Après élimination de l'ammoniac dans les effluents de la source n^O 4, il y a eu 100 % de survie dans le cas des ides mélanotes dans l'effluent non dilué.
- 4) La C.L.₅₀-24 heures et la C.L.₅₀-96 heures des effluents des sources n^{OS} 3, 4 et 4 sp était la même.
- 5) La toxicité des effluents de la source n^O 4 n'a pas changé après 4 jours d'entreposage à 15 °C.
- 6) Compte tenu de la variance de la C.L.₅₀-96 heures de la source n^O 4, il n'a fallu que quatre échantillons pour atteindre un niveau de confiance de 95 % avec 20 % de précision (13.2 ± 2.64). Pour porter la précision à 10 % (13.2 ± 1.32), il aurait fallu 14 échantillons.
- 7) Les écarts entre les résultats de la B.A.S.F. et du C.T.E.U. pour ce qui est des dosages du NO₂ et du NO₃ dans les effluents ayant subi une décantation primaire (source n^O 3), ont été attribués à la dénitrification biologique.
- 8) De la comparaison des données analytiques des dosages biologiques et de celles du rendement à long terme, on peut conclure qu'il y a concordance entre les résultats des dosages biologiques et les prévisions établies pour l'exploitation à long terme du système d'épuration.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été rendue possible par une collaboration remarquable entre de nombreuses personnes de part et d'autre de l'Atlantique. Nous tenons à remercier tout particulièrement les personnes suivantes :

- D^r H.G. Peine, B.A.S.F.
- D^r W. Haltrich, B.A.S.F.
- D^r L. Büchs, B.A.S.F.
- D^r J.D. Salloum, ministère de l'Environnement, S.P.E.
- M W.A. Neff, ministère de l'Environnement, S.P.E.
- D^r N.W. Schmidtke, ministère de l'Environnement, S.P.E.
- M. E. Pessah, ministère de l'Environnement, S.P.E.

BIBLIOGRAPHIE

Büchs, L., B.A.S.F., Ludwigshafen, R.F.A., communication personnelle, 1976.

Conn, K. et al., "Analytical Methods Manual - Wastewater Technology Centre", Burlington, Ontario, (non publié), 1976.

Loi sur les rejets d'eaux usées en R.F.A. (Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG) Bonn, R.F.A.).

Litchfield, J.T., "A Method for Rapid Graphic Solution of Time-Percent Effect Curves", Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, vol. 97, p. 399 à 408, 1949.

Litchfield, J.T. et F. Wilcoxon, "A Simplified Method of Evaluating Dose-Effect Experiments", Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, vol. 96, p. 99, 1949.

Annexe A

DOSAGES CHIMIQUES - TESTS PRÉLIMINAIRES

TABLEAU A1 DOSAGES CHIMIQUES* - TESTS PRÉLIMINAIRES

| Paramètre | Source | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| pH | 6.2 | 8.0 | 7.8 | 7.4 |
| Alcalinité ⁺ | 2.20 | 1.60 | 1.16 | 1.78 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 763 | 666 | 710 | 30 |
| D.B.O. ₅ (sans filtration) | 814 | 743 | 674 | 40 |
| D.C.O. (après filtration) | 1406 | 1170 | 1219 | 261 |
| D.C.O. (sans filtration) | 1786 | 1558 | 1424 | 312 |
| C.O.T. (après filtration) | 395 | 351 | 360 | 89 |
| C.O.T. (sans filtration) | 518 | 477 | 481 | 98 |
| A.T.K. ⁺⁺ | 139 | 115 | 124 | 108 |
| NH ₃ ** | 128 | 112 | 107 | 99 |
| NO ₃ ** | 39.5 | 26.6 | 25.0 | 0.06 |
| NO ₂ ** | 5.2 | 10.7 | 9.7 | 0.75 |
| Urée (par colorimétrie) | 10 | 5.6 | 10 | 3 |
| CN** | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.2 |
| Mélatamine** | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.01 |
| Acrylonitrile** | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Phénols | 14.7 | 10.5 | 7.1 | 0.6 |
| Matières en suspension | 297 | 415 | 406 | 47 |
| Cl ⁻ | 1440 | 1030 | 1120 | 1040 |
| F ⁻ | 4.2 | 2.4 | 2.4 | 2.0 |
| Ca | 212 | 320 | 300 | 288 |
| Co | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.03 |
| Cr | 0.11 | 0.88 | 0.80 | 0.08 |
| Ni | 0.09 | 0.15 | 0.15 | 0.06 |
| Pb | 0.90 | 0.23 | 0.15 | 0.06 |
| V | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 |
| Zn | 3.75 | 2.20 | 2.65 | 0.70 |

Les résultats sont donnés en mg/l, sauf l'alcalinité et le pH

* Résultats fournis par la B.A.S.F.

** exprimé en N

*** Par colorimétrie

+ Exprimé en mEq/l

++ Azote total de Kjeldahl

Annexe B

EFFETS DE LA DURÉE D'ENTREPOSAGE À 2 °C ET 23 °C
SUR LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES
SOURCES N^{OS} 1 ET 4

TABLEAU B1 EFFETS DE LA DURÉE D'ENTREPOSAGE À 2 °C ET 23 °C SUR LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES SOURCES N^{OS} 1 ET 4*

| Paramètre | Source | | | | | |
|-------------------------------------|--------|------|------|-----|-----|-----|
| | 1 | | | 4 | | |
| Durée d'entreposage (h) | 0 | 48 | 48 | 0 | 48 | 48 |
| Température (°C) | | 2 | 23 | | 2 | 23 |
| pH | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 7.8 | 7.6 | 7.6 |
| D.C.O.** (mg/l) | 1965 | 2166 | 2174 | 417 | 385 | 344 |
| C.O.T.** (mg/l) | 560 | 547 | 575 | 113 | 105 | 106 |
| A.T.K.*** (mg/l) | 181 | 181 | 180 | 160 | 147 | 139 |
| NH ₃ (mg/l) ⁺ | 137 | 137 | 136 | 126 | 128 | 127 |
| Phénol (mg/l) | 13 | 12.6 | 13 | 0.9 | 1.6 | 1.3 |

* Résultats fournis par la B.A.S.F.

