



HAL
open science

Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique

A. Hédit

► **To cite this version:**

A. Hédit. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique. Cemagref Editions, pp.163, 1990, Coll. Etudes du Cemagref, série Ressources en eau, n° 1, 2-85362-183-9. hal-02576172

HAL Id: hal-02576172

<https://hal.inrae.fr/hal-02576172v1>

Submitted on 24 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDES

Ressources en eau

PUB00002980

n° 1



Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique

Alain HÉDUIT

UNIVERSITÉ
PARIS
VAL-DE-MARNE

EPHA GMA 12 EF



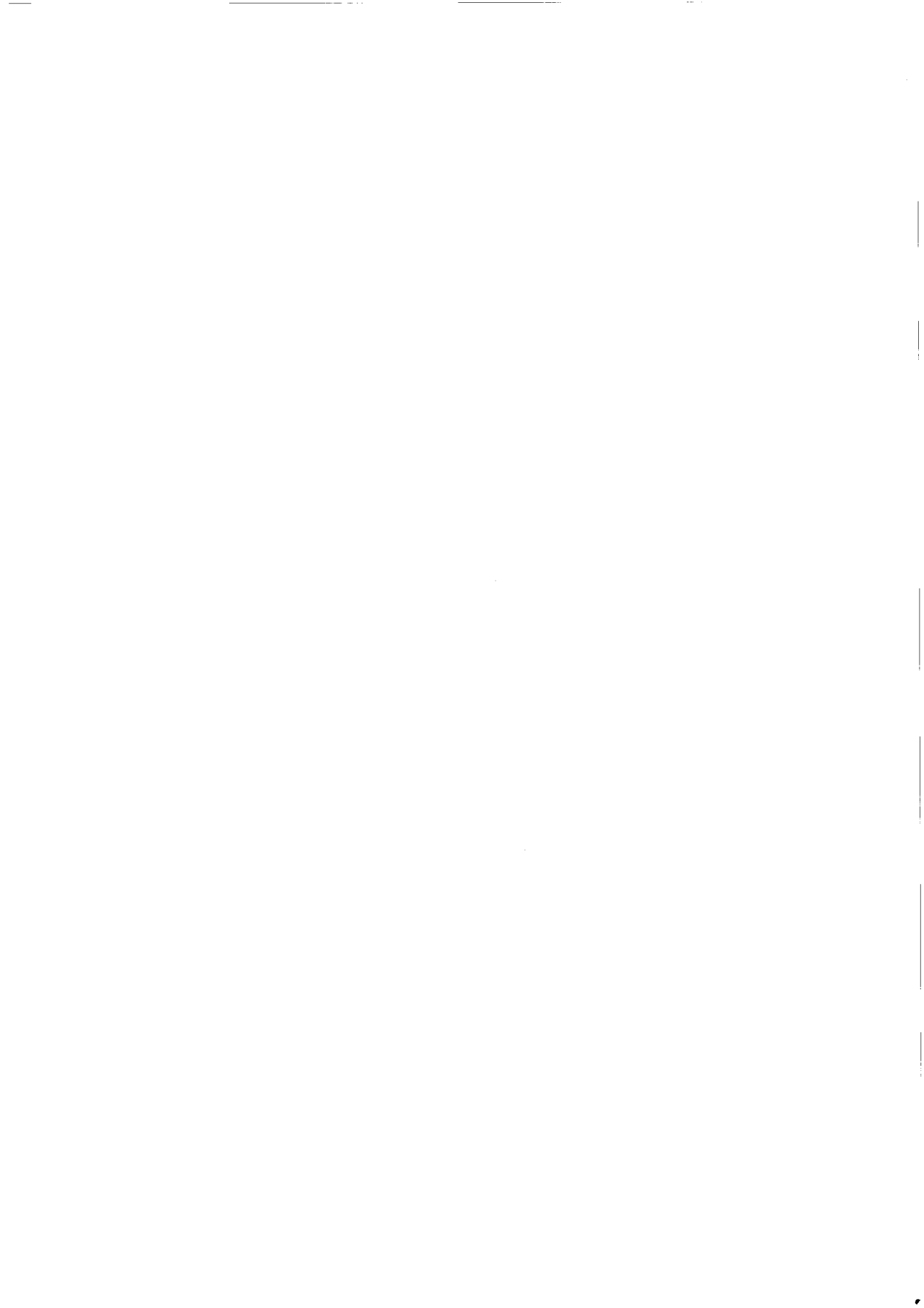
POTENTIEL D'ÉLECTRODE DE PLATINE EN ÉPURATION BIOLOGIQUE

A. Héduit



CENTRE NATIONAL
DU MACHINISME AGRICOLE
DU GÉNIE RURAL
DES EAUX ET DES FORÊTS

GRUPEMENT ANTONY
DIVISION O.E.P.P.
14, avenue de Saint-Mandé
75012 Paris
Tél : (1) 43 43 97 84



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PARIS-VAL-DE-MARNE**

Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

présentée par

Alain HEDUIT

**POTENTIEL D'ELECTRODE DE
PLATINE EN EPURATION BIOLOGIQUE**

Le 7 juillet 1989 devant le jury composé de :

MM. D. THEVENOT	Président
D. FONTVIEILLE M. RUMEAU	Rapporteurs
P. BOUTIN J. CLAVILIER L. LECLERC J. LESAVRE	Examineurs

Collection *ETUDES*

Série Hydraulique Agricole

N° 1. Etude de la qualité des eaux de drainage, R. Belamie et B. Vollat ; **Diagnostic de risque de lessivage d'azote en fin de campagne culturale**, T. Guérin ; **La tranchée de drainage**, D. Zimmer ; **Une nouvelle expression de la hauteur équivalente**, G. Guyon ; **A propos des coefficients de forme de la nappe libre drainée**, B. Lesaffre.

N° 2. Hydraulique au voisinage du drain. Méthodologie et premiers résultats. Application au diagnostic du colmatage minéral des drains, Ch. Lennoz et K. Zaïdi.

N° 3. Drainage. Secteurs de références. Recueil des expérimentations, B. Vincent.

N° 4. Fonctionnement hydrologique et hydraulique du drainage souterrain des sols temporairement engorgés : débits de pointe et modèle SIDRA, B. Lesaffre.

N° 5. Transferts hydriques en sols drainés par tuyaux enterrés. Compréhension des débits de pointe et essai de typologie des schémas d'écoulement, D. Zimmer.

N° 6. Réseaux collectifs d'irrigation ramifiée sous pression. Calcul et fonctionnement, J. Béthery

A paraître :

N° 7. Géologie des barrages et des retenues de petites dimensions, D. Lautrin

Série Forêt

N° 1. Annales 1988 du département Forêt

N° 2. Le Massif Central Cristallin Analyse du milieu - Choix des essences, Alain Franc.

A paraître :

Cultures d'arbres à bois précieux en prairies pâturées en Auvergne, J.- L. Guitton, G. Bretière, S. Saar.

Annales 1989 du département Forêt

Typologie forestière de la bordure Sud-Ouest du Massif Central, Thomas Curt

Série Ressources en eau

N° 1. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique, A. Héduit

Le CEMAGREF est un organisme de recherches dans les domaines de l'eau, de l'équipement pour l'agriculture et l'agroalimentaire, de l'aménagement et de la mise en valeur du milieu rural et des ressources naturelles.

En contact permanent avec les agents économiques et les collectivités, il cherche à constituer des outils mieux adaptés dans différents secteurs d'activités :

- eau
- risques naturels et technologiques
- montagne et zones défavorisées
- forêts
- machinisme agricole
- équipement des industries agroalimentaires
- production et économie agricoles.

Le CEMAGREF est un Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique sous le tutelle des ministères de la Recherche et de l'Agriculture.

Il emploie 970 agents dont 420 scientifiques répartis en 10 groupements : Aix-en-Provence, Antony, Bordeaux, Clermont-Ferrand, Grenoble, Lyon, Montpellier, Nogent-sur-Vernisson, Outre-Mer (La Martinique), Rennes.

J'adresse en premier lieu mes remerciements au *Professeur D. THEVENOT* qui a assuré la direction scientifique de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement *Monsieur L.A. LECLERC*, Ingénieur du GREF, qui m'a permis d'entreprendre et de mener à bien ce travail à la Division Qualité des Eaux, Pêche et Pisciculture du CEMAGREF à PARIS.

Ma gratitude va également aux *Professeurs M. RUMEAU* de l'Université Sciences et Techniques du Languedoc à MONTPELLIER et *D. FONTVIELLE* de l'Université de Savoie à CHAMBERY qui ont bien voulu remplir le rôle de rapporteurs.

Je suis très honoré de l'intérêt manifesté par *Messieurs P. BOUTIN*, Ingénieur en Chef du GREF, chef du département Ressources en Eau au CEMAGREF, *J. CLAVILIER*, Directeur de Recherche au CNRS, et *J. LESAVRE*, Directeur du CREATE à l'Agence Financière de Bassin Seine-Normandie, qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à *Madame J. ALLGEYER* qui a assuré la dactylographie et la composition de ce document. Je remercie également tous les collègues de la Division ainsi que *Marina COQUERY* et *Christine DESVIGNES* pour leur collaboration scientifique.

Que toutes les autres personnes ayant pris une part active à ces travaux trouvent ici l'expression de ma gratitude.



I - INTRODUCTION	17
II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	20
II.1. Potentiel d'oxydo-réduction	
définition et mesure	20
II.1.1. Aspects thermodynamiques	20
II.1.2. Aspects cinétiques	21
II.1.2.1. Courbes intensité-potentiel	22
II.1.2.2. Densité de courant d'échange à l'équilibre	23
II.1.3. Principe de mesure	26
II.1.4. Electrode de mesure	26
II.1.5. Electrode de référence	27
II.1.6. Jonction électrolytique	28
II.1.7. Expression du résultat	28
II.2. L'électrode de platine	29
II.2.1. Limites de stabilité du platine et de ses principaux oxydes	29
II.2.2. Caractérisation électrochimique de la surface de l'électrode de mesure	32
II.2.2.1. Technique utilisée	32
II.2.2.2. Facteur de rugosité	33
II.2.2.3. Bilan de charge	34
II.2.2.4. Identification et effet du sulfure de platine	35
II.2.3. Prétraitements du platine	36
II.2.3.1. Rinçage à l'eau	36
II.2.3.2. Prétraitements mécaniques	36
II.2.3.3. Prétraitements chimiques	36
II.2.3.4. Prétraitements électrolytiques ou électrochimiques	37
II.2.3.5. Prétraitement thermique	37
II.3. Potentiel d'électrode de platine dans une eau (naturelle ou résiduaire) ou une boue activée	37
II.3.1. Espèces chimiques susceptibles de régir le potentiel	37
II.3.1.1. Protons et espèces oxygénées du platine	37
II.3.1.2. Oxygène dissous	40
II.3.1.3. Formes minérales de l'azote	41
II.3.1.4. Formes minérales du soufre	45
II.3.1.5. Sels de fer et de manganèse	46
II.3.1.6. Produits de l'activité biologique	46
II.3.2. Densités de courant d'échange à l'équilibre	48
II.3.3. Reproductibilité de la mesure	48

II.4. Applications de la mesure de potentiel d'électrode de platine à l'épuration des eaux usées	49
II.4.1. Evaluation des conditions de fonctionnement des stations d'épuration	49
II.4.1.1. Suivi du potentiel sur échantillons de boues extraits du bassin d'aération	49
II.4.1.2. Suivi du potentiel dans les ouvrages	52
II.4.2. Asservissement des aérateurs	54
II.4.3. Suivi des digesteurs	57
II.5. - Discussion	57

III - MATERIEL ET METHODES 59

III.1. Conception et dimensionnement des pilotes de stations à boues activées	59
III.1.1. Alimentation	60
III.1.2. Bassins d'aération	60
III.1.3. Systèmes d'aération	60
III.1.4. Régulation de la température des boues	62
III.1.5. Décanteurs	62
III.1.6. Recirculation des boues	62
III.2. Paramètres analytiques de suivi des pilotes	62
III.2.1. Potentiels d'électrodes de platine	62
III.2.2. Oxygène dissous	62
III.2.3. pH	62
III.2.4. Température	63
III.2.5. Analyse des boues	63
III.2.6. Qualité de l'eau	63
III.3. Cellule de mesures	63
III.4. Caractéristiques de 3 stations d'épuration étudiées	64
III.5. Electrodes et techniques de prétraitement du platine	65
III.5.1. Electrodes de mesure	65
III.5.2. Electrodes de référence	65
III.5.3. Contrôle du couple d'électrodes	66
III.5.4. Prétraitement par lavage	66
III.5.5. Poissage du métal	66
III.5.6. Prétraitement thermique	67
III.5.7. Prétraitements chimiques	67
III.5.8. Prétraitements électrochimiques	67
III.6. Système d'acquisition automatique de données	67
III.7. Equipement d'électrochimie	68

IV - MESURE DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE PLATINE DANS LES BOUES ACTIVEES	69
IV.1. Prétraitement et réponse de l'électrode	69
IV.1.1. Suivi du potentiel sur échantillons de boues extraites du bassin d'aération	69
IV.1.2. Suivi du potentiel dans les bassins d'aération	70
IV.2. Potentiel de jonction	72
IV.3. Mise à la terre	73
V - RELATIONS ENTRE ETAT DE SURFACE ET POTENTIEL D'ELECTRODE DE PLATINE DANS DES BOUES ACTIVEES	74
V.1. Caractérisation électrochimique de la surface du platine	74
V.1.1. Allure des tracés voltammétriques	74
V.1.2. Facteurs de rugosité et bilans de charge	78
V.1.2.1. Principe de détermination	78
V.1.2.2. Résultats	78
V.2. Incidence du prétraitement sur la réponse d'une électrode	80
V.2.1. Polissage	80
V.2.2. Adsorption de chlorures	82
V.2.3. Adsorption de sulfures	82
V.2.4. Prétraitement électrochimique	84
V.2.5. Discussion	86
V.3. Conditions de contamination du platine dans les boues activées	86
V.3.1. Aérobiose	86
V.3.2. Anoxie peu sévère	87
V.3.3. Anaérobiose sévère	88
V.3.4. Discussion	89
VI. MESURE DE DENSITES DE COURANT D'ECHANGE SUR PLATINE DANS DES BOUES ACTIVEES	90
VI.1 Allure des tracés obtenus	90
VI.2 - Calibrage de la méthode	91
VI.2.1. Vitesse d'exploration des potentiels	91
VI.2.2. Amplitude de la gamme explorée	93
VI.3 - Résultats	94

VII - INFLUENCE DE DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES SUR LE POTENTIEL D'ELECTRODE DANS LES BOUES ACTIVEES	95
VII.1 - pH	95
VII.2 - Oxygène dissous	99
VII.2.1. Mesures effectuées en continu sur pilotes	100
VII.2.2. Mesures effectuées en discontinu sur pilote	102
VII.2.3. Mesures effectuées sur site réel	105
VII.2.4. Discussion	108
VII.3 - Formes minérales de l'azote	108
VII.3.1. Mesures effectuées en discontinu sur pilote	109
VII.3.1.1. Mesures effectuées à 7,7°C	109
VII.3.1.2. Mesures effectuées à 20°C	110
VII.3.2. Mesures effectuées en milieu abiotique tamponné à pH = 7 et saturé en oxygène dissous	112
VII.4 - Discussion	114
VIII - APPLICATIONS DES MESURES DE POTENTIEL A L'EPURATION DES EAUX	115
VIII.1 - Diagnostic de fonctionnement des stations d'épuration	115
VIII.1.1. Suivi de l'évolution du potentiel d'échantillons de boues extraits du bassin d'aération et maintenues en récipient fermé	115
VIII.1.2. Mesures de potentiel dans un bassin d'aération	117
VIII.2. - Conseils de réglage et possibilités d'asservissement	119
VIII.2.1. Courbes "nitrate ammoniacque"	119
VIII.2.2. Influence de la durée du cycle d'aération sur la courbe "nitrate ammoniacque"	122
VIII.2.3. Origine de la relation azote ammoniacal résiduel/potentiel	123
VIII.2.4. Régulation "Redox"	124
VIII.2.5. Discussion	126
IX - CONCLUSIONS	127
X - BIBLIOGRAPHIE	133
XI - ANNEXES	140
<u>ANNEXE 1</u>	141
TECHNIQUES DE DETERMINATION DE LA DENSITE DE COURANT D'ECHANGE A L'EQUILIBRE (Jo)	141

<u>ANNEXE 2</u>	143
NOTE DE CALCUL DES PILOTES	143
<u>ANNEXE 3</u>	145
CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES	
ALIMENTES AU LAIT ECREME	145
<u>ANNEXE 4</u>	149
CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES	
ALIMENTES AU VIANDOX	149
<u>ANNEXE 5</u>	153
CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES	
ALIMENTES A L'EAU D'EGOUT (PARIS) COMPLEMENTEE	
AVEC DU VIANDOX	153
<u>ANNEXE 6</u>	155
CALCUL DES RENDEMENTS DE NITRIFICATION	
ET DE DENITRIFICATION (cf annexe 5)	155
<u>ANNEXE 7</u>	157
CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DU TROISIEME	
PILOTE ALIMENTE AU VIANDOX	157
XII - NOTATIONS GENERALES	161

ABSTRACT

PLATINUM ELECTRODE POTENTIAL IN BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT

This dissertation contains two main experimental parts : The electrochemical study of platinum electrode behaviour in activated sludge and the evaluation of zero current potential applications in wastewater treatment plants.

. The surface characteristics (roughness, electrical charge balance) of platinum electrodes subsequently to various treatments (washing with distilled water, annealing, polishing, anion adsorption, immersion in activated sludge) have been determined using cyclic voltammetry in 0.1 M H_2SO_4 . The effect of the surface characteristics on the electrodes behaviour in activated sludge has been investigated. The mechanical polishing of platinum (3 and 0.3 μm) allows the best response stability. The pulse electrochemical treatments also seem to be interesting. A contamination of platinum by reducing agents (likely sulphides) occurs very slowly when the electrode is periodically submitted to light anoxic conditions ($E_H > +150$ mV/NHE) It occurs very fastly in stronger anaerobic media. Such a contamination leads to an under-estimation of the measured potentials in aerated sludge (up to 200 mV as compared to a clean platinum electrode). The initial characteristics of the surface are recovered subsequently to a proper thermic, mechanical or electrochemical treatment. Zero current potentials in activated sludge are mixed potentials. They may be governed by different redox systems (amongst which PtO_2/Pt , O_2/OH^- , $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$). The exchange current densities are in the range 20 to 600 $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ depending upon the surface platinum state.

. The main application of zero current potential measurements in wastewater treatment plants relates to the biological nitrogen removal. A steady state potential of polished platinum electrode, in activated sludge, higher than + 400 mV/NHE indicates the presence of dissolved oxygen and usually corresponds to a $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration lower than 5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Such a potential is an operational parameter for the control of nitrification processes. The lack of direct relationship between zero current potential and a redox system involving nitrate concentration makes it difficult to use platinum electrode potential to control denitrification processes. A regulation diagram for oxygen supply in biological wastewater treatment plants using intermittent aeration is proposed in order to optimize the nitrification and denitrification processes : it is based on both potential measurements and timer controls.

KEYWORDS

Potentiometry, wastewater, activated sludge, platinum, nitrification, denitrification, cyclic voltammetry.

RESUME

POTENTIEL D'ELECTRODE DE PLATINE EN EPURATION BIOLOGIQUE

Cette thèse comporte deux volets : l'étude électrochimique du comportement d'une électrode de platine dans les boues activées et l'évaluation des applications des mesures de potentiel à courant nul dans le domaine de l'épuration des eaux.

Les caractéristiques de surface (facteur de rugosité, bilan de charge) d'électrodes de platine ayant subi différents traitements (lavage à l'eau distillée, chauffage, polissage, adsorption d'anions, immersion dans les boues activées) ont été déterminées à l'aide de la technique de voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,1 M. L'effet des caractéristiques de surface sur le comportement des électrodes dans les boues activées a été étudié. Le polissage du platine assure la meilleure stabilité de réponse des électrodes. Les prétraitements électrochimiques impulsionnels semblent également intéressants. Une contamination du platine par des composés réducteurs se produit très lentement lorsque l'électrode est périodiquement soumise à des conditions d'anoxie légère ($E_H > + 150$ mV/EHN). Elle est très rapide en milieu très anaérobie. Une telle contamination entraîne une sous-estimation des potentiels en milieu aéré (qui peut atteindre 200 mV par rapport à la tension prise par une électrode de platine propre). Les propriétés initiales de la surface du métal ne sont recouvrées qu'après un polissage sous l'eau distillée ou un prétraitement thermique ou électrochimique adéquat. Les potentiels à courant nul dans les boues activées sont des potentiels mixtes. Ils peuvent être contrôlés par différents systèmes redox (parmi lesquels $PtO \downarrow / Pt \uparrow$, O_2 / OH^- , NO_2^- / NH_4^+). Les densités de courant d'échange sont comprises entre 20 et 600 $nA.cm^{-2}$ selon l'état de surface du platine.

L'application principale des mesures de potentiel à courant nul dans le domaine de l'épuration des eaux concerne le traitement biologique de l'azote. Un potentiel stabilisé d'électrode de platine poli dans les boues activées supérieur à + 400 mV/EHN traduit la présence d'oxygène dissous et correspond à une concentration de $N-NH_4^+$ inférieure à $5 mg.l^{-1}$. Un tel potentiel est donc un paramètre opérationnel pour le contrôle de la nitrification. Cependant, l'absence de relation directe entre le potentiel à courant nul et un couple redox mettant en jeu les nitrates rend difficile l'utilisation de ce paramètre pour contrôler la dénitrification. Un schéma de régulation de la fourniture d'oxygène dans les stations d'épuration à aération intermittente basé simultanément sur des mesures de potentiel et un contrôle par horloge est proposé dans le but d'optimiser les processus de nitrification et de dénitrification.

MOTS CLEFS

Potentiométrie, assainissement, boues activées, platine, nitrification, dénitrification, voltammétrie cyclique.

POTENTIEL D'ELECTRODE DE PLATINE

EN EPURATION BIOLOGIQUE

I - INTRODUCTION

Un potentiel stabilisé d'électrode de platine dans une eau naturelle ou une boue activée n'est pas un simple potentiel thermodynamique d'équilibre ou potentiel d'oxydo-réduction.

En effet, un potentiel d'oxydo-réduction est une tension caractérisant un état d'équilibre qui peut être calculée à partir de l'énergie libre de formation des composés mis en jeu, ou mesurée à l'aide d'une électrode métallique inerte lorsque les espèces électroactives concernées sont concentrées et capables d'un transfert d'électrons rapide et réversible sur le métal de l'électrode.

Dans un milieu biologique, les processus d'oxydo-réduction évoluent très lentement et des conditions stationnaires ne reflètent pas obligatoirement un état d'équilibre. Immersée dans un tel milieu, une électrode de platine prend donc une tension plus ou moins aléatoire qui ne peut, semble-t-il, donner lieu à une interprétation satisfaisante du point de vue de la thermodynamique.

Néanmoins, depuis près d'un siècle, des techniciens réalisent de telles mesures de potentiel dans les milieux les plus divers (eaux, boues, sols, sédiments) pour prévoir, dans ces milieux, le comportement de substances présentes à très faibles concentrations. Dans le domaine du suivi et du contrôle de l'épuration des eaux résiduaires, les mesures de potentiel ont été supplantées par les mesures d'oxygène dissous, dans les années soixante, dès qu'on a disposé de capteurs oxymétriques fiables. La mise en oeuvre récente de filières d'épuration biologique faisant appel à des phases successives d'anaérobiose et d'aérobiose a suscité un intérêt nouveau pour les mesures de potentiel, ce paramètre présentant l'avantage d'être commun à l'ensemble des étapes du traitement. Des recherches visant à utiliser les mesures de potentiel à courant nul dans le but de contrôler les processus biologiques d'élimination de l'azote et du phosphore ont alors été entreprises, au début des années quatre-vingt, notamment au JAPON [FUJIMOTO et coll., 1981; TANAKA et coll., 1982; FUJII et coll., 1982; FUJII, 1983] et au CANADA [KOCH et OLDHAM, 1985]. Plusieurs brevets ont alors été déposés (Hitachi Ltd., Kankyo Engineering Co Ltd, Meidensha Electric Mfg Co Ltd, Mitsubishi Heavy Industries, Nippon Steel Corp.).

Lorsque nous avons abordé ce travail, une certaine suspicion pesait sur les mesures de potentiel d'électrodes de platine dans les eaux résiduaires. Celle-ci reposait principalement sur le caractère aléatoire des tensions d'électrode dans un tel milieu et sur une absence de fondements théoriques concordants.

Nous avons donc entrepris ce travail avec deux objectifs principaux :

. étudier le signal émis par une électrode de platine dans des boues activées pour déterminer les causes de la mauvaise reproductibilité de la mesure mentionnée dans la littérature, tenter d'y remédier et enfin rechercher d'éventuels fondements théoriques aux tensions mesurées : cette étude implique la connaissance des principes fondamentaux régissant le fonctionnement d'une telle électrode, principes dont les bases sont issues de l'électrochimie des phénomènes de surface.

. dégager des possibilités d'application de ces mesures à l'épuration des eaux.

Les problèmes de mesure mentionnés dans la bibliographie ont d'abord été recensés [HEDUIT et coll., 1987]. L'état de surface du platine a été caractérisé à l'aide d'une technique électrochimique (voltammétrie cyclique en milieu H_2SO_4 dilué) et l'influence de cet état de surface sur la réponse d'une électrode a été étudiée. Le rôle direct ou indirect joué par différentes espèces chimiques dans l'établissement d'un potentiel a été recherché [HEDUIT et THEVENOT, 1989] et certains aspects cinétiques de la mesure ont été abordés [HEDUIT, 1985]. Parallèlement, les applications des mesures de potentiel à l'épuration des eaux ont été recherchées dans deux directions : le diagnostic du fonctionnement des stations d'épuration et les possibilités de maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification dans les boues activées à l'aide de ce paramètre [HEDUIT et coll., 1988]. Notons enfin que ce sujet a bénéficié des travaux de deux stagiaires [COQUERY, 1986; DESVIGNES, 1988] et de l'aide du Centre de Recherche et d'Essais Appliqués aux Techniques de l'Eau (CREATE) de l'Agence Financière de Bassin Seine-Normandie (A.F.B.S.N.).

COQUERY, M. (1986). Limites et applications des mesures de potentiels d'équilibre dans les boues activées. *Mémoire de D.E.A. Techniques et Gestion de l'Environnement*. Université Paris Val de Marne - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - CEMAGREF - 63 p.

DESVIGNES C. (1988). Maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification. Influence de la température. *Mémoire de D.E.A. Techniques et Gestion de l'Environnement*. Université Paris Val de Marne - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - CEMAGREF - 40 p.

HEDUIT A., (1985). Mesure de potentiels d'équilibre dans les boues activées. *Mémoire de D.E.A. Sciences et Techniques de l'Environnement*. Université de Paris Val de Marne - CEMAGREF 25 p.

HEDUIT A., COQUERY M., THEVENOT D.R., (1987). Potentiel d'oxydo-réduction en épuration biologique - méthode de mesure et applications. *T.S.M.* 5, 219-226.

HEDUIT A., LECLERC L.A., SINTES L., THEVENOT D.R., (1988). Perspectives de maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification dans les boues activées à l'aide du potentiel d'oxydo-réduction. Conférence IAWPRC/AIDE sur l'azote de Bruxelles (1987). *Wat. Supply* 6 275-285.

HEDUIT A., THEVENOT D.R. (1989). Relation between redox potential and oxygen levels in activated sludge reactors. Conférence IAWPRC de Brighton (G.B.) (1988) *Wat Sci. Tech.* 21, 947-956.

*

* *

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Potentiel d'oxydo-réduction : définition et mesure

II.1.1. Aspects thermodynamiques

Une réaction électrochimique simple peut s'écrire sous la forme :



Elle est caractérisée par une valeur de potentiel d'oxydo-réduction (E) définie par la loi de NERNST :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2)$$

avec :

E^0 : potentiel standard du système Red/Ox (V)

R : constante des gaz parfaits (8,31 J . °K⁻¹ . mole⁻¹)

T : température absolue T = 273 + t avec t, température en °C

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday (96500 C . mole⁻¹)

ln : logarithme népérien

[Ox] : activité de la forme oxydée de l'espèce (mole.l⁻¹)

[Red] : activité de la forme réduite de l'espèce (mole.l⁻¹)

E^0 représente le potentiel redox dans des conditions standard de pression (1 atmosphère), de température (298°K) et de pH (pH = 0) lorsque [Ox] = [Red] = concentration de référence (le plus souvent 1 M). Il peut être calculé à partir de l'énergie libre standard de formation des composés mis en jeu selon l'expression :

$$\Delta G^0 = G_{\text{Red}}^f - G_{\text{Ox}}^f = -n.F.E^0 \quad (3)$$

avec :

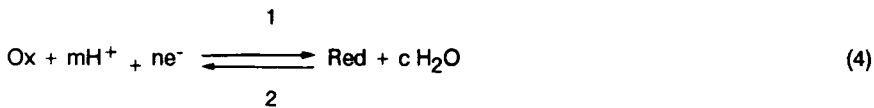
ΔG^0 : variation d'énergie libre standard (J)

G_{Red}^f : énergie libre standard de formation des composés réduits (J)

G_{Ox}^f : énergie libre standard de formation des composés oxydés (J)

Remarque : Beaucoup de réactions électrochimiques en milieu aqueux font intervenir des protons H^+ .

Elles s'écrivent sous la forme :



avec, à 25° C :

$$E = E^0 - 0,059 \frac{m}{n} pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

II.1.2. Aspects cinétiques

En présence d'un système Red/Ox, une électrode inattaquable (or, platine) prend une tension d'équilibre ($E_{I=0}$). Pour que cette tension corresponde effectivement à un potentiel d'oxydo-réduction (E) plusieurs conditions doivent être réunies :

- la réaction électrochimique doit être réversible et rapide sur le métal de l'électrode (les vitesses des réactions 1 et 2 doivent être rapides par rapport aux vitesses de transport des solutés vers et depuis l'électrode).
- la concentration des espèces chimiques électroactives doit être suffisante (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} M - variable selon les espèces).

II.1.2.1. Courbes intensité-potentiel

Elles permettent de visualiser les notions d'équilibres réversibles, mixtes, irréversibles, lents ou rapides et d'atteindre une caractéristique importante des équilibres d'oxydo-réduction : la densité de courant d'échange (qui caractérise la vitesse d'échange d'électrons sur une électrode).

Considérons (figure II.1.) la courbe intensité potentiel [courbe $I = f(E)$] correspondant à l'oxydation de la forme réduite seule (1) et considérons la courbe $I = f(E)$ correspondant à la réduction de la forme oxydée seule (2). Une exploration du potentiel de E_1 à E_2 réalisée sur une solution contenant ces deux formes conduit à l'obtention d'une courbe globale (3). La tension d'équilibre ($E_{i=0}$) est définie par l'intersection de la courbe globale avec l'axe des potentiels. En ce point, l'électrode est soumise à deux courants inverses i_{o_a} et i_{o_c} dont la résultante est nulle. On appelle densité de courant d'échange à l'équilibre (J_0) le rapport de l'intensité du courant (i_{o_a} ou i_{o_c}) à la surface géométrique de l'électrode.

Un tel système pour lequel il existe un domaine de potentiel où il y a simultanément oxydation et réduction est dit réversible (figure II.1.).

Si la réaction (2), par exemple, est due à la réduction d'une autre espèce que Ox, on parlera de système et de tension mixtes (figure II.2.).

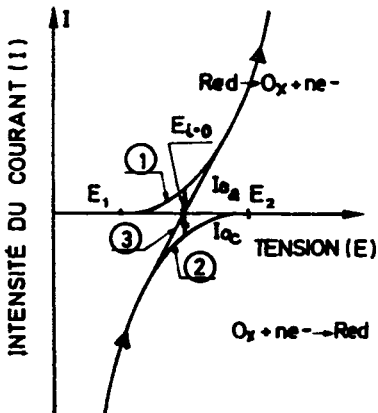


Fig. II.1. Système réversible.

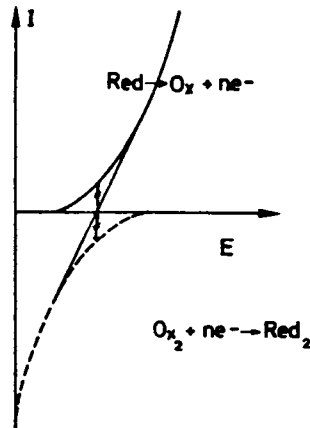


Fig. II.2. Système mixte.

De tels systèmes peuvent être rapides (R) ou lents (L) selon la pente de la courbe globale observée au voisinage de $E_i=0$ (figure II.3.).

Enfin, si les branches anodiques et cathodiques du système se situent dans des domaines de potentiel distincts, on parlera de système irréversible (ne présentant pas de tension d'équilibre) (figure II.4.).

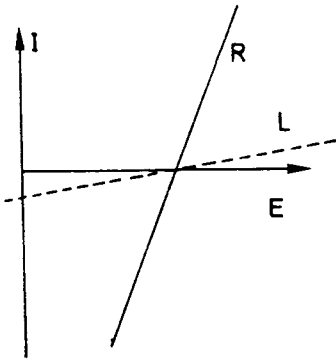


Fig. II.3. Système rapide (R) et lent (L).

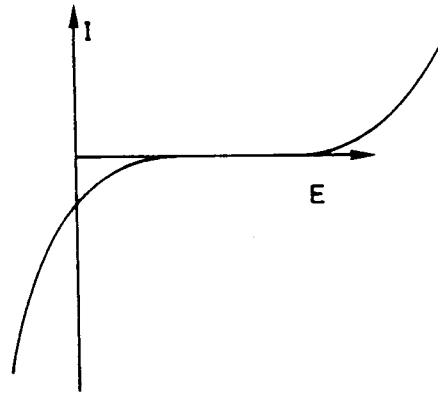


Fig. II.4. Système irréversible.

II.1.2.2. Densité de courant d'échange à l'équilibre

La détermination de la densité de courant d'échange à l'équilibre (J_0) repose sur le tracé, à vitesse lente de variation du potentiel imposé, de courbes intensité-potentiel. Deux techniques d'exploitation des tracés sont ensuite applicables : une exploitation directe pour des surtensions très faibles ou une exploitation indirecte après transformation logarithmique des intensités pour des surtensions élevées (droites de TAFEL - figure II.5.). Ces deux techniques sont développées en annexe 1.

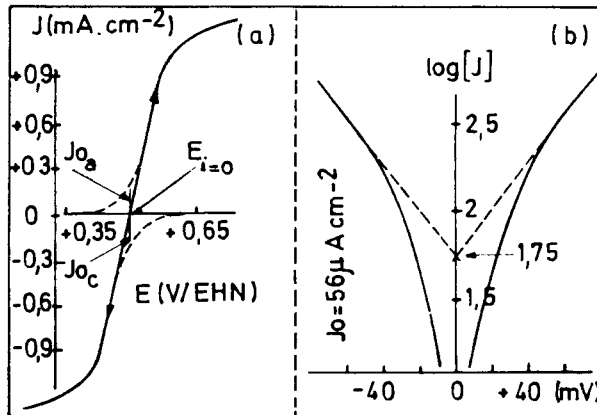
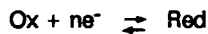


Fig. 11.5. a) courbe intensité-potentiel

b) droites de TAFEL pour le système $0,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / 0,5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \text{ KOH M}$

- électrode à disque tournant ($3000 \cdot \text{t}/\text{min}^{-1}$)
- surface du disque : $0,03 \text{ cm}^2$
- vitesse d'exploration des potentiels : $100 \text{ mV} \cdot \text{mn}^{-1}$

Si on considère une réaction de transfert pur sur une électrode entre deux espèces telle que



la densité de courant d'échange à l'équilibre J_0 n'est pas une grandeur caractéristique de ces espèces car elle dépend de leur concentration.

On définit alors la densité de courant d'échange standard J^0 et le quotient $k^0 = J^0/nF \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ appelé constante de vitesse standard qui, indépendants de la concentration des espèces, les caractérisent :

$$J_0 = J^0 [Ox]^\alpha [Red]^{1-\alpha} \quad (6)$$

(si à l'équilibre la réaction vérifie le principe de microréversibilité).