** Sans filtration

*** Azote total de Kjeldahl

+ Exprimé en N

Annexe C

EFFET DE LA TEMPÉRATURE D'ENTREPOSAGE SUR LA C.L.₅₀⁻⁴⁸ HEURES

TABLEAU CI EFFET DE LA TEMPÉRATURE D'ENTREPOSAGE SUR
LA C.L.₅₀-48 heures*

| Source | Durée d'entrepo- sage (h) | Température (°C) | Plage de toxicité (Volume %) |
|--------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1 | 0 | - | 5.0 - 14.3 |
| | 48 | 2 | 5.6 - ** |
| | 48 | 23 | 10.0 - ** |
| 1 | 0 | - | 8.3 - 25.0 |
| | 48 | 23 | 16.7 - 25.0 |
| 3 | 0 | - | 12.5 - 16.7 |
| | 48 | 23 | 10.9 - 16.7 |
| 4 | 0 | - | 12.5 - 20.0 |
| | 48 | 2 | 10.0 - 20.0 |
| | 48 | 23 | 12.5 - 14.3 |
| 4 | 0 | - | 10.0 - 25.0 |
| | 48 | 23 | 16.7 - 50.0 |
| 4 | 0 | - | 16.7 - 25.0 |
| | 48 | 23 | 12.5 - 25.0 |

* Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité. La plus faible valeur correspond à la plus haute concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la plus faible concentration donnant 100 % de mortalité. L'ide mélanote a (Leuciscus idus melanotus) a été utilisé pour les dosages biologiques d'une durée de 48 heures

** Aucune valeur fournie

Annexe D

RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES DOSAGES BIOLOGIQUES

TABLEAU D1 RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES ET DES DOSAGES BIOLOGIQUES

Expérience n° 1

Date d'échantillonnage : 1 - 2 mars

Début de l'expérience : 3 mars

| Paramètre | Source | | | | | |
|--|------------|----------|----------|----------|-------------|----------|
| | 1 | | 3 | | 4 | |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. |
| pH | 5.4 | 5.5 | 7.8 | 7.5 | 7.8 | 7.8 |
| Alcalinité* | | 205 | | 570 | | 605 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 724 | 517 | 688 | 475 | 29 | 6 |
| D.C.O. ₅ (après filtration) | 1481 | 1347 | 1354 | 1267 | 327 | 335 |
| C.O.T. (après filtration) | 413 | 403 | 375 | 430 | 95 | 120 |
| A.T.K. | 142 | 162 | 148 | 156 | 137 | 145 |
| NH ₄ ⁺ | 111 | 135 | 111 | 118 | 116 | 138 |
| NO ₃ ⁺ | 36 | 36.7 | 16 | 5.2 | 1 | 3.5 |
| NO ₂ ⁺ | 5 | 6.3 | 12 | 25.5 | 0 | 0.1 |
| Phénols | 7 | 6.4 | 7 | 7.8 | 1 | 0.5 |
| Matières en suspension | 335 | 281 | 380 | 314 | 69 | 49 |
| Al | | 5.32 | | 4.38 | | 0.93 |
| Ca | | 260 | | 374 | | 346 |
| Cd | | 0.005 | | 0.004 | | 0.002 |
| Cr | | 2.16 | | 3.46 | | 0.14 |
| Cu | | 0.42 | | 0.50 | | 0.32 |
| Co | | 0.31 | | 0.36 | | 0.13 |
| Mg | | 4.36 | | 5.60 | | 7.93 |
| Ni | | 0.091 | | 0.048 | | 0.33 |
| Pb | | 0.11 | | 0.18 | | 0.04 |
| Zn | | 0.91 | | 1.14 | | 0.32 |
| Fe | | 15.4 | | 11.9 | | 1.4 |
| Mesure de la toxicité (%)** | 8.2 - 25.0 | 7 | | 7 | 10.0 - 25.5 | 15 |

Tous les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀ - 96 heures

+ Exprimés en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

| Expérience n° 2 Date d'échantillonnage : 3 - 4 mars Début de l'expérience : 5 mars | | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Paramètre | Source | | | | | |
| | 1 | | 3 | | 4 | |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. |
| pH | 4.2 | 4.6 | 7.7 | 7.4 | 7.8 | 7.6 |
| Alcalinité* | | 96 | | 492 | | 576 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 652 | 527 | 667 | 509 | 41 | 16 |
| D.C.O. (après filtration) | 1337 | 1347 | 1369 | 1331 | 365 | 382 |
| C.O.T. (après filtration) | 404 | 325 | 405 | 525 | 114 | 250 |
| A.T.K. | 144 | 170 | 164 | 172 | 136 | 134 |
| NH ₃ ⁺ | 112 | 102 | 113 | 106 | 112 | 110 |
| NO ₃ ⁺ | 36 | 34.2 | 29 | 17.8 | 1 | 1.5 |
| NO ₂ ⁺ | 3 | 4.4 | 10 | 16.3 | 0 | 0.1 |
| Phénols | 9 | 6.4 | 11 | 8.1 | 1 | 0.6 |
| Matières en suspension | 238 | 230 | 330 | 405 | 13 | 63 |
| Al | | | | | | |
| Ca | | 113 | | 315 | | 384 |
| Cd | | | | | | |
| Cr | | 1.5 | | 2.2 | | 0.14 |
| Cu | | 0.44 | | 0.56 | | 0.46 |
| Co | | 0.12 | | 0.14 | | 0.12 |
| Mg | | 9.7 | | 13.2 | | 16.1 |
| Ni | | 0.07 | | 0.07 | | 0.04 |
| Pb | | 0.14 | | 0.16 | | 0.04 |
| Zn | | 1.50 | | 1.1 | | 0.7 |
| Fe | | | | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | | 7.1 | | 7.1 | | 16.5 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃** Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