J_0 : densité de courant d'échange à l'équilibre (A.cm⁻²)

J^0 : densité de courant d'échange standard (A.cm⁻²)

[Ox] : activité de l'espèce oxydée (mole.l⁻¹)

[Red] : activité de l'espèce réduite (mole.l⁻¹)

α : coefficient de transfert aux électrodes (0 < α < 1)

SPIRO (1964) présente un tableau des densités de courant d'échange standard pour différents couples redox en milieu aqueux (tableau II.1.).

Couple	Medium	Temp., °C	Method	Ref.	Ref. gives	i_{00}	α
Ce(IV) + e ⁻ ⇌ Ce(III)	1 N H ₂ SO ₄	25	Curr./voltage curves	4	$i_0 = f(E)$	0.01 ₂	0.25
				4	$i_0 = f(c)$	0.05	0.25
Mn(IV) + e ⁻ ⇌ Mn(III)	15 N H ₂ SO ₄	25	Curr./voltage curves	5	$i_0 = f(E)$	2 ₁ × 10 ⁻⁸	0.24
Mn(III) + e ⁻ ⇌ Mn(II)	15 N H ₂ SO ₄	25	Curr./voltage curves	6	$i_0 = f(E)$	0.001	0.28
Tl(III) + 2e ⁻ ⇌ Tl(I)	15 N H ₂ SO ₄	25	Curr./voltage curves	7	$i_{0, \text{red}} = f(c)$	0.0025	0.33
				7	$i_{0, \text{ox}} = f(c)$	0.0011	0.37
Fe(III) + e ⁻ ⇌ Fe(II)	1 M H ₂ SO ₄	25?	Curr./voltage curves	8	k	0.3	0.42
	1 M H ₂ SO ₄	25	Square wave	9	i_{00}	0.4 ₂	0.61
	1 M H ₂ SO ₄	25	Galvanostatic	10	k	0.51	
	1 M NaHSO ₄	25	Galvanostatic	10	k	0.26	
	1 M NaHSO ₄	25	Galvanostatic	10	k	0.14	
	+ 1 M Na ₂ SO ₄						
	1 M HClO ₄	20	Faradaic impedance	11	k	0.5	
	1 M HClO ₄	25	Rotating disk	12	i_{00}	0.23	0.63
	0.1 M HClO ₄	25	Hydrodynamic voltamm.	13	k	1.1	0.78
	6 N HCl	25	Curr./voltage curves	14	i_0 at $c = 0.1$	0.5	0.5
Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ ⇌ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1 M KCl	20	Faradaic impedance	11	k	9	
	1 M KCl	25	Hydrodynamic voltamm.	15	k	8	
	1 M KCl	25	Square wave	9	i_{00}	9 ₂	0.4
	1 M KCl	25	Rotating disk	12	i_{00}	5	0.61
	1 M KCl	35	Farad. rectification	16	i_{00}		0.49
	1 M KBr	35	Farad. rectification	16	k		0.50
	0.5 M K ₂ SO ₄	20	Faradaic impedance	11	k	12 ₂	
	0.5 M K ₂ SO ₄	25	Rotating disk	12	i_{00}	7	0.56
	0.5 M K ₂ SO ₄	35	Farad. rectification	16	k		0.49
	1 M KNO ₃	35	Farad. rectification	16	k		0.49
	2-5 N NaOH	25	Curr./voltage curves	14	i_0 at $c = 0.4$	0.06	0.5
FeOx ₂ ³⁺ + e ⁻ ⇌ FeOx ₂ ²⁺	0.5 M K ₂ Ox	20	Faradaic impedance	11	k	0.9	
Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	2.2 N HClO ₄	25	Rotating disk	17	$i_0 = f(c)$	0.10	0.68
Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	2 N HClO ₄	25?	Faradaic impedance	18	$i_0 = f(E)$	40	~0.6
I ₂ ⁻ + 2e ⁻ ⇌ 3I ⁻	1 N H ₂ SO ₄	25	Faradaic impedances	19	$i_0 = f(E)$	0.10	0.22
	1 M KI	25	Rotating disk	20	$i_0 = f(c)$	0.004	
Q + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ Q	1 M HCl	25	Curr./voltage curves	21	$i_{0, \text{red}} = f(c)$	0.042	0.46
(Q = C ₆ H ₄ O ₂)				21	$i_{0, \text{ox}} = f(c)$	0.007	0.54

Tableau II.1. Densités de courant d'échange standard (J^0) en A.cm⁻² et coefficients de transfert cathodiques α pour différents couples redox en milieu aqueux (SPIRO, 1964).

L'auteur indique par ailleurs que le type de prétraitement (mécanique, chimique ou électrochimique) appliqué à l'électrode a, de façon claire, une influence sur la densité de courant d'échange à l'équilibre.

La nature de l'électrolyte support semble avoir une influence importante sur la densité de courant d'échange standard des valeurs très éloignées étant obtenues avec un même couple redox dans différents milieux.

II.1.3. Principe de mesure

La détermination d'un potentiel d'oxydo-réduction repose sur la mesure d'une force électro-motrice entre une électrode métallique inattaquable et une électrode de référence (munie d'une jonction électrolytique) immergées dans le milieu à étudier (figure II.6.).

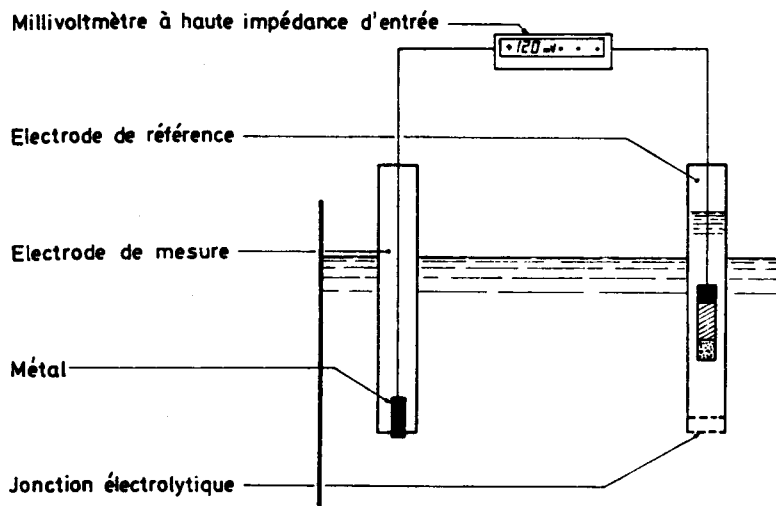


Fig. II.6. Schéma d'un montage potentiométrique.

II.1.4. Electrode de mesure

Le métal utilisé (or, platine) présente un potentiel standard suffisamment élevé pour être électrochimiquement indifférent vis-à-vis du milieu étudié. Dans ces conditions, les électrons échangés sur le métal proviennent des espèces en solution et la tension prise par l'électrode n'est pas déterminée par un équilibre mettant en cause des ions métalliques issus de l'électrode.

II.1.5. Electrode de référence

Les trois principales électrodes de référence sont les suivantes :

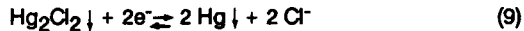
- l'électrode à hydrogène normale (EHN), siège de l'équilibre :



- l'électrode argent /chlorure d'argent (Ag/AgCl) siège de l'équilibre :



- l'électrode au calomel (Hg/Hg₂ Cl₂) siège de l'équilibre :



L'électrode à hydrogène est une électrode à gaz (H₂ adsorbé sur Pt dans une solution de HCl 1 M). Elle n'est pas utilisée dans les montages pratiques mais conserve un intérêt théorique important. Les deux autres électrodes de référence sont des électrodes attaquables constituées d'un métal recouvert d'un sel peu soluble de ce métal plongé dans une solution contenant l'anion de ce sel à une concentration bien définie.

Les tensions des électrodes de référence, ramenées au potentiel de l'électrode à hydrogène normale, sont données dans les tableaux II.2. et II.3. en fonction de la température et de la concentration anionique.

T (°)	5	10	15	20	25	30
ECS/EHN	257	254	251	248	245	242

Tableau II.2. Potentiels de l'électrode au calomel saturé (ECS) en fonction de la température (mV/EHN); cette électrode est remplie d'une solution saturée en KCl (d'après BUHLER et GALSTER, 1980).

Remplissage T (°C)	KCl Saturé (+ AgCl)	KCl 3M (+ AgCl)	KCl M (+ AgCl)
5	194	220	247
10	192	217	244
15	190	214	242
20	188	210	239
25	186	207	236
30	184	203	233

Tableau II.3. Potentiels d'électrodes Ag/AgCl en fonction de la température et de la concentration de l'électrolyte de remplissage (mV/EHN) (d'après BUHLER et GALSTER, 1980; PONSELLE, 1982).

II.1.6. Jonction électrolytique

Interface entre l'électrode de référence et la solution étudiée, la jonction électrolytique est constituée soit par une petite pastille en céramique, soit par un système de fibres constituant un microcapillaire à faible écoulement, soit encore par un système avec rodage inversé (plus rare).

Cette jonction électrolytique crée une tension parasite qui présente une amplitude négligeable lorsqu'il existe des ions communs de part et d'autre de l'interface (ex Cl⁻) et qu'elle n'est pas colmatée (perméabilité aux ions).

II.1.7. Expression du résultat

Un potentiel d'oxydo-réduction s'entend par référence à l'électrode à hydrogène normale (EHN) (qui présente un potentiel standard E⁰ nul par convention). Les potentiels, mesurés par rapport à une électrode de référence quelconque (dont la tension dépend de la nature de l'électrode, de la concentration et de la température de l'électrolyte de remplissage), sont donc ramenés au potentiel de l'électrode à hydrogène normale (EHN) selon l'expression :

$$E_H = E \text{ mesuré} + E \text{ Réf.} \quad (10)$$

E_H : potentiel mesuré exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène normale

$E \text{ mesuré}$: potentiel mesuré exprimé par rapport à l'électrode de référence

$E \text{ Réf}$: potentiel de l'électrode de référence exprimé par rapport à EHN (cf. tableaux II.2. et II.3.)

Si E mesuré = + 100 mV/ECS à 20° C, alors $E_H = + 348$ mV/EHN (figure II.7.).

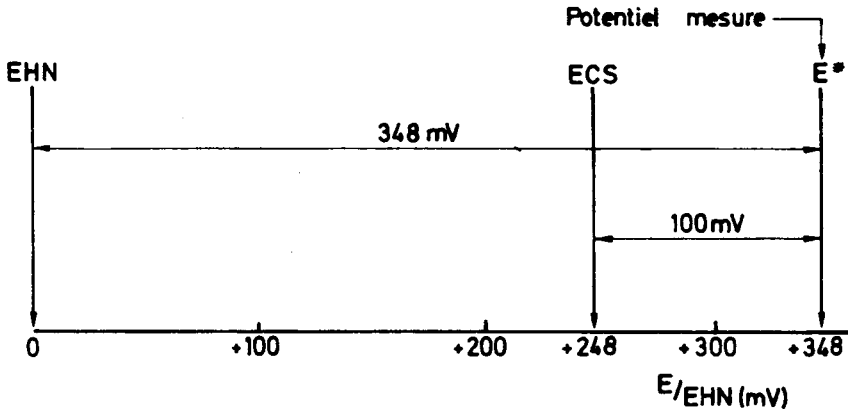


Fig. II.7. Potentiels d'électrode.

II.2. L'électrode de platine

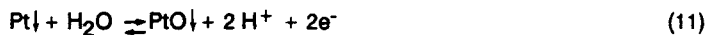
II.2.1. Limites de stabilité du platine et de ses principaux oxydes

L'utilisation du platine est quasi généralisée pour les mesures de potentiel à courant nul dans les milieux naturels. Ceci s'explique principalement par les tensions standard élevées du platine lui assurant une indifférence électrochimique vis-à-vis du milieu étudié et par ses propriétés catalytiques susceptibles d'accroître les courants d'échange.

Les limites de stabilité relative du platine et de ses principaux oxydes ont été déterminées par POURBAIX (1963) et sont résumées par les réactions et équations ci-après, à 25° :

Degrés d'oxydation (DO)

DO 0 → + 2



$$E = 0,980 - 0,0591 \text{ pH} \quad (12)$$

DO + 2 → + 4



$$E = 1,045 - 0,0591 \text{ pH} \quad (14)$$

DO + 4 → + 6



$$E = 2,000 - 0,0591 \text{ pH} \quad (16)$$

La solubilité des corps solides est décrite par les réactions et équations suivantes :

DO + 2



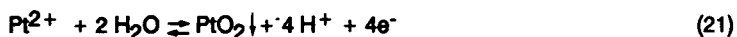
$$\log (\text{Pt}^{2+}) = -7,06 - 2 \text{ pH} \quad (18)$$

DO 0 → + 2



$$E = 1,118 + 0,0295 \log (\text{Pt}^{2+}) \quad (20)$$

DO + 2 → + 4



$$E = 0,837 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0295 \log (\text{Pt}^{2+}) \quad (22)$$

Le diagramme tension pH du système platine-eau à 25° est représenté à la figure II.8.

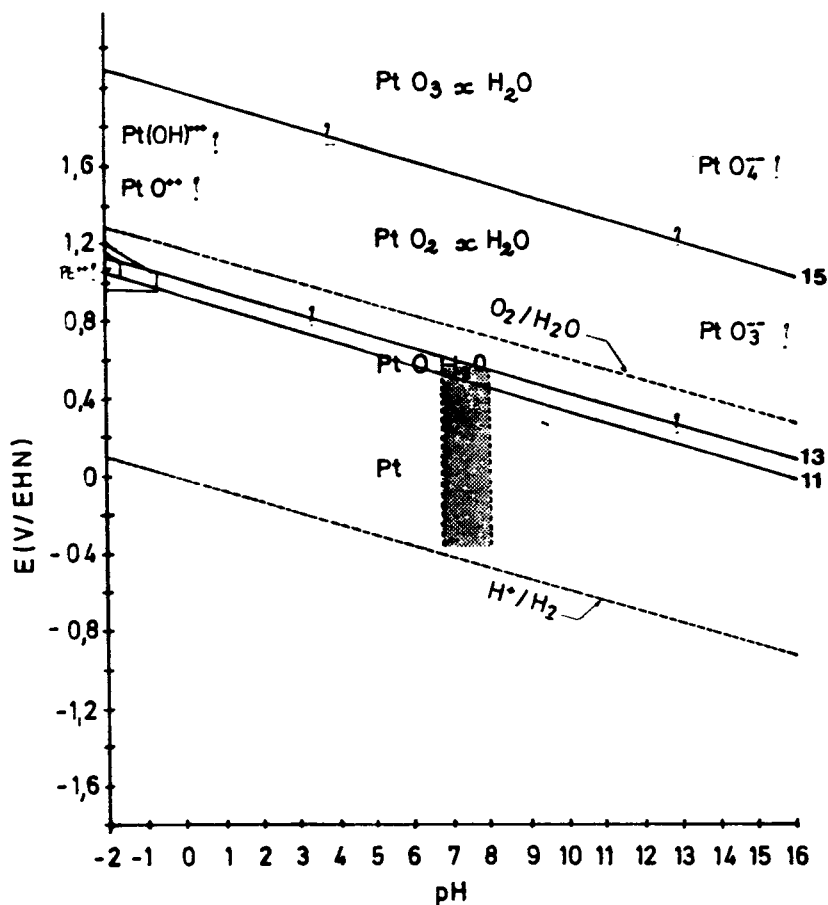


Fig. II.8. Diagramme d'équilibres tension-pH du système platine-eau à 25°C. (d'après POURBAIX, 1963)

Cette figure ne s'applique qu'en l'absence de substances pouvant former avec le platine des complexes solubles ou insolubles (Les complexes du platine actuellement connus sont au nombre de plusieurs milliers).

Dans le domaine tension-pH des boues activées (zone hachurée), seuls les degrés d'oxydation 0 (Pt) et + 2 (PtO) seront considérés pour la surface d'électrode. Selon WHITFIELD, 1974, la forme oxydée PtO est probablement stable contrairement à la forme Pt(OH)₂ (HOARE, 1968).

II.2.2. Caractérisation électrochimique de la surface de l'électrode de mesure

II.2.2.1. Technique utilisée

La technique utilisée est la voltampérométrie (ou voltammétrie) cyclique à balayage linéaire de potentiel en milieu H_2SO_4 ou $HClO_4$ dilué. Cette technique est habituellement mise en oeuvre dans le cadre de recherches fondamentales concernant les phénomènes de décharge et de recombinaison de l'hydrogène en milieu aqueux; elle permet de déterminer la capacité d'adsorption du platine qui est en rapport direct avec son état de surface. Les chercheurs travaillent généralement sur certaines configurations particulières du platine monocristallin comme l'orientation (110) ou (111) (YAMAMOTO et coll., 1979; CLAVILIER et coll., 1980; CLAVILIER et coll., 1982; ARMAND et CLAVILIER, 1987).

Ils associent généralement à la voltammétrie cyclique la spectroscopie à électrons AUGER qui apporte des informations complémentaires quant à la nature des contaminants de la surface de platine (CLAVILIER et CHAUVINEAU, 1979) et des techniques physiques permettant de caractériser la structure de la surface métallique (HOMA et coll., 1983; WAGNER et ROSS, 1983).

La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel consiste à imposer des cycles de potentiel à l'électrode et à mesurer l'intensité du courant qui en résulte : pour une surface constituée exclusivement de platine polycristalin parfaitement pur, le voltamogramme obtenu a l'allure présentée par la figure II.9.

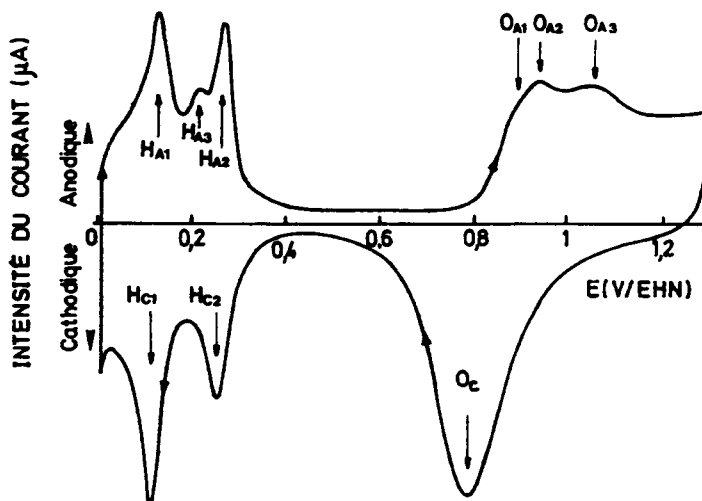


Fig. II.9. Voltammogramme correspondant à la formation et à la réduction en surface d'oxyde de platine dans H_2SO_4 haute pureté à $25^\circ C$. Vitesse d'exploration des potentiels : 100 mV.s^{-1} (ANGERSTEIN, 1973).

En considérant le voltamogramme à partir de la valeur 0 V/EHN et en se dirigeant vers les potentiels anodiques, on observe d'abord des pics (H_{a1} à H_{a3}) qui correspondent à un processus de désorption de l'hydrogène. Vient ensuite une vague (O_{a1} à O_{a3}) résultant de la formation d'oxydes en surface. Au retour, apparaissent successivement un pic de réduction d'oxydes de platine ou de l'oxygène adsorbé puis deux pics (H_{c2} et H_{c1}) dus à l'adsorption d'hydrogène.

Il est généralement recommandé de commencer les balayages à un potentiel tel qu'aucune réaction n'ait lieu (entre 0,4 et 0,5 V/EHN).

II.2.2.2. Facteur de rugosité

L'électrode de platine peut être caractérisée par :

- son aire géométrique ou apparente (A_g),
- son aire réelle ou active (A), tenant compte des irrégularités ou rugosités liées à un traitement mécanique préalable.

Le rapport de ces deux aires est généralement dénommé facteur de rugosité (r) :

$$r = A/A_g$$

L'adsorption d'hydrogène dans une solution de H_2SO_4 ou $HClO_4$ au cours de voltampérométrie cyclique est utilisée pour déterminer l'aire réelle A ; si Q_H est la charge du ou des pics voltammétriques d'adsorption d'hydrogène (H_{c1} et H_{c2} de la figure II.9) A sera déterminé en divisant cette valeur Q_H par Q_{H0} charge associée à l'adsorption de l'hydrogène sur une surface unité :

$$A = Q_H/Q_{H0}$$

Dans le cas de platine polycristallin, la valeur généralement admise pour Q_{H0} est $220 \mu C.cm^{-2}$ (BARD, FAULKNER, 1980).

II.2.2.3. Bilan de charge

L'allure des voltammogrammes est très sensible à l'état de contamination du métal. La figure II.10 révèle la présence d'impuretés réductrices (cycle 1) qui sont rapidement oxydées lors des explorations de potentiel entre 0 et 1,5 V/EHN.

Le rapport de l'aire anodique à l'aire cathodique est appelé bilan de charge. Effectué sur le premier tracé, il permet de mettre en évidence la présence de contaminants adsorbés sur l'électrode.

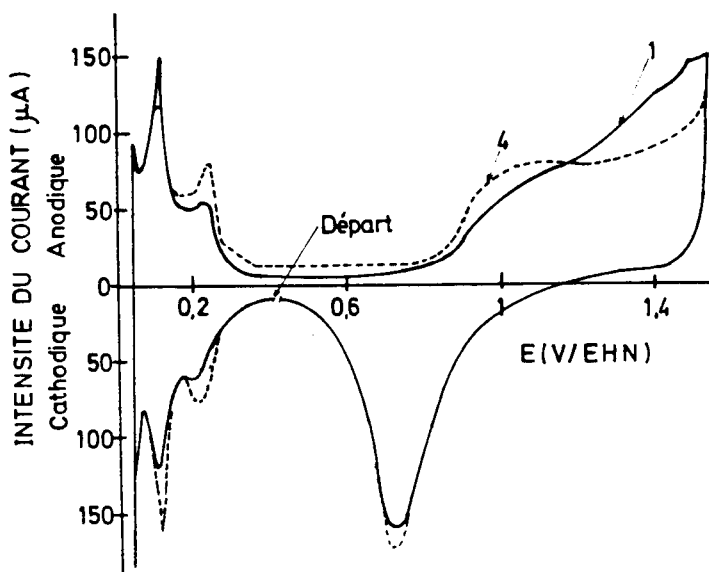


Fig. II.10. Voltammétrie cyclique sur lame de platine polycristallin dans H_2SO_4 0,5 M après prétraitement thermique et analyse spectroscopique à électrons AUGER. Vitesse d'exploration des potentiels : $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (ROSS, 1982).

Après quelques dizaines de cycles, les impuretés sont éliminées et le bilan de charge tend vers 1 et la surface active de l'électrode est alors maximum.

II.2.2.4. Identification et effet du sulfure de platine

La voltammétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel en milieu H_2SO_4 ou $HClO_4$ dilué renseigne sur la surface active (rugosité) et permet de contrôler l'importance de la contamination du platine (bilan de charge) mais n'est pas en principe destinée à caractériser les substances adsorbées. NAJDEKER et BISHOP (1973) ont, néanmoins, mis en évidence un pic anodique à 1,4 V dans H_2SO_4 0,1 M avec des électrodes couvertes de soufre; ce pic, apparaissant après quelques balayages, est attribué par ces auteurs à l'oxydation du sulfure de platine présent en surface ainsi qu'à une oxydation du métal non recouvert.

PROTOPOPOF et coll. (1984) ont étudié l'influence du recouvrement en soufre sur la capacité maximale d'adsorption d'hydrogène de l'orientation (110) du platine (figure II.11).

Ils observent, par rapport à une surface propre, une désactivation importante du platine vis-à-vis de l'adsorption d'hydrogène du fait du soufre adsorbé.

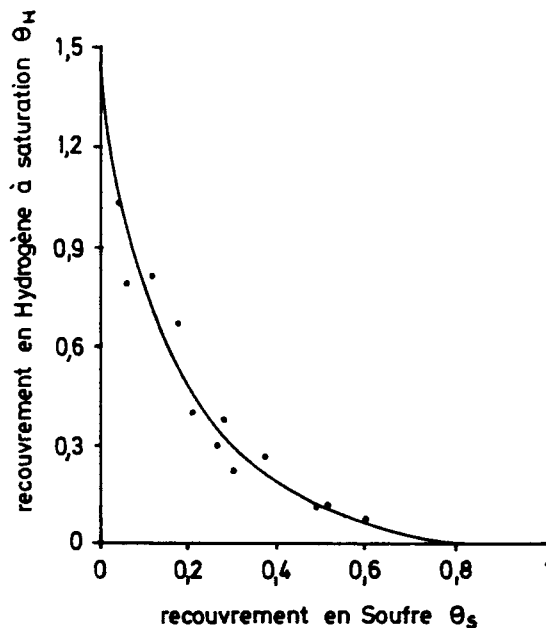


Fig. II.11. Variation du taux de recouvrement en hydrogène à saturation en fonction du taux de recouvrement du soufre (les taux de recouvrement sont exprimés en nombre d'atomes d'hydrogène et de soufre par atome de platine (PROTOPOPOF et coll., 1984).

II.2.3. Prétraitements du platine

Préalablement aux mesures de potentiel à courant nul, l'électrode est généralement prétraitee pour donner au platine un état de surface bien défini.

On distinguera différents traitements : le rinçage à l'eau, les prétraitements mécaniques, chimiques, électrochimiques et thermiques.

II.2.3.1. Rinçage à l'eau

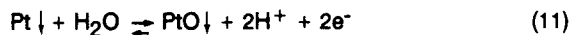
Ce prétraitement débarrasse la surface du platine d'éventuelles matières grossières collées en surface.

II.2.3.2. Prétraitements mécaniques

Il s'agit de polir le métal à l'aide d'une poudre (alumine, diamant) ou d'une pierre abrasive. Le prétraitement mécanique élimine les contaminants préalablement adsorbés à la surface du platine (auxquels il substitue probablement d'autres espèces). Il présente l'inconvénient de modifier progressivement les caractéristiques géométriques de l'électrode et augmente sa rugosité.

II.2.3.3. Prétraitements chimiques

Ils sont très nombreux. KOKHOLM (1981) préconise un protocole mettant en oeuvre un mélange sulfochromique à chaud. DIRASIAN (1968) en propose trois et BUHLER et GALSTER (1980) une dizaine. Ces derniers auteurs préconisent un prétraitement oxydant ou réducteur selon que les mesures doivent être effectuées au-delà ou en-deçà du potentiel caractérisant à chaque pH l'équilibre



Le prétraitement oxydant consiste à plonger l'électrode de platine pendant quelques minutes dans de l'eau de javel (solution à 10 - 15 %) neutralisée jusqu'à pH 7 avec HCl 1 M. Le prétraitement réducteur consiste à plonger pendant quelques minutes l'électrode dans une solution de FeSO₄ environ 0,1 M. Ce dernier prétraitement conviendrait généralement pour les mesures effectuées dans les boues activées (cf. fig. II.8).

II.2.3.4. Prétraitements électrolytiques ou électrochimiques

On a proposé d'éliminer l'oxyde de platine par polarisation cathodique imposée (BUHLER et GALSTER, 1980) ou d'utiliser des signaux triangulaires à certaines fréquences (Système PONSELLE de régénération électrochimique de la surface de l'électrode).

II.2.3.5. Prétraitement thermique

Il s'agit de porter le métal au rouge dans une flamme en général non oxydante. Ce prétraitement, réputé efficace pour restituer au métal un état de surface bien défini et reproductible, n'est pas applicable aux électrodes de platine disponibles commercialement car il détruit le support du métal (verre ou plastique).

II.3. Potentiel d'électrode de platine dans une eau (naturelle ou résiduaire) ou une boue activée

On appellera potentiel d'électrode de platine dans une eau ou une boue la tension à courant nul d'une lame de platine immergée dans un tel milieu. La technique de mesure est la même que pour un potentiel d'oxydo-réduction. Les tensions mesurées sont généralement ramenées à celle de l'électrode à hydrogène normale (EHN) et notées E_H .

II.3.1. Espèces chimiques susceptibles de régir le potentiel

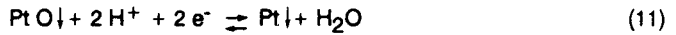
II.3.1.1. Protons et espèces oxygénées du platine

Le platine est stable dans les conditions de tension et de pH correspondant à l'équilibre de la réaction $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ (cf II.2.1.). Cette réaction s'accomplit réversiblement à la surface du platine (et ce métal est utilisé pour la réalisation d'électrodes à hydrogène pour la mesure du pH). La tension d'une telle électrode dépend du pH et de la pression partielle d'hydrogène selon la réaction suivante à 25° C

$$E = 0 - 0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log [P_{H_2}] \quad (24)$$

avec P_{H_2} (atm).

Dans des conditions plus oxydantes, l'équilibre



se traduit par une relation entre potentiel et pH telle que :

$$E = 0,98 - 0,059 \text{ pH} \quad (12)$$

et l'électrode répond encore linéairement au pH.

MOSEY (1985) estime que les deux systèmes les plus aptes à gouverner un potentiel d'électrode de platine dans des boues activées sont H^+/H_2 en milieu anaérobie et $\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{Pt}$ en milieu aérobie.

Pour ECKENFELDER et HOOD (1951) cités par DIRASIAN (1968), l'électrode de platine dans des boues activées répond effectivement au pH, mais le facteur de proportionnalité entre tension et pH est légèrement inférieur à la valeur théorique. Inversement, l'exploitation par nous-mêmes de courbes publiées par BLANC et MOLOF (1969) fait apparaître des facteurs de proportionnalité pouvant atteindre 100 mV dans le cas de boues en digestion anaérobie. FUJIMOTO et coll. (1981) notent une influence de la nature des boues sur ce facteur. Selon eux, ce facteur est bien de 59 mV par unité de pH à 25° C lorsqu'il s'agit de boues en anaérobiose, il est de moitié lorsqu'il s'agit de boues activées aérées et du tiers lorsqu'il s'agit de boues en respiration endogène. Plusieurs auteurs ont donc rapporté une influence du pH sur le potentiel dans des boues activées mais on note une grande disparité dans les divers résultats publiés.

WHITFIELD (1974) a disposé des observations collectées dans l'environnement naturel par BAAS-BECKING et coll. (1960) sur un diagramme d'équilibre tension-pH du système platine-eau.

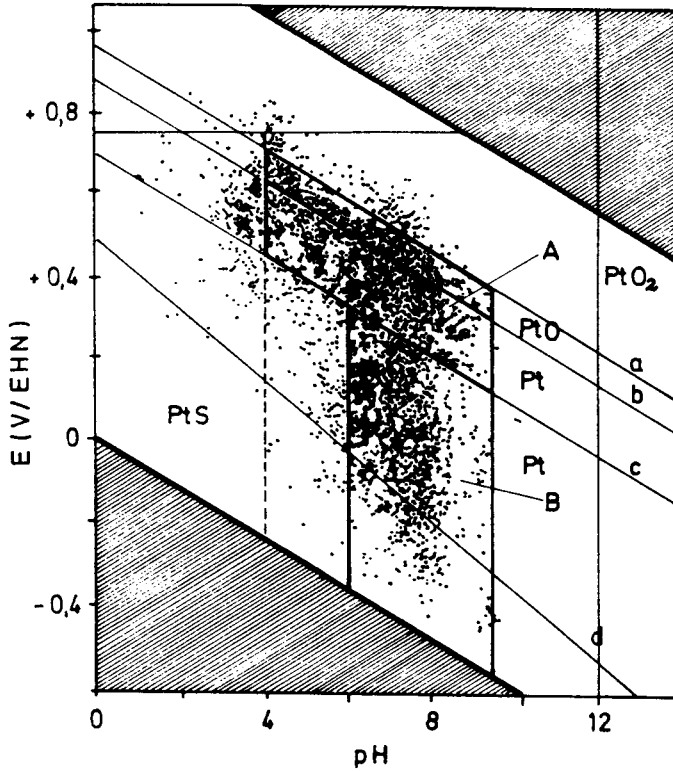


Fig. II.12. Diagramme d'équilibre tension pH du système platine-eau et observations collectées par BAAS-BECKING et coll. (1960) dans le milieu naturel.

ligne a : $\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PtO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

ligne b : $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PtO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

ligne c : "équilibre irréversible de l'oxygène" $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

ligne d : $\text{Pt} + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PtS} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (WHITFIELD, 1974).

Il apparaît clairement que pour les potentiels élevés (région A de la figure II.12) l'électrode de platine répond globalement au pH.

Selon WHITFIELD (1974) les points figurant dans la région B de la figure II.12 reflètent le comportement de l'électrode "dans des eaux stagnantes où l'oxygène a été remplacé par d'autres accepteurs d'électrons". Pour cet auteur, l'électrode répond alors aux changements d'état de l'azote, des sulfures, du manganèse et du fer.

II.3.1.2. Oxygène dissous

MOSEY (1985) note que des corrélations entre potentiel d'électrode et oxygène dissous ont été mises en évidence dans des boues activées mais que celles-ci ne sont "ni simples, ni constantes" et sont affectées par le pH et la teneur en substrat de la solution.

ROHLICH (1944), cité par DIRASIAN (1968), avait observé que les valeurs de potentiel restaient pratiquement constantes tant que les concentrations d'oxygène dissous dans les boues étaient supérieures à 1 mg.l^{-1} puis qu'elles chutaient brusquement avec la concentration d'oxygène dissous. DIRASIAN (1968) a réalisé deux expériences au cours desquelles une diminution de concentration de 7 à 1 mg.l^{-1} s'accompagnait d'une chute de potentiel de 60 mV. Il rapporte les expériences de OKEY et coll. (1946) qui, eux-aussi, n'avaient observé une décroissance rapide du potentiel avec l'oxygène dissous qu'à des teneurs inférieures à 1 mg.l^{-1} : le potentiel passait alors de + 75 à - 350 mV tandis que la concentration d'oxygène chutait de 1 à environ $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

CHARPENTIER (1989) met en parallèle les concentrations d'oxygène dissous et les potentiels d'électrode de platine stabilisés, mesurés dans des boues activées en fin de cycle d'aération dans un pilote aéré et alimenté de façon cyclique (fig. II.13).

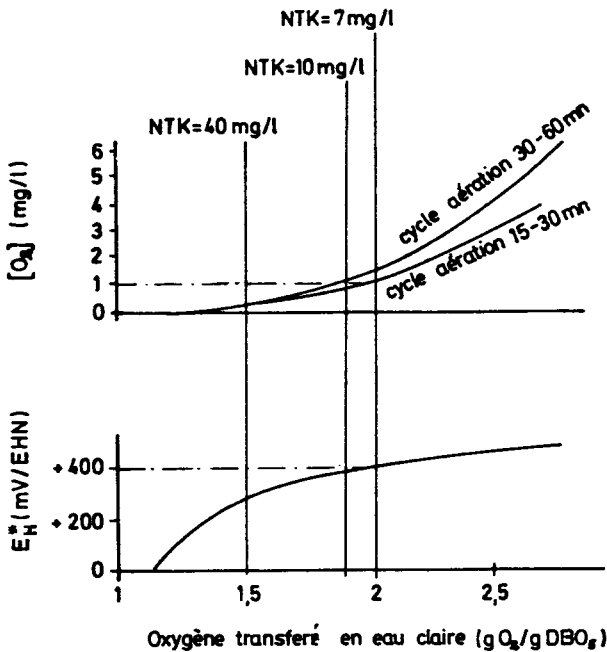


Fig. II.13. Concentrations d'oxygène dissous et potentiels d'électrode de platine correspondants en fin de cycle d'aération dans des boues activées (CHARPENTIER, 1989).

Les courbes de CHARPENTIER confirment les observations des précédents auteurs relatives à une variation importante de potentiel aux basses concentrations d'oxygène dissous.

La réaction de réduction de l'oxygène dissous est globalement décrite par l'équation :



Le potentiel standard de cette réaction est égal à 1,228 V à 20° C si la pression partielle d'oxygène dissous est exprimée en atmosphères (MILAZZO, 1969). Lorsque la teneur en oxygène dissous est exprimée de façon pondérale (mg.l^{-1}), ce potentiel devient égal à 1,204 V et l'équation de NERNST s'écrit :

$$E = 1.204 - 0,058 \text{ pH} + 0,015 \log [\text{O}_2] \quad (26)$$

(avec $[\text{O}_2]$ exprimée en mg.l^{-1}).