| Expérience n° 3 Date d'échantillonnage : 8 - 9 mars Début de l'expérience : 10 mars | | | | | | |
|---|-------------|----------|-------------------------------|-------------|----------|----------|
| Paramètre | Source | | | | | |
| | 3 | | n° 3 NH ₄ élim. | | 4 | |
| | | | n° 4 NH ₄ élim. | | | |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. |
| pH | 8.4 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| Alcalinité* | | 552 | 468 | | 576 | 528 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 835 | 572 | 504 | 111 | 51 | 34 |
| D.C.O. ₅ (après filtration) | 1560 | 1560 | 1448 | 647 | 608 | 512 |
| C.O.T. (après filtration) | 417 | 520 | 445 | 158 | 195 | 145 |
| A.T.K. | 161 | 174 | 49 | 140 | 169 | 21 |
| NH ₃ ⁺ | 108 | 100 | 6 | 101 | 100 | 0 |
| NO ₃ ⁺ | 27 | 8.7 | 22 | 10 | 9 | 8 |
| NO ₂ ⁺ | 6 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Phénols | 121 | 8.5 | 7.5 | 0.6 | 2.0 | 0.08 |
| Matières en suspension | 423 | 129 | 8 | 33 | 28 | 9 |
| Al | | | | | | |
| Ca | | 483 | 467 | | 400 | 367 |
| Cd | | | | | | |
| Cr | | 0.5 | < 0.03 | | < 0.05 | < 0.02 |
| Cu | | 0.4 | 0.13 | | 0.33 | 0.21 |
| Co | | 0.14 | 0.14 | | 0.14 | 0.13 |
| Mg | | 3.17 | 5.12 | | 3.27 | 5.47 |
| Ni | | 0.053 | 0.035 | | 0.037 | 0.023 |
| Pb | | 0.7 | 0.05 | | 0.05 | 0.04 |
| Zn | | 0.45 | 0.19 | | 0.60 | 0.53 |
| Fe | | | | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | 12.5 - 16.7 | 12.5 | 12.5 | 16.7 - 25.0 | 15.5 | 50 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU DI (suite)

Expérience n° 4
 Date d'échantillonnage : 10 - 11 mars
 Début de l'expérience : 12 mars

| Paramètre | Source | | |
|--|----------|----------|-------------------------------|
| | 4 | | n° 4 NH ₄ élim. |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. |
| pH | 7.9 | 8.0 | 8.0 |
| Alcalinité* | | 584 | 560 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 153 | 45 | 25 |
| D.C.O. (après filtration) | 551 | 636 | 556 |
| C.O.T. (après filtration) | 157 | 205 | 195 |
| A.T.K. | 126 | 132 | 33 |
| NH ₃ ⁺ | 107 | 112 | 8 |
| NO ₃ ⁺ | 14 | 15.6 | 13.3 |
| NO ₂ ⁺ | 0 | 0.3 | 0.1 |
| Phénols | 26 | 0.9 | 0.8 |
| Matières en suspension | 51 | 18 | 4 |
| Al | | | |
| Ca | | 833 | 500 |
| Cd | | | |
| Cr | | < 0.02 | < 0.02 |
| Cu | | 0.33 | 0.24 |
| Co | | 0.15 | 0.16 |
| Mg | | 3.40 | 4.48 |
| Ni | | 0.048 | 0.037 |
| Pb | | 0.04 | 0.04 |
| Zn | | 0.63 | 0.53 |
| Fe | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | | 11 | 35 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

Expérience n° 5

Date d'échantillonnage : 15 - 16 mars

Début de l'expérience : 17 mars

| Paramètre | Source | | | | | |
|--|----------|----------|-------------------------------|-------------|----------|-------------------------------|
| | 3 | | n° 3 NH ₄ élim. | 4 | | n° 4 NH ₄ élim. |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. |
| pH | | 7.9 | 7.9 | | 8.0 | 8.1 |
| Alcalinité* | | 464 | 440 | | 456 | 432 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 652 | 246 | 268 | 41 | 7 | 2 |
| D.C.O. ₅ (après filtration) | 1266 | 1267 | 1251 | 331 | 379 | 362 |
| C.O.T. (après filtration) | 352 | 380 | 365 | 101 | 115 | 115 |
| A.T.K. | 149 | 139 | 43 | 132 | 130 | 15 |
| NH ₃ ⁺ | 101 | 94 | 16 | 108 | 104 | 0 |
| NO ₃ ⁺ | 20 | 6.4 | 6.2 | 1 | 0 | 0 |
| NO ₂ ⁺ | 4 | 14.9 | 14.8 | 0 | 0 | 0 |
| Phénols | 8 | 0 | 0 | 23 | | |
| Matières en suspension | 256 | 148 | 7 | 9 | 16 | 5 |
| Al | | | | | | |
| Ca | | 340 | 432 | | 378 | 444 |
| Cd | | | | | | |
| Cr | | 0.55 | 0.01 | | 0.01 | 0.04 |
| Cu | | 0.31 | 0.16 | | 0.16 | 0.12 |
| Co | | 0.16 | 0.14 | | 0.15 | 0.14 |
| Mg | | 11.4 | 15.0 | | 12.2 | 18.1 |
| Ni | | 0.04 | 0.03 | | 0.04 | 0.02 |
| Pb | | 0.08 | 0.03 | | 0.03 | 0.005 |
| Zn | | 1.0 | 0.4 | | 0.5 | 0.4 |
| Fe | | | | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | | 8.8 | 10 | 11.1 - 16.7 | 11 | 35 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