Le potentiel d'électrode mesuré correspondant à une concentration d'oxygène dissous de 1 mg.l^{-1} selon la figure II.13 est voisin de 400 mV et nettement inférieur à la valeur prévue par l'équation (26) (750 à 800 mV selon le pH entre 7 et 8).

II.3.1.3. Formes minérales de l'azote

A travers l'étude de 28 lacs, DAVID (1986) a identifié 6 systèmes redox importants : $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$, $\text{S}^\downarrow/\text{HS}^-$, $\text{S}^\downarrow/\text{H}_2\text{S}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^\downarrow/\text{Fe}^{2+}$. Pour cet auteur, selon les conditions physico-chimiques du milieu, l'un ou l'autre de ces systèmes devient dominant et fixe le potentiel d'électrode, les potentiels mixtes n'étant observés qu'à de rares exceptions.

Le potentiel E_H mesuré, ramené à $\text{pH} = 7$ par le calcul (selon le facteur de proportionnalité de la réaction concernée) permet alors d'identifier le système dominant (DAVID, 1986) (tableau II.4.).

Système redox dominant	1 dE	gamme $E_H=7$ calculé (mV/EHN)	conditions d'observations
	59 dpH (mV)		
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	1	+ 390 à + 510	O_2 présent pH > 8
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	1,25	+ 340 à + 380	O_2 généralement présent pH généralement < 8
$\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$	1,33	+ 300 à + 350	O_2 généralement absent
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$	3	+ 50 à + 200	O_2 et H_2S absents
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}$	1	0 à - 100	pH < 7 odeur H_2S
S/HS^-	0,5	0 à - 200	pH > 7 odeur H_2S

Tableau II.4. Influence calculée du pH sur le potentiel, gamme de potentiel à pH = 7 et conditions d'observations correspondant aux 6 systèmes redox dominants considérés. (DAVID, 1986)

Les points expérimentaux relatifs à l'azote, différenciés selon les systèmes présumés dominants sont placés dans un diagramme tension-pH (figure II.14).

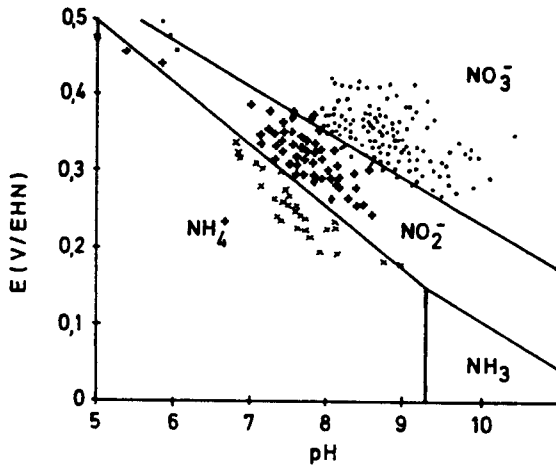


Fig. II.14. Valeurs expérimentales de E_H et de pH et diagramme thermodynamique de stabilité des différentes formes de l'azote minéral. Les valeurs ont été reportées en considérant selon les cas les systèmes redox

- $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
- + $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$
- × $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$

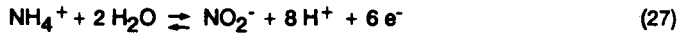
(DAVID, 1986).

La mise en relation directe d'un potentiel d'électrode mesuré et de la concentration des formes azotées en solution reste discutable : les couples mettant en jeu les formes ionisées de l'azote sont électrochimiquement lents sur électrode métallique et leur rôle dans l'établissement d'un potentiel d'électrode risque d'être mineur, partiel ou indirect.

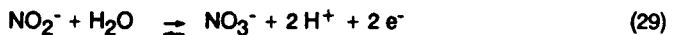
Par contre, les potentiels peuvent être calculés à partir de données analytiques et placés dans un diagramme tension pH théorique (STUMM, 1984; HOSTETTLER, 1984) : sur les 34 formes de l'azote recensées par POURBAIX (1963), on ne retient pour un tel tracé que les 6 formes dissoutes les plus communes : ammoniacque (NH_4OH), ion ammonium (NH_4^+), acide nitreux (HNO_2), ion nitrite (NO_2^-), acide nitrique (HNO_3), ion nitrate (NO_3^-), et une forme gazeuse : l'azote moléculaire (N_2).

Dans le cas des boues activées (pH compris entre 7 et 8), les concentrations d'ammoniacque, d'acide nitreux et d'acide nitrique peuvent être négligées devant les concentrations des ions ammonium, nitrite et nitrate ($\text{pH} < \text{pKa } \text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{pH} > \text{pKa } \text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, $\text{pH} > \text{pKa } \text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$).

La nitrification biologique des eaux s'effectue en deux étapes : la nitrification (oxydation de l'azote ammoniacal (N-NH_4^+) en azote nitreux (N-NO_2^-) (27) et la nitrification oxydation de l'azote nitreux (N-NO_2^-) en azote nitrique (N-NO_3^-) (29).



$$\text{avec } E_1 = 0,897 - 0,076 \text{ pH} + 0,0095 \log \frac{(\text{NO}_2^-)}{(\text{NH}_4^+)} \quad (28)$$



$$\text{avec } E_2 = 0,835 - 0,057 \text{ pH} + 0,0285 \log \frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{NO}_2^-)} \quad (30)$$

Les réactions 27 et 29 et les équations qui en découlent permettent de représenter l'effet du pH sur le potentiel normal d'équilibre des trois formes de l'azote considérées (figure II.15) ainsi que la relation entre le potentiel thermodynamique d'équilibre de ces trois formes et le rapport de leurs concentrations (figure II.16).

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'azote moléculaire recouvre presque entièrement le domaine de stabilité de l'eau.

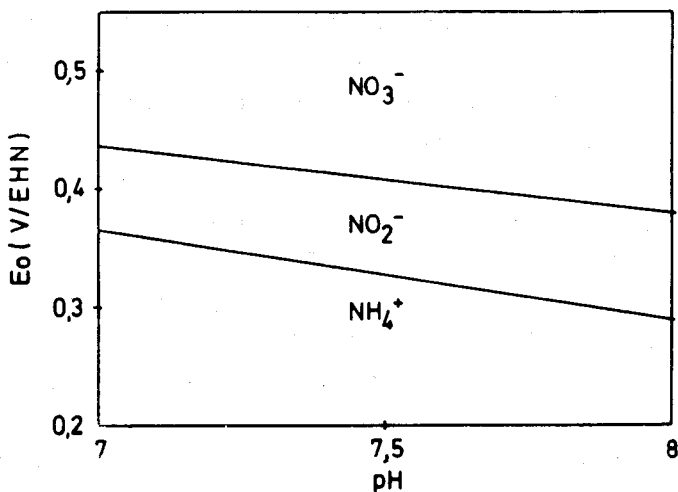


Fig. 11.15. Effet du pH sur le potentiel normal des trois formes ioniques principales de l'azote ($T = 15^\circ C$).

En milieu biotique, tel que les boues activées, ces données thermodynamiques sont parfois en contradiction avec les données expérimentales. En effet, en milieu suffisamment aéré, les nitrites sont immédiatement oxydés en nitrates par les bactéries nitrifiantes. Il n'y a donc pas, en règle générale, d'accumulation de nitrites dans les boues activées contrairement à ce que laisserait prévoir la figure 11.16 si le potentiel était maintenu à environ 350 mV/EHN.

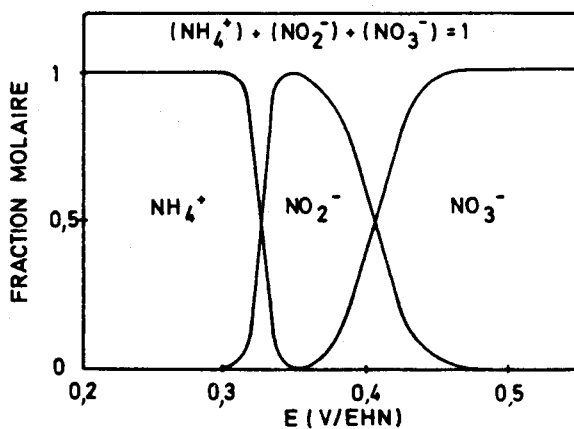


Fig. 11.16. Relation entre le potentiel thermodynamique d'équilibre et la fraction molaire des 3 formes ioniques principales de l'azote ($T = 15^\circ C - pH = 7,5$).

Ces deux figures suggèrent néanmoins que la plage de stabilité thermodynamique des ions ammonium se situe en dessous de $E_H = + 300$ mV/EHN tandis que celle des ions nitrates se trouve au-delà de $E_H = + 450$ mV/EHN.

II.3.1.4. Formes minérales du soufre

En ce qui concerne les systèmes mettant en jeu le soufre, DAVID (1986) mentionne les systèmes $S \downarrow / HS^-$ et $S \downarrow / H_2S$ (tableau II.4.). WHITFIELD (1974) considère que dans les milieux réducteurs contenant du soufre, l'électrode de platine répond au système



pour lequel

$$E = -0,485 - 0,029 \log (S^{2-}) \quad (32)$$

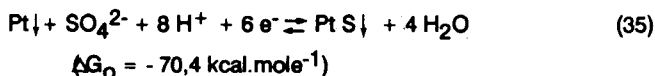
A des valeurs de potentiel "très basses", il se formerait un sulfure de platine stable tel que :



avec : $E = -0,96 - 0,029 \log (S^{2-}) \quad (34)$

La sulfuration du platine entraînerait donc une chute de potentiel de plusieurs centaines de millivolts. La couche de sulfure formée serait très difficile à éliminer même dans des conditions très oxydantes (HNO_3 conc.) selon cet auteur.

WHITFIELD (1974) mentionne aussi la réaction globale :



qui peut être caractérisée par un potentiel d'oxydo-réduction (à 25°) tel que :

$$E = 0,508 - 0,079 \text{ pH} + 0,010 \log (SO_4^{2-}) \quad (36).$$

Dans ces conditions, l'interférence du sulfure de platine pourrait intervenir à des valeurs de potentiel E_H de l'ordre de -100 mV/EHN à pH = 7,5 (cf figure II.12), chiffre cité par MOSEY (1985).

Par ailleurs, CHARPENTIER (1989) note la présence de sulfures dans des boues activées lorsque le potentiel E_H est inférieur à -150mV/EHN.

II.3.1.5. Sels de fer et de manganèse

STUMM (1966) et (1984) dans une réponse à FREVERT (1984) considère que seuls les sels de fer et de manganèse pourraient être à l'origine de potentiels réversibles d'électrodes de platine dans les eaux naturelles mais à des concentrations supérieures à celles observées dans ces milieux. Selon lui, les autres systèmes redox présents (par exemple $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ou $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$) peuvent influencer le potentiel mais sont irréversibles sur le platine d'où l'établissement de potentiels mixtes ne pouvant donner lieu à une interprétation quantitative en rapport avec la composition de la solution.

II.3.1.6. Produits de l'activité biologique

BURROW (1977) estime qu'une électrode de platine plongée dans des boues activées appréhende non seulement les espèces redox en solution mais aussi le film biologique qui se forme sur le métal. Ainsi, après avoir additionné dans des boues un toxique (cyanure), il observe dans un premier temps une chute concomitante de l'activité de transfert d'électrons et du potentiel (figure II.17), puis ensuite l'activité déshydrogénasique reprend et le potentiel augmente. Il note alors que "activité et augmentation du potentiel redox sont très liés".

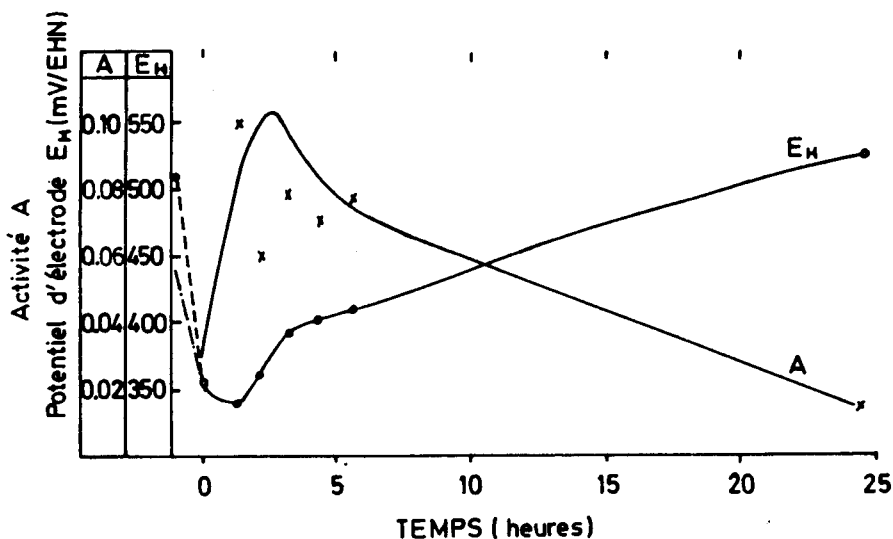


Fig. II.17. Evolution conjointe du E_H (mV/EHN) et de l'activité de transfert d'électrons A (en n.moles de triphényl formazan par mg de Matières Volatiles en Suspension - MVS) en fonction du temps (BURROW, 1977).

CLARKE (1982), cité par CHARPENTIER (1988), a mis en évidence une relation linéaire entre la concentration en ATP des boues activées et le potentiel E_H (figure II.18).

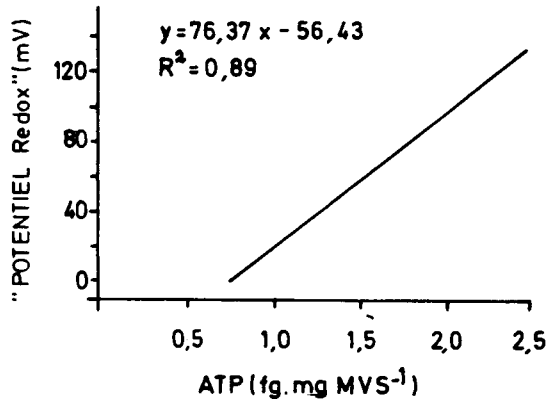


Fig. II.18. Evolution du potentiel en fonction de la concentration en ATP des boues activées (log ATP.mg MVS⁻¹) (CLARK, 1982).

GOLDSMITH et coll. (1984), aérant des boues activées pendant plusieurs heures, observeraient que l'activité maximale de la malate déshydrogénase coïncide avec une inflexion dans la partie ascendante de la courbe d'évolution du potentiel (figures II.19 et II.20).

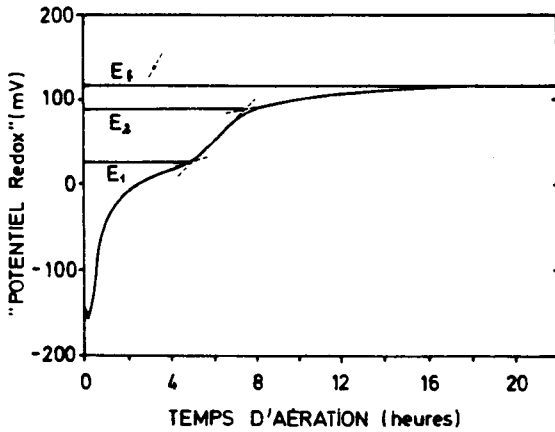


Fig. II.19. Evolution du potentiel en fonction du temps d'aération des boues activées (GOLDSMITH et coll., 1984).

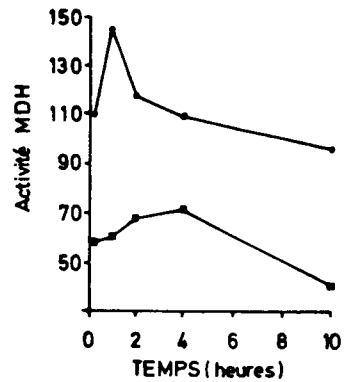


Fig. II.20. Evolution de l'activité MDH en fonction du temps d'aération des boues activées (GOLDSMITH et coll., 1984).

Pour ces auteurs, le point d'inflexion observé noté E_1 sur la figure II.19 coïncide avec la disparition des composés les plus facilement oxydables et traduit une augmentation du ratio fourniture/demande en oxygène. Le plateau final (E_f) correspond à une boue saturée en oxygène et à une DBO très faible.

CHARPENTIER (1989) a observé un tel point d'inflexion suivi d'une remontée du potentiel au cours de l'aération de boues et note que ce point correspond "à une stabilisation de la concentration des nitrates, à l'absence d'azote ammoniacal et à une augmentation rapide de la concentration d'oxygène dissous".

II.3.2. Densités de courant d'échange à l'équilibre

La densité de courant d'échange à l'équilibre a été définie précédemment (cf. II.1.2.2.). Sa grandeur influence la précision, le temps de réponse et la reproductibilité d'une mesure de potentiel à courant nul. Rappelons la valeur de $56 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cf. fig. II.5.) obtenue sur platine dans une solution de Ferri/Ferrocyanure de potassium 0,5 mM/0,5 mM.

La densité de courant d'échange dépend de la nature et de l'état de surface de l'électrode et en particulier de son empoisonnement par Hg, As, H_2S [BUHLER et GALSTER (1980)] mais aussi de la nature et de la concentration des systèmes redox considérés.

Les densités de courant d'échange mesurées sur le platine dans les eaux naturelles sont très faibles : 0,02 à $0,38 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (WHITFIELD, 1972). Les valeurs rapportées pour l'or sont encore plus faibles : 0,003 à $0,008 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (WHITFIELD, 1972). Ce point est confirmé par BUHLER et GALSTER, 1980. Pour STUMM (1966), des mesures reproductibles de potentiel ne peuvent être obtenues que pour des densités de courant d'échange supérieures à $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

II.3.3. Reproductibilité de la mesure

Plusieurs auteurs mentionnent la disparité des tensions prises par différentes électrodes de platine immergées dans le même milieu (eau, sédiment, boue activée) dans des conditions stationnaires. GOLDSMITH et coll. (1984) observent des écarts de 70 mV entre les tensions prises par 2 électrodes de platine placées dans les mêmes boues activées. HOARE (1962) attribue ces écarts en milieu acide à la présence d'impuretés minérales et organiques en solution, à la formation d'eau oxygénée et à l'oxydation du platine. Selon BUHLER et GALSTER (1980), la couche d'oxyde présente à la surface du platine en milieu oxydant constitue une "réserve d'oxydant" responsable d'une inertie de la réponse de l'électrode lorsque le potentiel diminue. Selon les mêmes auteurs, un problème analogue existe dans les solutions réductrices où la surface du platine se couvre d'hydrogène.

BAILEY et BEAUCHAMP (1971) constatent que si une électrode de platine est maintenue dans un sol pendant plusieurs jours à des valeurs de potentiel très négatives ($E_H = -300$ mV), elle réagit ensuite très faiblement lorsqu'elle est mise en présence de nitrates (plateau à $E_H = -200$ mV/EHN); à l'opposé, une électrode ne séjournant dans le sol que par périodes de 10 mn au maximum entre deux nettoyages (intervalle quelques heures) se révèle très sensible à cet ajout de nitrates (plateau à $E_H = +200$ mV/EHN). Ces auteurs émettent alors l'hypothèse d'une interférence chimique en milieu réducteur qui pourrait être soit l'adsorption d'hydrogène (évoquée par BUHLER et GALSTER, 1980), soit la formation de sulfure de platine (évoquée aussi par WHITFIELD, 1984), soit la formation de complexes avec les composés carbonés. L'hypothèse d'un changement de nature chimique de la surface par dépôt de cations métalliques aurait aussi pu être envisagée. VERSHININ et ROSANOV (1983) mentionnent des problèmes de mesure dans l'eau de mer liés à l'adsorption d'hydrogène sulfuré, de matière organique, ou d'oxygène à la surface de l'électrode.

Enfin, les faibles densités de courant d'échange rapportées par différents auteurs (cf. II.3.2.) peuvent aussi partiellement expliquer ces difficultés de mesure.

II.4. Applications de la mesure de potentiel d'électrode de platine à l'épuration des eaux usées

Deux applications principales seront discutées : l'évaluation des conditions de fonctionnement des stations d'épuration et l'asservissement des aérateurs. L'application à la digestion anaérobie des boues d'épuration sera simplement évoquée.

II.4.1. Evaluation des conditions de fonctionnement des stations d'épuration

Les mesures de potentiel peuvent être réalisées soit sur des échantillons de boues prélevés dans le bassin d'aération, soit directement sur la culture bactérienne dans le bassin.

II.4.1.1. Suivi du potentiel sur échantillons de boues extraits du bassin d'aération

Selon NUSSBERGER (1953), cité par BURBANK (1982) et selon BEJAOU (1977), l'évolution du potentiel d'électrode dans un échantillon de boues prélevé dans le bassin d'aération et laissé sous agitation (après une période de préaération permettant d'atteindre une concentration d'oxygène dissous stationnaire) est révélatrice du niveau d'oxygénation et/ou de charge de l'installation.

NUSSBERGER distingue des courbes caractéristiques de boues suraérées, sous-chargées, "moyennes", surchargées, sous-aérées (figure II.21).

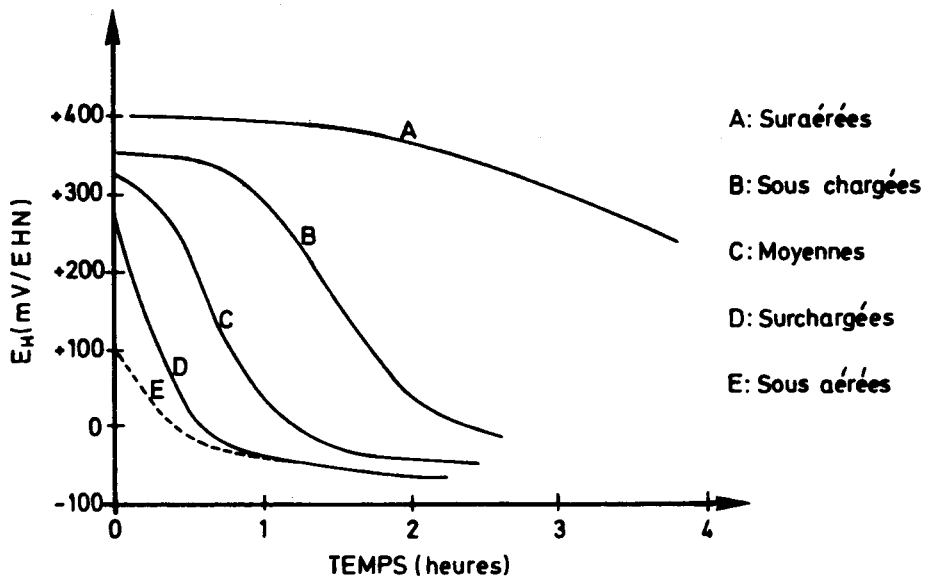


Fig. II.21. Allure des courbes potentiel-temps caractéristiques de différents types de boues (d'après NUSSBERGER, cité par BURBANK, 1982).

BEJAOUI (1977) différencie à l'aide de cette technique trois types de courbes caractérisant respectivement :

- *une boue suraérée* pour laquelle le potentiel de départ est supérieur à + 400 mV/EHN et conserve une valeur élevée pendant plus de 2 heures,

- *une boue normalement aérée* pour laquelle le potentiel initial supérieur à + 300 mV/EHN décroît brusquement après quelques minutes pour se stabiliser ensuite entre + 150 mV et + 200 mV/EHN pendant plusieurs dizaines de minutes (valeurs plus élevées que celle de NUSSBERGER [cf fig. II.21 - courbe C]),

- *une boue sous-aérée*, pour laquelle le potentiel initial, voisin de + 100 mV/EHN décroît immédiatement pour tendre vers une valeur d'environ - 200 mV/EHN après deux heures (valeur inférieure à celle de NUSSBERGER [cf. fig. II.21 - courbe E]).

Selon BEJAOU, la décroissance de potentiel peut s'effectuer par paliers successifs : il émet alors l'hypothèse selon laquelle les stabilisations du potentiel aux niveaux représentés par les paliers dénotent un échange énergétique faible ou nul au sein de la boue et que les points d'inflexion traduisent l'apparition de phénomènes nouveaux. Le premier point de rupture caractérise la disparition de l'oxygène dissous : on l'observe à un potentiel (E_H) voisin de + 320 mV/EHN pour BEJAOU, entre + 300 et + 400 mV/EHN selon KOCH et OLDHAM (1985). Une seconde rupture de pente a été identifiée par KOCH et OLDHAM comme étant liée à la disparition des nitrates. Elle se produit entre + 60 mV et + 160 mV/EHN.

DICKINSON (1969) propose un test destiné à évaluer l'activité de la boue : il s'agit d'effectuer un ajout de substrat dans un échantillon de boues prélevé dans le bassin d'aération et aéré en continu tout en suivant le potentiel d'électrode de platine. Pour lui, les changements de potentiel sont caractéristiques du type de nutriment apporté et reflètent l'aptitude de la boue à l'oxyder. On observe d'abord une diminution immédiate du potentiel suivie d'une remontée (figure II.22). Pour DICKINSON, si la boue est capable d'oxyder le substrat, le potentiel retrouve sa valeur d'origine.

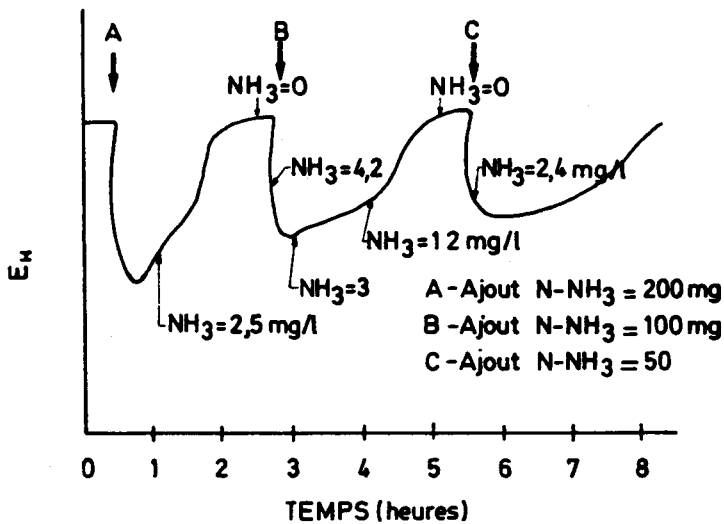


Fig. II.22. Influence d'ajouts d'azote ammoniacal sur la mesure du potentiel (DICKINSON, 1969).

Il définit l'activité de référence d'une boue comme la surface de la courbe potentiel-temps représentant l'oxydation de 1 g de glucose par gramme de Matières Volatiles en Suspension (MVS). La comparaison avec les résultats obtenus sur d'autres substrats constitue alors une mesure de la traitabilité d'un substrat par rapport au glucose.

BURBANK (1982) rapporte une expérience d'acclimatation aux phénols de boues activées contrôlée à l'aide d'une technique analogue.

II.4.1.2. Suivi du potentiel dans les ouvrages

BURROW (1977) a réalisé des mesures en continu sur une station à boues activées équipée de surpresseurs. Il a montré que le niveau de potentiel des boues du bassin d'aération pouvait être relié à la qualité de l'effluent épuré et donc à l'efficacité du traitement (figures II.23 et II.24).

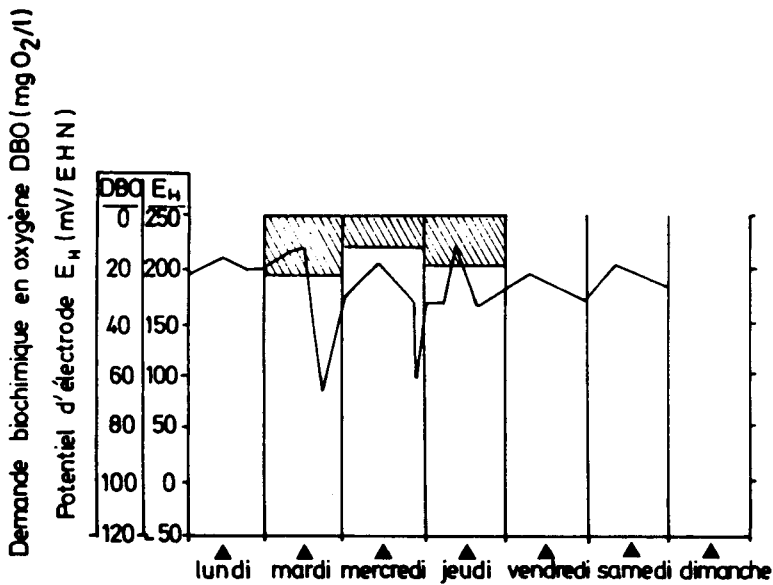


Fig. II.23. Potentiel d'électrode de platine dans les boues d'un bassin d'aération durant une période de sous charge (DBO de l'eau épurée représentée dans l'histogramme) (BURROW, 1977).

Une baisse anormale (importante) du potentiel pourrait ainsi traduire une surcharge (figures II.23 et II.24) ou une arrivée de toxiques (figure II.17).

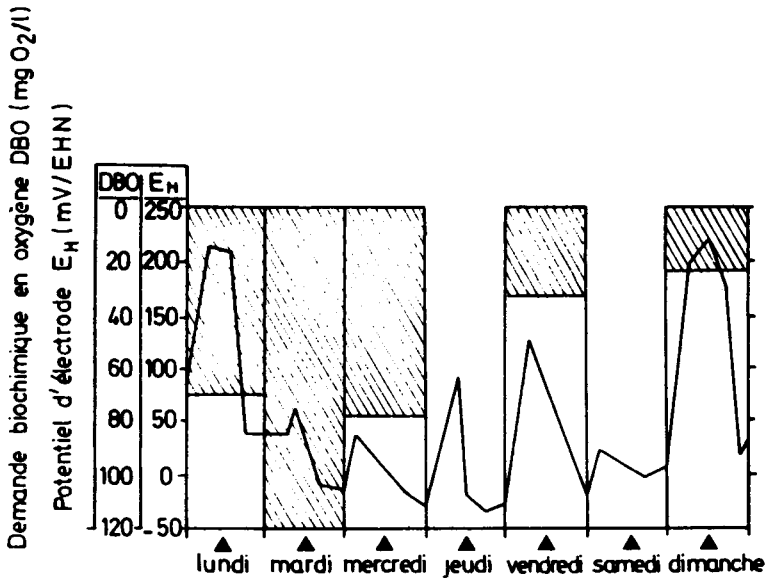


Fig. II.24. Potentiel d'électrode de platine dans les boues d'un bassin d'aération durant une période de forte charge (DBO de l'eau épurée représentée dans l'histogramme) (BURROW, 1977).

KOCH et OLDHAM (1985) ont réalisé des suivis de potentiel dans un pilote de déphosphatation biologique comprenant successivement une zone anaérobie (absence O_2 et NO_3^-), une zone anoxique (absence O_2 , présence NO_3^-), un bassin d'aération et un clarificateur. Ils ont montré qu'un potentiel E_H inférieur à + 100 mV dans la zone d'anoxie traduisait une absence de nitrates. Ils ont obtenu, de plus, une relation linéaire entre le potentiel dans la zone anaérobie et la concentration de phosphore, exprimée en $mg.l^{-1}$, relargué dans cet ouvrage.

$$(PO_4^{3-}) = -0,0533 E_{Ag} - 1,163 \quad (37)$$

$$(r^2 = 0,789)$$

avec E_{Ag} : potentiel d'électrode exprimé par rapport à $Ag/AgCl$ (mV) soit
 $E_H \sim 18,7 (PO_4^{3-}) + 180$.

SHAPIRO et coll (1967) avaient eux aussi observé un relargage de phosphates lorsque le potentiel E_H devenait inférieur à + 150 mV/EHN.

II.4.2. Asservissement des aérateurs

BURROW (1977) ayant montré que la qualité de l'effluent produit était liée à la valeur du potentiel d'électrode dans les boues a ensuite réalisé un asservissement d'une partie des surpresseurs en service à des consignes de potentiel. On note la faible valeur des potentiels E_H au regard de la qualité du traitement par rapport aux données des figures II.23 et II.24.

Ce système a néanmoins permis d'adapter la puissance d'aération à la charge instantanée admise dans le bassin d'aération, d'où une constance de la qualité de l'eau épurée (figure II.25).

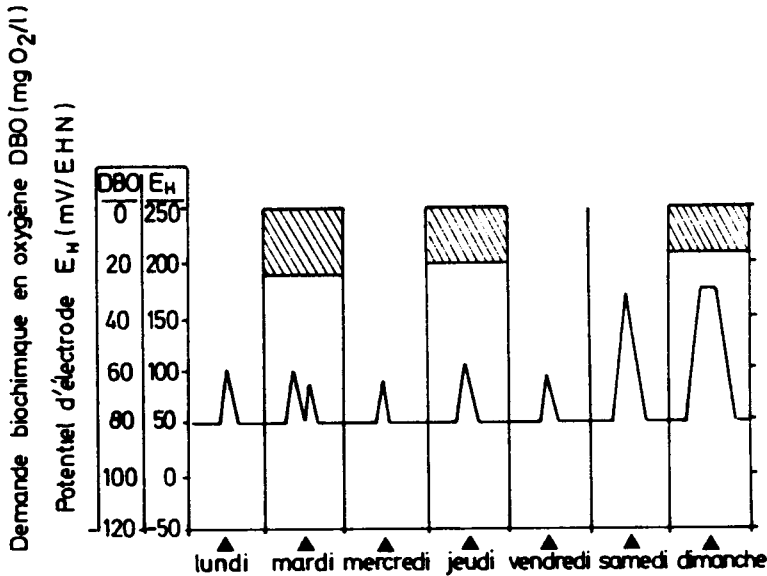


Fig. II.25. Potentiel d'électrode de platine pendant une semaine au cours de laquelle la régulation était en service (DBO de l'eau épurée représentée dans l'histogramme) (BURROW, 1977).

Des expériences plus anciennes de régulation des systèmes d'injection d'air à partir de la mesure de potentiel ont été rapportées par CHARPENTIER (1988) : il en ressort notamment que ce type de régulation est surtout intéressant aux faibles concentrations d'oxygène dissous et que le potentiel d'électrode doit impérativement être maintenu au-dessus d'un seuil de + 100 mV/EHN pour éviter une dégradation de la qualité des boues.

CHARPENTIER (1987) a repris ces expériences de régulation de l'aération de boues activées à partir du potentiel d'électrodes de platine dans l'optique d'optimiser l'élimination des substances carbonées, azotées et phosphorées et de réaliser des économies d'énergie. Une expérimentation a d'abord été conduite à la station d'épuration d'IFFIGNAC (1320 kg DBO.j⁻¹, 64 % de la capacité nominale, Cv = 0,22 kg DBO.m³.j⁻¹). Celle-ci est équipée de 6 aérateurs de surface à fonctionnement intermittent. Les aérateurs fonctionnaient entre une consigne basse (démarrage) et une consigne haute (arrêt) de potentiel. Les différentes consignes imposées et les concentrations d'azote ammoniacal et nitrique correspondant à ces réglages sont regroupées dans le tableau II.5

Potentiel (mV)				NH ₄ ⁺ dans l'effluent (mg N.l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ dans l'effluent (mg N.l ⁻¹)
Limite inférieure		Limite supérieure			
Réf. Ag/AgCl	Réf. EHN	Réf. Ag/AgCl	Réf. EHN		
- 140	+ 85	- 60	+ 165	30	0
- 80	+ 145	+ 120	+ 345	15	0
- 60	+ 165	+ 140	+ 365	6	0
- 60	+ 165	+ 160	+ 385	3	0
- 140	+ 365	+ 240	+ 465	0	20

Tableau II.5. Concentrations d'azote ammoniacal et nitrique dans l'eau épurée pour différentes limites de potentiel (Charpentier, 1987).