Expérience n° 6

Date d'échantillonnage : 17 - 18 mars

Début de l'expérience : 19 mars

| Paramètre | Source | | |
|--|----------|-------------------------------|----------|
| | 4 | n° 4 NH ₄ élim. | |
| | | B.A.S.F. | C.T.E.U. |
| pH | 7.8 | 7.8 | 7.8 |
| Alcalinité* | | 481 | 418 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 34 | 17 | 9 |
| D.C.O. ₅ (après filtration) | 355 | 383 | 400 |
| C.O.T. (après filtration) | 105 | 115 | 110 |
| A.T.K. | 143 | 138 | 39 |
| NH ₃ ⁺ | 115 | 114 | 24 |
| NO ₃ ⁺ | 2 | 0.1 | 0.1 |
| NO ₃ ⁺ | 0 | 0 | 0 |
| NO ₂ ⁺ | 0 | 0 | 0 |
| Phénols | 10 | 0.8 | 0.9 |
| Matières en suspension | 34 | 39 | 10 |
| Al | | | |
| Ca | | 420 | 486 |
| Cd | | | |
| Cr | | 0.10 | 0.05 |
| Cu | | 0.17 | 0.13 |
| Co | | 0.13 | 0.11 |
| Mg | | 10.9 | 16.6 |
| Ni | | 0.05 | 0.04 |
| Pb | | 0.03 | 0.01 |
| Zn | | 0.65 | 0.52 |
| Fe | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | 8.3-16.7 | 10.5 | 25 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L. 50-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

Expérience n° 7

Date d'échantillonnage : 22 - 23 mars

Début de l'expérience : 24 mars

| Paramètre | Source | | | | | |
|--|----------|----------|-------------------------------|-------------|---------------------------------------|----------|
| | 4 | | n° 4 NH ₄ élim. | | 4 sp n° 4 NH ₄ élim. | |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. |
| pH | 7.8 | 7.7 | 7.9 | 7.9 | 7.9 | 7.9 |
| Alcalinité* | | 496 | 476 | | 492 | 444 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 29 | 16 | 10 | 42 | 18 | 10 |
| D.C.O. (après filtration) | 283 | 390 | 373 | 290 | 348 | 382 |
| C.O.T. (après filtration) | 89 | 94 | 86 | 93 | 92 | 87 |
| A.T.K. | 134 | 149 | 46 | 126 | 158 | 31 |
| NH ₄ ⁺ | 123 | 124 | 30 | 116 | 118 | 26 |
| NO ₃ ⁺ | 2 | 0.2 | 0.4 | 9 | 0.5 | 0.5 |
| NO ₂ ⁺ | 0 | 0 | 0 | 3 | 3.5 | 3.5 |
| Phénols | 2 | 0.8 | 0.8 | 2 | 0.8 | 0.8 |
| Matières en suspension | 30 | 28 | 7 | 14 | 28 | 16 |
| Al | | | | | | |
| Ca | | 290 | 354 | | 204 | 348 |
| Cd | | | | | | |
| Cr | | 0.06 | 0.02 | | 0.07 | 0.08 |
| Cu | | 0.24 | 0.12 | | 0.14 | 0.07 |
| Co | | 0.14 | 0.14 | | 0.10 | 0.11 |
| Mg | | 5.5 | 8.4 | | 4.4 | 10.0 |
| Ni | | 0.04 | 0.03 | | 0.03 | 0.03 |
| Pb | | 0.02 | 0.01 | | 0.02 | 0.02 |
| Zn | | 0.68 | 0.63 | | 0.40 | 0.48 |
| Fe | | | | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | | 12.5 | 23 | 10.0 - 16.7 | 14 | 30 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de la C.L.₅₀-96 heures

+ Exprimé en N

(Suite.../)

TABLEAU D1 (suite)

Expérience n° 8
 Date d'échantillonnage : 24 - 25 mars
 Début de l'expérience : 26 mars