On note une relation entre la consigne haute affichée et la concentration d'azote ammoniacal dans l'effluent épuré. Pour préciser ces données, CHARPENTIER a réalisé des essais en pilotes (Cm = 0,12 kg DBO . kg MVS⁻¹.j⁻¹ - Cv =) 0,35 kg DBO . m³.j⁻¹ soumis à des conditions cycliques d'aération et d'alimentation. Il en a tiré des courbes dites courbes "nitrate-ammoniaque" (figure II.26) représentant les concentrations en nitrate et en azote Kjeldahl dans l'eau épurée en fonction du potentiel d'électrode atteint en fin de période d'aération (CHARPENTIER, 1989). Il note que la nitrification démarre lorsque ce potentiel est supérieur à + 250 mV/EHN.

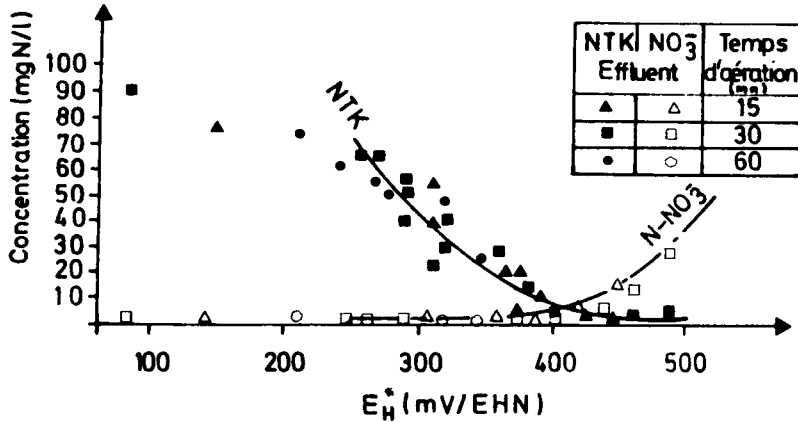


Fig. II.26. Concentrations en N Kjeldahl et N-NO₃ dans l'eau épurée représentées en fonction du potentiel atteint en fin de période d'aération (CHARPENTIER, 1989).

En rapprochant ces résultats expérimentaux du graphique théorique II.16 donnant la relation entre le potentiel thermodynamique d'équilibre et la fraction molaire des trois formes ioniques principales de l'azote, on note une bonne concordance quant aux plages de stabilité des ions ammonium ($E_H < 300$ mV) et des ions nitrate ($E_H > 450$ mV).

Des systèmes de régulation "redox" ont été installés dans 7 stations d'épuration équipées d'aérateurs de surface à fonctionnement syncope (CHARPENTIER, 1989). Le tableau II.6 rassemble pour chacune des stations étudiées la qualité de l'effluent obtenu ainsi que les valeurs de consigne basses et hautes des potentiels affichés (électrodes de platine polies toutes les 1 à 2 semaines).

	Yffiniac	Carhaix	Binic	St.Mars La Jaille	Blagnac	Montauban de Bretagne	Mayenne
DCO (mg O ₂ .l ⁻¹)	34	74	52	60	44	75	80
DBO ₅ (mg O ₂ .l ⁻¹)	4	11		10	16	10	10
MES (mg l ⁻¹)	5	27	6	12	4	11	15
N _{Kj} (mg N.l ⁻¹)	5	6	7	8	4,7	10	30
NH ₄ ⁺ (mg N.l ⁻¹)	3	2	3	3	3	7	20
NO ₃ ⁻ (mg N.l ⁻¹)	0	0	1	0	1	0	1
Total P (mg P.l ⁻¹)	4,9	3,9		2,5			
Ortho P (mg P.l ⁻¹)	4,6						
E _H consigne (mV/EHN)	+ 150/+ 370	+ 210/+360	+ 210/380	+ 200/+400	+ 230/+360	+ 210/+430	+ 150/400

Tableau II.6. Potentiel limite et qualité d'effluent dans 7 stations d'épuration.

On remarque que dans tous les cas, excepté à Mayenne lorsque la consigne haute est comprise entre + 360 et + 400 mV, la concentration résiduelle d'azote ammoniacal est inférieure à 7 mg.l^{-1} . Ceci est vérifié quelle que soit l'origine des effluents traités (domestiques, abattoirs, laiterie).

Une application des mesures de potentiel à la régulation des dispositifs d'aération dans les cuves de stockage de lisiers de porcs ou de bovins a, par ailleurs, été développée pour éviter l'émission d'odeurs. BARNES (1985) y parvient en réalisant un contrôle d'aération par insufflation d'air située au tiers supérieur d'une cuve avec un E_H de consigne égal à + 40 mV/EHN. Le potentiel d'électrode de platine dans le lisier a été mis en relation avec l'évolution de l'azote total et de l'azote organique dans ce milieu (EVANS et coll., 1986).

II.4.3. Suivi des digesteurs

Jusqu'à dans les années 60, des expérimentations ont été réalisées pour contrôler la digestion anaérobie des boues d'épuration à l'aide de mesures de potentiel d'électrodes de platine. DIRASIAN (1968) constate que le domaine de potentiel défini par les différents auteurs pour obtenir une bonne fermentation est très étroit : E_H compris entre - 265 et - 295 mV/EHN pour un pH compris entre 6,9 et 7,2. Pour BLANC et MOLOF (1969), la valeur de potentiel qui reflète les conditions optimum de méthanisation est - 270 mV/EHN. Ce type de contrôle a, semble-t-il, été abandonné, les mesures d'alcalinité ou de concentrations d'acides gras volatils étant plus facilement interprétables par un exploitant.

II.5. - Discussion

Au terme de cette revue bibliographique, les applications des mesures de potentiel à l'épuration des eaux apparaissent prometteuses. La quasi totalité des auteurs utilise le platine de préférence à l'or pour ce type de mesures, les caractéristiques catalytiques du platine favorisant, semble-t-il, l'établissement d'équilibre à sa surface (BUHLER et GALSTER, 1980) et ce métal étant le siège des densités de courant d'échange les plus élevées [WHITFIELD (1974) et BUHLER et GALSTER (1980)]. Les essais préliminaires que nous avons effectués ont confirmé une moindre réactivité de l'or aux variations intervenant dans le milieu (pH, oxygène dissous).

Le développement des mesures de potentiel d'électrode de platine semble néanmoins assujéti aux réponses qui pourront être apportées à deux questions principales : La première question posée est celle de la reproductibilité des mesures. HOARE (1962), BAILEY et BEAUCHAMP (1971), BUHLER et GALSTER (1980), GOLDSMITH et coll. (1984), KOCH et OLDHAM (1985) ont tous mentionné une mauvaise reproductibilité des mesures de potentiel d'électrode de platine. Il convient donc d'abord de faire le point sur cette question. L'étape suivante consistera à étudier les moyens éventuels permettant d'améliorer cette reproductibilité. Dans cette optique, l'effet de différents prétraitements sur les caractéristiques de surface du métal sera mis en évidence par la technique de voltammétrie cyclique et l'évolution de l'état de surface du platine dans les boues activées sera étudiée en relation avec les tensions mesurées; les courants d'échange seront, par ailleurs, évalués.

La seconde question importante au regard des applications des mesures de potentiel concerne leurs fondements théoriques : mesure-t-on réellement des potentiels redox comme l'indique DAVID (1986) ou s'agit-il de tensions mixtes comme le suggère STUMM (1984) ? L'influence du pH sur le potentiel sera d'abord précisée. Le rôle de l'oxygène dissous dans l'établissement d'un potentiel d'électrode est mal connu (DIRASIAN, 1968; MOSEY, 1985) : les relations entre ces deux paramètres devront être définies de façon meilleure d'autant plus que les régulations "redox" mises en place sur les stations d'épuration sont destinées à remplacer des régulations "oxygène". Enfin, compte tenu des observations de DAVID (1986) et dans l'optique d'une optimisation des processus de nitrification et de dénitrification, l'effet direct des couples $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$ et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ sur le potentiel d'électrode sera étudié.

Cette recherche relative à la reproductibilité et la signification de la mesure d'électrode de platine dans les boues activées est destinée à d'éclairer les perspectives d'application de ces mesures sous un angle meilleur. Ces perspectives concernent d'une part le diagnostic de fonctionnement des stations d'épuration et d'autre part les possibilités d'asservissement des dispositifs d'aération dans le but d'optimiser le traitement de l'azote dans les stations à boues activées en faible charge.

*

* *

III - MATERIEL ET METHODES

Nous avons réalisé et mis en oeuvre deux pilotes de stations d'épuration identiques et effectué des mesures complémentaires sur trois stations d'épuration réelles. Les électrodes ont été reliées à différents matériels selon les expériences réalisées : millivoltmètres + enregistreur graphique, centrale d'acquisition de données, potentiostat + rampe de potentiels, générateurs de signaux.

III.1. Conception et dimensionnement des pilotes de stations à boues activées

Deux pilotes identiques ont été réalisés. Chacun d'entre eux (figure III.1) est constitué d'un bassin d'aération (volume utile : 21,3 litres) équipé d'un système d'aération (agitation lente couplée à un diffuseur fines bulles) et d'un décanteur parallélépipédique à fond pyramidal (volume utile : 8 litres). Le recyclage des boues et l'alimentation en eau brute sont assurés par différentes pompes péristaltiques dont le fonctionnement est syncopé et synchronisé.

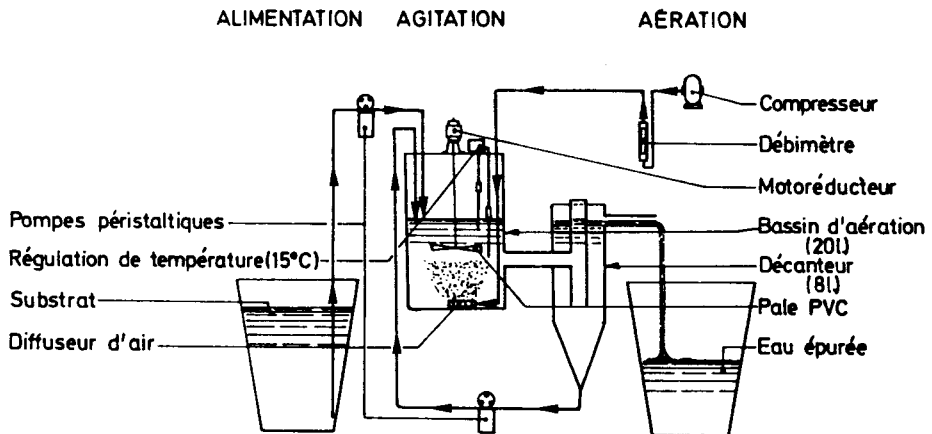


Fig. III.1. - Schéma d'un pilote de boues activées utilisé en laboratoire.

Il s'agit de se placer dans des conditions de charge et de fourniture d'oxygène proches de celles d'une station d'épuration réelle : la même base de calcul des besoins sera donc utilisée. La charge massique nominale ($C_m = 0,1 \text{ kg DBO} \cdot \text{kg MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$) permet d'obtenir un âge de boues suffisamment élevé (> 20 jours) pour maintenir une activité bactérienne nitrifiante à une température de 5 à 8° C. (Annexe 2).

III.1.1. Alimentation

Deux schémas d'alimentation ont été suivis :

. une alimentation séparant la charge organique (substrat concentré) de la charge hydraulique (eau du robinet). Le substrat concentré (VIANDOX ou lait écrémé) est apporté par une pompe à très faible débit (TECHNICON) et l'eau claire est apportée par une pompe GILSON ou WATSON MARLOW MHRE 100 à partir d'un bac à niveau constant.

. une alimentation unique constituée d'un mélange d'eau usée urbaine et de VIANDOX pour 50 % de la charge environ (pompe d'alimentation : WATSON MARLOW MHRE 100).

Toutes les pompes d'alimentation sont commandées par des programmeurs THEBEN TM 179 h. La charge journalière est apportée en 48 doses égales (1 ajout par 1/2 heure).

III.1.2. Bassins d'aération

De forme parallélépipédique, ils sont construits en PVC transparent (4 mm d'épaisseur). Leur base carrée (30 cm de côté) repose sur un socle de PVC (épaisseur 10 mm) de 35 x 35 cm. Pour un volume de boues de 20 l, le temps de séjour moyen de l'effluent dans le bassin est de 24 heures.

III.1.3. Systèmes d'aération

Ils sont constitués par une agitation lente couplée à un diffuseur d'air en fines bulles.

Agitation : Elle est assurée par un motoréducteur à variostat 1/15 V LABOMECA équipé d'un agitateur à large pale (PVC 15 x 15 cm). La vitesse est réglée à 100 t.min⁻¹. L'agitateur fonctionne d'une part lorsque l'aérateur est en route et d'autre part durant les périodes d'alimentation en substrat lorsque l'aérateur est arrêté.

Aération : Elle est assurée par des fines bulles à l'aide de poreux (12 x 2,5 x 0,5 cm) alimentés par un compresseur d'aquarium RENA R 301 au débit réglable de 0 à 230 l . h⁻¹. Le débit d'air est contrôlé par un débitmètre à flotteur PROLABO couvrant la gamme 18 à 300 l . h⁻¹.

Le système est commandé par deux horloges 24 h programmables THEBEN type SYN 169 g couplées à des programmeurs horaires THEBEN type TM 179 h.

Les coefficients de transfert de l'oxygène ont été déterminés pour différents débits d'air en eau claire (technique de réoxygénation, KAYSER, 1979; HEDUIT et RACAULT, 1983).

Les droites obtenues à 18° C sont regroupées à la figure III.2.

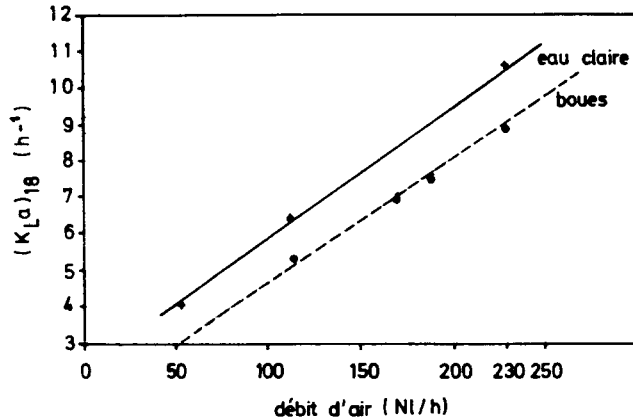


Fig. III.2. - Pilotes de laboratoire. Evolution du coefficient de transfert d'oxygène en fonction du débit d'air.

L'apport horaire AH en oxygène d'un aérateur, pour une concentration nulle en oxygène dissous à la température T, s'écrit :

$$(AH)'_T = (K_L a)'_T \cdot (C'_s)_T \cdot V \cdot 10^{-3}$$

avec :

$(AH)'_T$: apport horaire en oxygène à la température T ($\text{g O}_2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

$(K_L a)'_T$: constante cinétique du transfert à la température T (h^{-1})

$(C'_s)_T$: concentration à saturation dans le liquide interstitiel à la température T ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

V : volume (l)

$(C_s)_T$: concentration d'oxygène dissous dans l'eau propre à la température T ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

$$\beta = (C'_s)_T / (C_s)_T = 0,97$$

Les besoins théoriques en oxygène étant de 0,57 g/heure (annexe 2), si l'aérateur fonctionnait en continu, le $K_L a'$ permettant de satisfaire ces besoins serait de :

$$(K_L a)'_{18} = \frac{0,57 \times 10^3}{9,46 \times 0,97 \times 20} = 3,1 \text{ h}^{-1}$$

Selon la figure III.2, ce $K_L a'$ correspond à un débit d'air d'environ 50 l/h.

En pratique, lorsque l'élimination de l'azote est recherchée en bassin unique, il est nécessaire de prévoir des temps d'arrêt de l'aération pendant lesquels s'opère le processus de dénitrification. Nous avons donc utilisé des débits d'air deux à trois fois supérieurs pour apporter un maximum d'oxygène aux boues durant les périodes de fonctionnement des aérateurs.

III.1.4. Régulation de la température des boues

La température des boues est maintenue à une valeur fixée, supérieure à la température ambiante, à l'aide d'une résistance électrique blindée (100 W) couplée à un thermomètre à contact par l'intermédiaire d'un relais électronique PROLABO.

Des températures inférieures à la température ambiante ont été maintenues soit en plaçant le pilote dans une enceinte frigorifique, soit en utilisant un cryoplongeur couplé à une sonde Pt 100 (HUBER).

III.1.5. Décanteurs

Ils sont de forme parallélépipédique à fond pyramidal en PVC transparent (épaisseur : 4 mm). Leur hauteur totale est de 55 cm (dont 20 cm de pyramide) et leurs côtés mesurent 15 cm. L'admission des boues est réalisée par un tube en T en PVC (\varnothing 4 cm) débouchant à 25 cm du fond. Chacun des décanteurs repose sur un socle de PVC (épaisseur 10 mm) de 30 x 30 cm. Leur volume est de 8 l (ce qui correspond à un temps de séjour nominal de 9,6 heures).

III.1.6. Recirculation des boues

Elle est assurée par deux pompes WATSON-MARLOW type MHRE 100 en parallèle ou par une pompe WAB. Le taux de recyclage est compris entre 400 et 800 % du débit d'entrée. Le fonctionnement des pompes est commandé par un programmateur horaire THEBEN type TM 179 h (2 à 4 fois par heure).

III.2. Paramètres analytiques de suivi des pilotes

III.2.1. Potentiels d'électrodes de platine

Différentes électrodes de platine (cf. tableau III.1) sont reliées à une électrode de référence commune (cf. tableau III.2.) par l'intermédiaire de millivoltmètres à haute impédance d'entrée (KNICK 466) de précision ± 1 mV ou d'une centrale d'acquisition de données (cf. III.6). Les données issues des millivoltmètres sont transmises à un enregistreur graphique GOERZ Servogor à 6 voies type 460-06 équipé de tiroirs 10 mV - 20 V.

III.2.2. Oxygène dissous

Les concentrations d'oxygène des boues des bassins sont mesurées à l'aide de capteurs oxymétriques PONSELLE reliés à des oxymètres PONSELLE O₂P (précision ± 0.1 mg.l⁻¹). Les données sont transmises à l'enregistreur graphique ou saisies par la centrale d'acquisition.

III.2.3. pH

Le pH est mesuré à l'aide d'électrodes combinées SCHOTT G 90523 ou INGOLD pH/XEROLYT reliées à des millivoltmètres KNICK 466 ou SCHOTT portables (précision $\pm 0,05$ pH). Les données peuvent être transmises à l'enregistreur graphique et saisies par la centrale d'acquisition.