| Paramètre | Source | | | | | |
|--|-------------|----------|-------------------------------|----------|----------|----------------------------------|
| | 4 | | n° 4 NH ₄ élim. | 4 sp | | n° 4 sp NH ₄ élim. |
| | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. | B.A.S.F. | C.T.E.U. | C.T.E.U. |
| pH | 7.8 | 7.4 | 7.7 | 7.7 | 7.8 | 7.6 |
| Alcalinité* | | 502 | 420 | | 494 | 408 |
| D.B.O. ₅ (après filtration) | 20 | 12 | 6 | 28 | 13 | 7 |
| D.C.O. (après filtration) | 262 | 390 | 382 | 328 | 374 | 376 |
| C.O.T. (après filtration) | 83 | 93 | 81 | 83 | 86 | 79 |
| A.T.K. | 138 | 157 | 38 | 148 | 144 | 36 |
| NH ₃ ⁺ | 119 | 113 | 31 | 126 | 109 | 28 |
| NO ₃ ⁺ | 0 | 0 | 0.1 | 1 | 0.7 | 0.7 |
| NO ₂ ⁺ | 0 | 0 | 0 | 1 | 1.6 | 1.6 |
| Phénols | 20 | 0.7 | 0.7 | 14 | 0.9 | 0.8 |
| Matières en suspension | 14 | 19 | 3 | 25 | 28 | 5 |
| Al | | | | | | |
| Ca | | 342 | 394 | | 330 | 376 |
| Cd | | | | | | |
| Cr | | 0.06 | 0.04 | | 0.10 | 0.04 |
| Cu | | 0.22 | 0.15 | | 0.15 | 0.06 |
| Co | | 0.12 | 0.12 | | 0.11 | 0.12 |
| Mg | | 6.4 | 9.0 | | 6.4 | 7.3 |
| Ni | | 0.04 | 0.04 | | 0.03 | 0.06 |
| Pb | | 0.01 | 0.02 | | 0.02 | 0.02 |
| Zn | | 0.58 | 0.45 | | 0.52 | 0.42 |
| Fe | | | | | | |
| Mesure de la toxicité (%)** | 16.7 - 33.3 | 12.5 | 24 | | 10 | 32 |

Al, Fe et Cd non dosés

Les résultats sont exprimés en mg/l sauf le pH et la toxicité

* En équivalent de CaCO₃

** Les résultats fournis par la B.A.S.F. sont sous forme de plage de toxicité; la plus faible valeur correspond à la plus forte concentration sans mortalité et la plus forte valeur, à la concentration la plus faible donnant 100 % de mortalité. Les résultats du C.T.E.U. sont ceux d'essais de C.L. 50-96 heures

+ Exprimé en N

Annexe E

**DOSAGE DU NO₃ ET NO₂
DES EAUX RÉSIDUAIRES NEUTRALISÉES DE LA B.A.S.F.**

TABLEAU E1 DOSAGE DU NO₃ ET DU NO₂ DANS LES EAUX RÉSIDUAIRES NEUTRALISÉES DE LA B.A.S.F.*

Un prélèvement des effluents au point d'échantillonnage (2) (effluents neutralisés de l'égout principal, canal XI), effectué le 13 avril 1976, a été divisé en deux aliquots :

- le premier a été homogénéisé et mélangé à une solution de 100 mg NO₃/l (= 23 mg NO₃/l-N), dont une partie a été acidifiée à pH 3;
- le deuxième aliquot a été filtré et mélangé à une solution de 100 mg NO₃/l, dont une partie fut aussi acidifiée à pH 3.

| Traitement | Description de l'échantillon | Temps écoulé entre la préparation et le dosage | | | | | | | |
|------------|------------------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | 0 heure | | 24 heures | | 48 heures | | 7 jours | |
| | | NO ₃ | NO ₂ | NO ₃ | NO ₂ | NO ₃ | NO ₂ | NO ₃ | NO ₂ |
| 1 | Homogénéisation, pH 7.8 | 19 | 9 | | | | | | |
| | + 23 mg NO ₃ /l, pH 7.8 | 43 | 9 | 22 | 15 | 6 | 8 | 1 | 1 |
| | + 23 mg NO ₃ /l, pH 3 | 44 | < 1 | 44 | < 1 | 44 | < 1 | 44 | < 1 |
| 2 | Filtration, pH 7.8 | 18 | 8 | | | | | | |
| | + 23 mg NO ₃ /l, pH 7.8 | 43 | 8 | 39 | 10 | 36 | 15 | 12 | 19 |
| | + 23 mg NO ₃ /l, pH 3 | 43 | < 1 | 43 | < 1 | 42 | < 1 | 44 | 2 |

Baisse de la concentration du NO₃ dans les échantillons neutralisés. L'effet était le plus marqué dans l'échantillon homogénéisé que dans l'échantillon filtré. Aucune variation n'a été observée dans les échantillons à pH 3.

Augmentation du NO₂ dans l'échantillon neutralisé et filtré, faible augmentation, suivie d'une diminution dans l'échantillon neutralisé et homogénéisé. Il y a eu une diminution immédiate du NO₂ dans les échantillons à pH 3.

Résultats fournis par la B.A.S.F.

* Les résultats sont donnée en mg/l-N, à l'exception du pH.

Annexe F

**COMPARAISON DES DOSAGES DES NITRATES ET DES NITRITES
EFFECTUÉS PAR LA B.A.S.F. ET LE C.T.E.U.**

TABLEAU F1 COMPARAISON DES DOSAGES DES NITRATES ET DES NITRITES EFFECTUÉS
PAR LA B.A.S.F. ET LE C.T.E.U.*

| Expérience n° | Date d'analyse au C.T.E.U. | Source | | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------------------------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|----|
| | | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | |
| | | NO ₂ | | NO ₃ | | NO ₂ | | NO ₃ | | NO ₂ | | NO ₃ | |
| CTEU | BASF | CTEU | BASF | CTEU | BASF | CTEU | BASF | CTEU | BASF | CTEU | BASF | | |
| 1 | 4 mars | 6 | 5 | 37 | 36 | 26 | 12 | 5 | 16 | 0.1 | 0 | 4 | 1 |
| | 10 mars | 6 | | 27 | | 0 | | 3.4 | | | | | |
| | 15 mars | 6 | | 33 | | 0.1 | | 2.9 | | | | | |
| | 18 mars | 6 | | 32 | | 0 | | 0 | | | | | |
| 2 | 5 mars | 4 | 3 | 34 | 36 | 16 | 10 | 18 | 29 | 0.1 | 0 | 1 | 1 |
| | 10 mars | 4 | | 31 | | 30 | | 0 | | | | | |
| | 15 mars | 3 | | 35 | | 0.1 | | 3 | | | | | |
| | 18 mars | 3 | | 37 | | 0 | | 1.5 | | | | | |
| 3 | 10 mars | | | | | 0 | 6 | 8.7 | 2.7 | 0 | 0 | 8.2 | 10 |
| | 18 mars | | | | | 0.8 | | 6.9 | | | | | |

* Toutes les valeurs sont en mg/l-N

Annexe G

DONNÉES SUR LE RENDEMENT DU PROCÉDÉ À LONG TERME

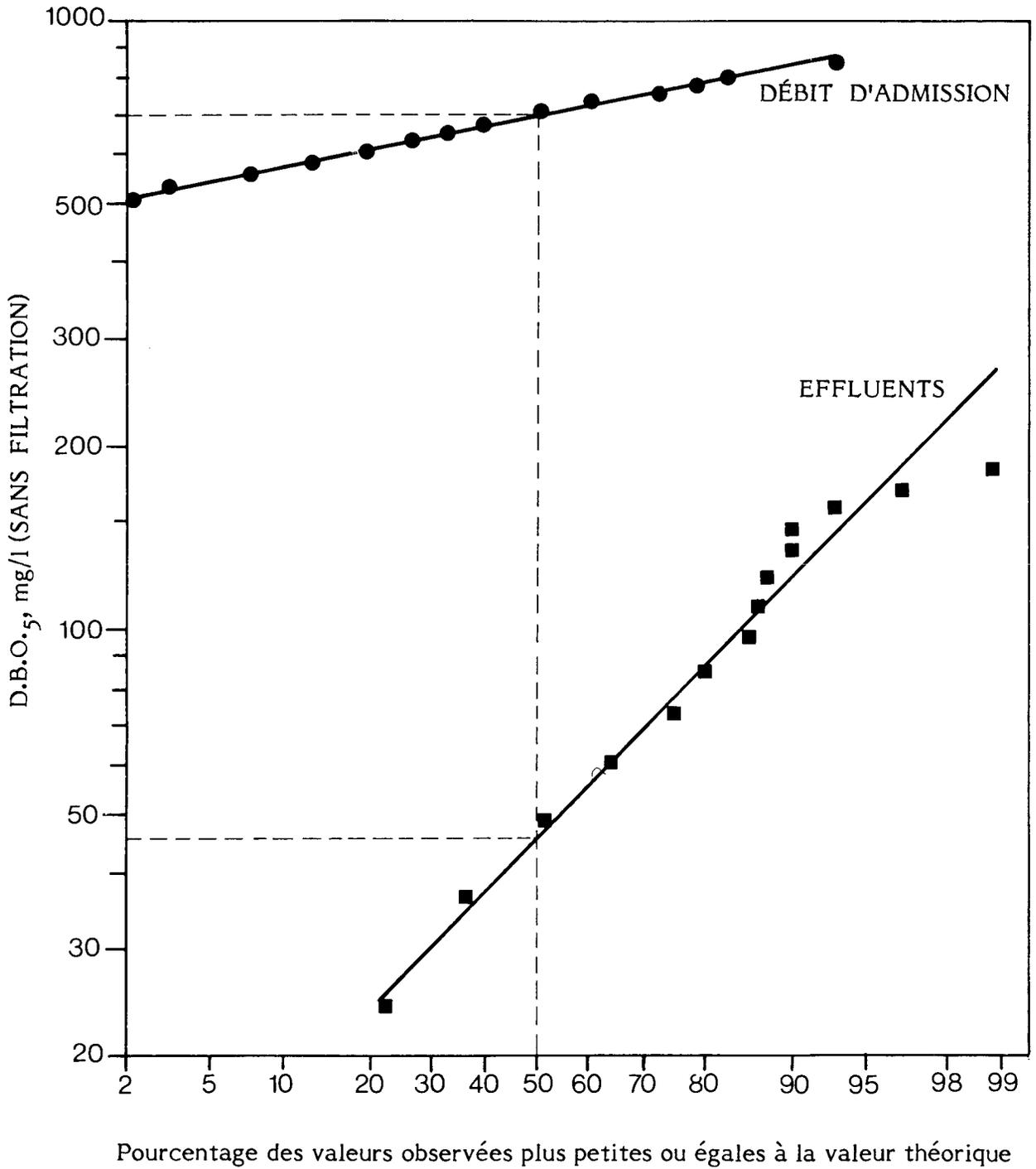
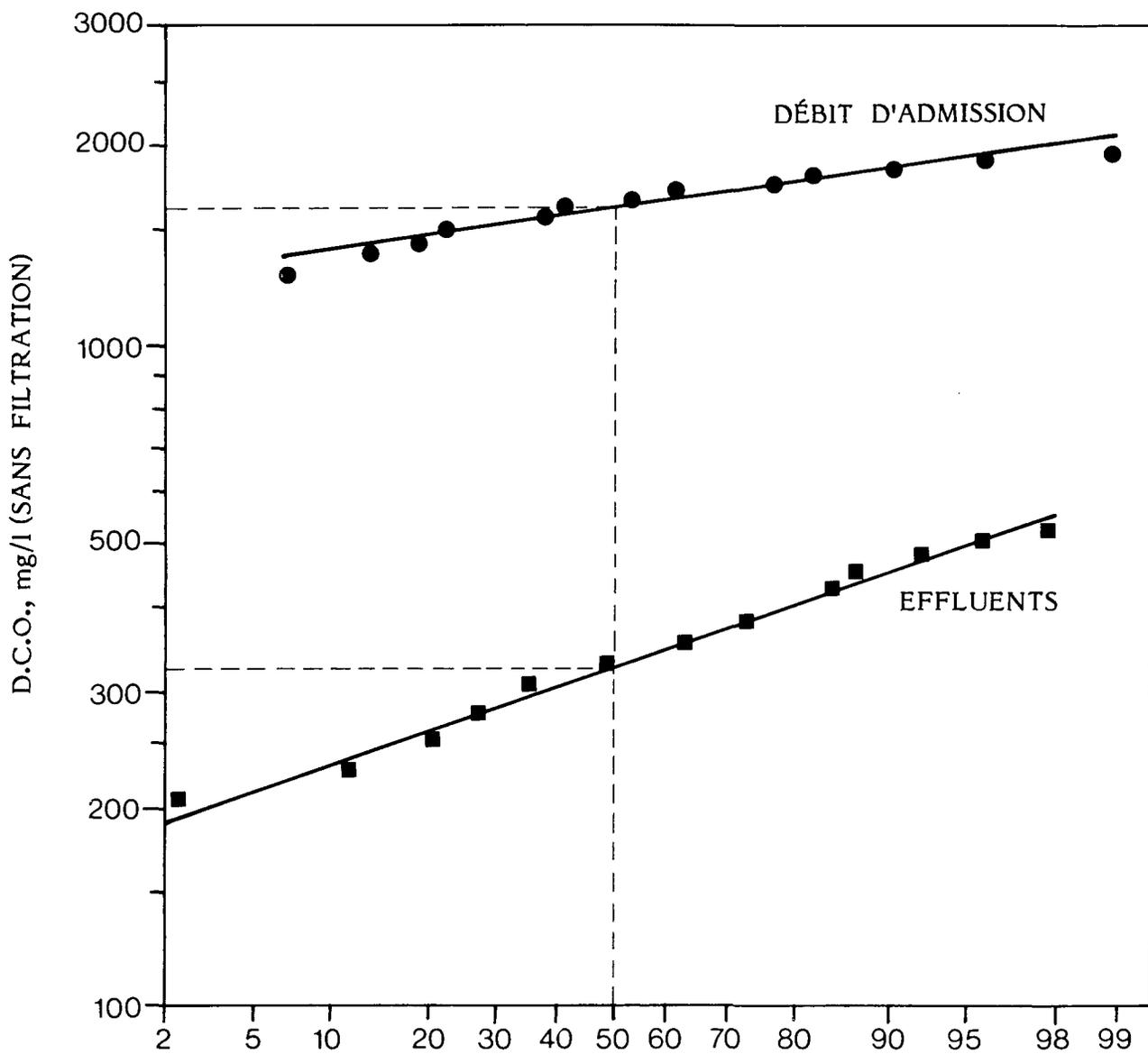
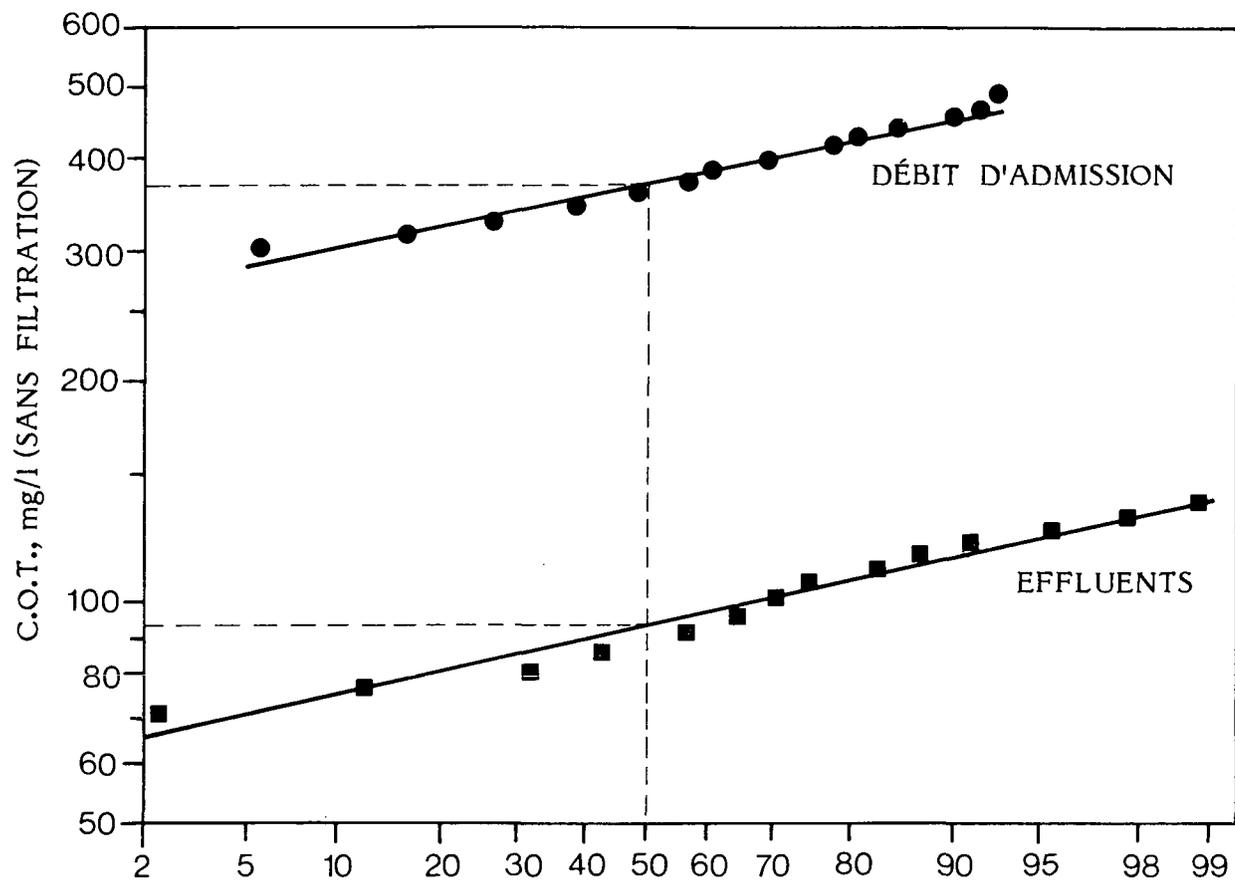


FIGURE G1 D.B.O.₅ pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F.



Pourcentage des valeurs observées plus petites ou égales à la valeur théorique

FIGURE G2 D.C.O. pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F.



Pourcentage des valeurs observées plus petites ou égales à la valeur théorique

FIGURE G3 C.O.T. pour la station d'épuration biologique de la B.A.S.F.

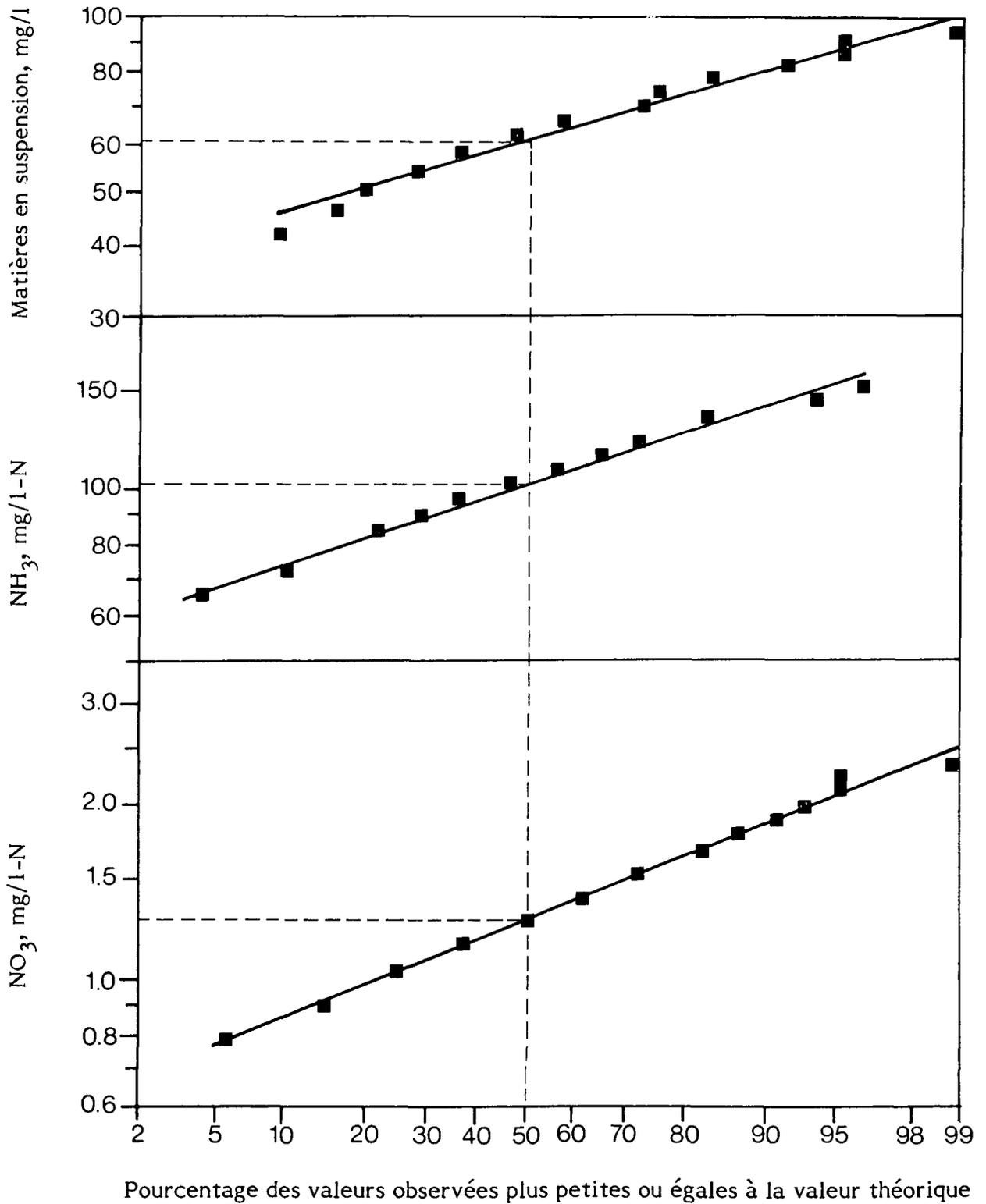


FIGURE G4 Matières en suspension, ammoniac et nitrate dans les effluents finals, suite au traitement biologique de la B.A.S.F.