III.2.4. Température

La température est soit contrôlée en continu à l'aide d'un thermocouple relié à un boîtier PONSELLE type T IVCE (précision $\pm 0,1^\circ \text{C}$) soit contrôlée périodiquement à l'aide d'un thermomètre à mercure au $1/10^\circ$.

III.2.5. Analyse des boues

Les matières en suspension (MES) et les matières volatiles en suspension (MVS) sont déterminées périodiquement sur les boues des bassins d'aération (Norme AFNOR T 90.105).

III.2.6. Qualité de l'eau

Les analyses effectuées par le laboratoire de chimie du CEMAGREF sur les eaux de sortie des décanteurs des pilotes sont les suivantes : DCO (norme AFNOR T 90101), DBO (NF T 90103), NO_3^- (NF T 90012), NO_2^- (NF T 90013), NH_4^+ (NF T 90015), Azote Kjeldahl (NF T 90110), PO_4^{3-} (NF T90023) à la fréquence de 2 fois par semaine. Ces mêmes analyses ont été réalisées ponctuellement sur les eaux entrant dans les pilotes.

III.3. Cellule de mesures

Une cellule séparée a été réalisée. Elle est destinée à recevoir 10 électrodes et peut être alimentée en boues provenant d'un bassin d'aération à l'aide d'une pompe péristaltique WAB à 2 têtes, l'une servant à refouler les boues au fond de la cellule et l'autre aspirant les boues à 1 cm sous le couvercle.

Cette cellule parallélépipédique à base carrée en PVC transparent présente les caractéristiques suivantes :

- côté : 10 cm
- hauteur : 20 cm
- volume : 2 litres.

Le couvercle en PVC ($e = 1 \text{ cm}$) est fixé sur une bride PVC à l'aide de vis papillon. Il est percé des 10 trous destinés à recevoir les électrodes : l'ensemble est donc étanche à l'air.

La cellule est généralement placée sur un agitateur magnétique. Le liquide est agité à l'aide d'un barreau téflon.

III.4. Caractéristiques de 3 stations d'épuration étudiées

Différentes campagnes de mesure ont été conduites sur trois stations d'épuration.

Les stations de CRISOLLES (60) (capacité nominale 40 kg DBO/jour) et FONTENAY-TRESIGNY (77) (300 kg DBO/jour) fonctionnent selon le principe des boues activées en aération prolongée et en mélange intégral. Elles sont équipées d'aérateurs de surface dont le temps de fonctionnement est syncope : aérateur à axe vertical et vitesse lente SEM de 7,5 kW, installé sur un bassin d'aération cylindrique ($V = 140 \text{ m}^3$) à CRISOLLES et 2 aérateurs à axe horizontal et vitesse lente FRANCE ASSAINISSEMENT/ROLLOX de 15 kW, sur un bassin annulaire ($V = 1040 \text{ m}^3$) à FONTENAY-TRESIGNY.

Le bassin d'aération testé sur la station de COLOMBES (92) ($V = 800 \text{ m}^3$) fonctionne en forte charge (1 kg DBO/ $\text{m}^3 \cdot \text{j}$) et en flux piston. Il est équipé d'un système d'insufflation d'air en fines bulles régulé sur oxymètre et reçoit une eau brute décantée.

Les débits ont été mesurés à l'aide d'un débitmètre bulle à bulle ISCO (enregistrement et imprimante) couplé au déversoir de la station. Les prélèvements d'eau ont été effectués en entrée à l'aide d'échantillonneurs automatiques APAE 241 F et en sortie de station au moyen d'échantillonneurs automatiques ISCO. Les caractéristiques principales de fonctionnement de ces installations au cours des périodes expérimentales sont données au tableau III.1.

STATION	Cm*	Cv**	MES* %MVSxxx	Tsxix	Temps journalier d'aération	pH	θ (°C)	Composition de l'effluent de sortie (mg.l-1)			
								DCO	N-NH4+	N-NO2-	N-NO3-
CRISOLLES	0,08	0,3	2,6 60 %	26	10 h	7,5- 7,6	21*	35	3	0,4	7
FONTENAY- TRESIGNY 1ère campagne	0,07	0,2	8,5 65 %	35	10 h 45	7,2- 7,4	18*	20	0,7	0,02	0,2
2ème campagne	0,07	0,2	8,1 67 %	35	8 h 45	7 - 7,2	18*	50	4,5	0,04	0,3
COLOMBES	1,2	1,05	1,3 67 %	1 h 20	continu	7 - 7,5	18*	40	5	0,3	2

Tableau III.1 : Caractéristiques de fonctionnement des stations étudiées.

*Cm : charge massique (kg DBO.kg MVS-1.j-1)

**Cv : charge volumique (kg DBO.m-3.j-1)

*MES : concentration des matières en suspension (g.l-1)

% MVS : pourcentage de matières volatiles en suspension des MES (%)

xxxTs : temps de séjour = volume de bassin d'aération/débit journalier d'eaux usées (heures).

III.5. Electrodes et techniques de prétraitement du platine

III.5.1. Electrodes de mesure

Leurs caractéristiques principales figurent dans le tableau III.2.

MATERIAU	MARQUE	TYPE	FORME	DIMENSIONS approx. mm	SURFACE approx. cm ²
Pt	PONSELLE	combinée EHS	Section de fil	0,75	0,044
Pt	TACUSSEL	combinée PtBC 102	fil	$\phi = 1$ L = 12	0,4
Pt	INGOLD	combinée Pt 4805	anneau	$\phi = 6$ h = 3	0,5
Pt	TACUSSEL	Pt 2	fil	$\phi = 1$ L = 12	0,4
Pt	TACUSSEL	PtD 10	disque	$\phi = 10$	0,8
Pt	INGOLD	Pt 805	anneau	$\phi = 6$ c = 3	0,5
Pt	PROLABO	artisanale	fil	$\phi = 0,5$ L = 30	0,47
Pt	TACUSSEL	disque tournant EDI	section de fil	$\phi = 2$	0,03

Tableau III.2. : Caractéristiques des électrodes de platine utilisées pour les mesures en pilote et sur stations d'épuration

III.5.2. Electrodes de référence

Leurs caractéristiques principales figurent dans le tableau III.3.

SYSTEME	ELECTROLYTE	MARQUE	TYPE	DIAPHRAGME
CALOMEL	KCl Sat	INGOLD	303	céramique poreuse
CALOMEL	KCl Sat	TACUSSEL	C10	céramique poreuse
Ag/AgCl	KCl Sat	PONSELLE	combinée	fil nylon (fibre capillaire)
Ag/AgCl	KCl Sat	TACUSSEL	AgCl 10	céramique poreuse
Ag/AgCl	KCl Sat	INGOLD	363	céramique poreuse
Ag/AgCl	XEROLYT	INGOLD	XEROLYT	pas de diaphragme

Tableau III.3. : Caractéristiques des électrodes de référence.

Les électrodes de référence à électrolyte liquide (INGOLD ou TACUSSEL) sont généralement utilisées avec une jonction tubulaire INGOLD type 30395 WTE (remplie de KCl molaire) les isolant du milieu (fig. III.3).

Ce type de jonction peut être relié à un réservoir d'électrolyte permettant leur mise en pression.

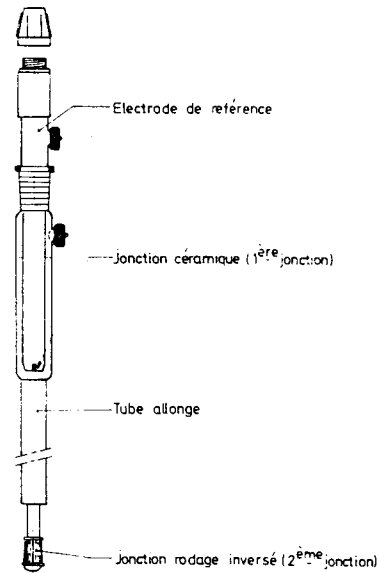


Fig. III.3. - Système de double jonction (d'après doc. INGOLD)

III.5.3. Contrôle du couple d'électrodes

Le bon état du couple électrode de mesure / électrode de référence est contrôlé à l'aide d'une solution tampon redox à pH 7 (phosphates, $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$), dont le potentiel est fixé à $+ 215 \pm 4$ mV/ECS à 25°C (solution TACUSSEL TOR 7). Les électrodes sont, avant d'être rincées à l'eau distillée, immergées dans la solution tampon. Le potentiel d'électrode est alors vérifié.

III.5.4. Prétraitement par lavage

Les électrodes sont rincées à l'eau distillée, puis essuyées au papier doux. Un dégraissage préalable à l'alcool méthylique est fréquemment réalisé.

III.5.5. Polissage du métal

Les électrodes PONSELLE combinées (type EHS) sont polies à l'aide d'une pierre abrasive fournie par le constructeur. Pour les autres électrodes (cf. tableau III.2) le polissage du platine est réalisé à l'aide de bandes constituées par une poudre abrasive (granulométrie 3 et $0,3 \mu m$) fixée sur un support plastique (bandes TACUSSEL BSC 3 et BAO 3). Les électrodes sont ensuite rincées à l'eau distillée et essuyées avec du papier doux.

III.5.6. Prétraitement thermique

Il est réservé aux électrodes PROLABO qui ont été spécialement construites avec un verre présentant le même coefficient de dilatation que le fil de platine. Le platine est porté au rouge pendant quelques secondes dans le bleu de la flamme d'un chalumeau à butane. Le métal est ensuite refroidi dans un courant d'eau fraîchement distillée où elle peut éventuellement être conservée quelques dizaines de minutes.

III.5.7. Prétraitements chimiques

On distingue les prétraitements oxydants ou réducteurs (cf II.2.3.3.) des prétraitements destinés à adsorber des ions (Cl^- , S^{2-}) à la surface du métal. Dans ce dernier cas, l'électrode subit d'abord un prétraitement mécanique ou thermique puis est immergée (au rouge si prétraitement thermique) dans une solution concentrée de l'ion à adsorber. Elle est ensuite rincée et conservée dans l'eau distillée.

III.5.8. Prétraitements électrochimiques

Des signaux triangulaires ou rectangulaires d'amplitude et de fréquence réglables sont appliqués aux électrodes préalablement aux mesures (générateur de signaux TACUSSEL GSTP2).

III.6. Système d'acquisition automatique de données

Les tensions provenant des électrodes de platine ont été fréquemment mesurées à l'aide d'une centrale d'acquisition HEWLETT PACKARD HP 3421 A. Celle-ci est constituée de 4 éléments connectables les uns aux autres en boucle sur un bus HP IL.

- La centrale proprement dite est équipée d'une carte multiplexeur 10 voies et permet la mesure de tensions analogiques (continues ou alternatives) sur 4 gammes de 0,3 V à 300 V et leur transformation en numérique (sur 300 000 points).

- . Résistance interne $> 10^{10}$ ohms
- . Affichage sur 5,5 digits
- . Résolution pour 5 digit 1/2 : 1 V
- . Précision gamme 3 V : 0,3 mV.

- Une calculatrice programmable HP 41 CV assurant le pilotage de la centrale et des autres éléments insérés dans la boucle.

- Une imprimante thermique
- Une microcassette 82161 A pour le stockage des valeurs.

III.7. Equipement d'électrochimie

Le matériel de tracé des courbes intensité-potentiel à vitesse lente se compose d'un ensemble TACUSSEL type PRG3 constitué des éléments suivants :

- un potentiostat PRG 3
- une unité d'adaptation UAP 3
- un enregistreur potentiométrique type EPL 2B équipé du dispositif pilote.

Le tracé des voltammogrammes à vitesse rapide est effectué avec l'appareillage suivant :

Biopotentiostat TACUSSEL type BIPAD
Générateur de signaux triangulaires TACUSSEL type GSTP2
Table traçante GOERZ SERVOGOR type RES 51.

*
* *

IV - MESURE DU POTENTIEL D'ELECTRODE DE PLATINE DANS LES BOUES ACTIVEES

IV.1. Prétraitement et réponse de l'électrode

Nous avons d'abord comparé la réponse des électrodes auxquelles avaient été appliqués les deux prétraitements du platine les plus classiques : le lavage simple à l'eau distillée, et le polissage. Les mesures de potentiel ont été effectuées, d'une part lors d'expérimentations ponctuelles (en cellule de mesure) sur de petits volumes de boues provenant des pilotes ou des stations d'épuration et, d'autre part, en continu directement dans les bassins d'aération des deux pilotes.

IV.1.1. Suivi du potentiel sur échantillons de boues extraites du bassin d'aération

Des boues activées, extraites du bassin d'aération des pilotes ou de stations réelles sont d'abord aérées pendant 1 h 30, puis agitées sans aération. Les courbes représentées à la figure IV.1 sont caractéristiques de boues de stations en aération prolongée proches de leur charge organique nominale.

A l'état stationnaire et en présence d'oxygène dissous (phase 1), trois observations ont été faites :

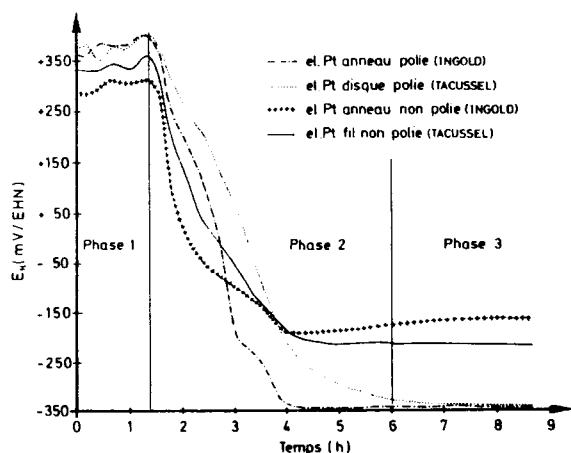


Fig. IV.1. - Evolution des potentiels de différentes électrodes de platine immergées dans des boues de stations d'épuration d'abord aérées (phase 1) puis agitées sans aération (phases 2 et 3).

a) les électrodes polies prennent des potentiels supérieurs à celles ayant été simplement lavées. L'écart maximum entre les potentiels d'électrode polies et non polies est ici d'environ 50 mV; il a dépassé 200 mV dans d'autres expériences.

b) les potentiels pris par des électrodes de marques différentes (ici INGOLD et TACUSSEL), de géométrie différente (ici disque et anneau) et venant d'être soigneusement polies sont toujours très proches (écart inférieur à 10 mV).

c) les écarts de potentiel entre électrodes simplement rincées sont beaucoup plus aléatoires : ici faibles (10 mV à 20 mV), ils ont dépassé 100 mV dans d'autres expériences.

A l'état transitoire et en anaérobiose (phase 2), les vitesses de réponse des électrodes sont différentes et les écarts de potentiels dépendent donc de l'instant considéré : ils peuvent atteindre 300 mV.

A l'état stationnaire et en anaérobiose très marquée (phase 3), les électrodes polies prennent généralement des potentiels plus faibles que les électrodes simplement rincées.

IV.1.2. Suivi du potentiel dans les bassins d'aération

Des mesures ont été effectuées en continu sur des durées de plusieurs mois dans les bassins d'aération des deux pilotes alimentés avec du lait écrémé (cf. Annexe 3) ou avec du VIANDOX (Annexe 4).

Lorsqu'une boue activée est aérée de façon séquentielle, on observe une augmentation du potentiel de l'électrode métallique lors de la période d'aération suivie d'une décroissance de celui-ci après que l'aérateur ait été stoppé (figure IV.2). Si le temps d'aération est suffisamment long, le potentiel d'électrode tend vers une valeur limite de potentiel "haut". Inversement, après arrêt des aérateurs, le potentiel tend vers une valeur limite de potentiel "bas".

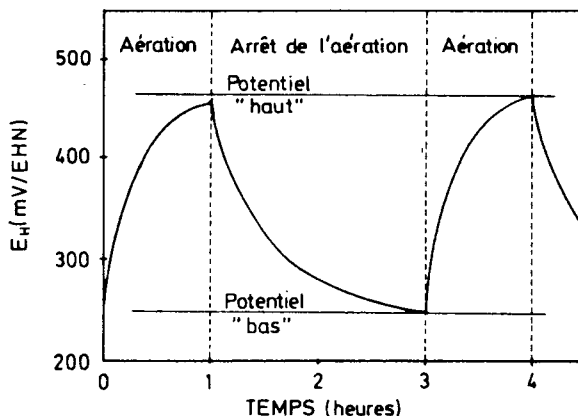


Fig. IV.2. - Exemple d'évolution du potentiel d'électrode dans une boue nitrifiante.

Les suivis effectués durant 4 mois sur un pilote alimenté au lait écrémé à 30 % de la charge organique nominale font apparaître, pour un cycle d'aération de 3 heures (1 heure de fonctionnement de l'aérateur et 2 heures d'arrêt de l'aérateur), un décalage moyen de 100 mV entre les potentiels des électrodes polies et ceux des électrodes non polies : au cours d'un cycle, le potentiel des électrodes préalablement polies oscille entre + 520 mV/EHN (potentiel "bas" noté E_H "bas" ou E_b) et + 540 mV/EHN (potentiel "haut" noté E_H "haut" ou E_H^*) tandis que celui des électrodes préalablement rincées fluctue entre + 420 et + 440 mV/EHN (Électrodes INGOLD Pt 805 dans les deux cas). Ces domaines de variations résultent, pour chaque électrode, de la moyenne d'environ 1000 mesures de potentiel "haut" et 1000 mesures de potentiels "bas" (8 cycles par jour, durée du réglage : 4 mois).

Pour une charge plus importante (80 % de la valeur nominale), le potentiel des électrodes évolue entre + 165 et + 470 mV/EHN si elles ont été polies et - 20 et + 370 mV/EHN si elles ne l'ont jamais été (moyenne d'environ 1000 mesures de potentiel).

D'autres suivis visant à comparer les réponses d'électrodes polies et non polies à différentes températures ont été effectuées durant 3 mois sur les 2 pilotes alimentés à leur charge nominale avec du VIANDOX et de l'eau claire (cf. Annexe 4). La durée du cycle était plus courte (30 mn d'aération et 30 mn d'arrêt de l'aération). Les potentiels moyens "hauts" et "bas" correspondant à chacun des réglages de température sont reportés à la figure IV.3. (environ 3000 mesures de potentiel au total).

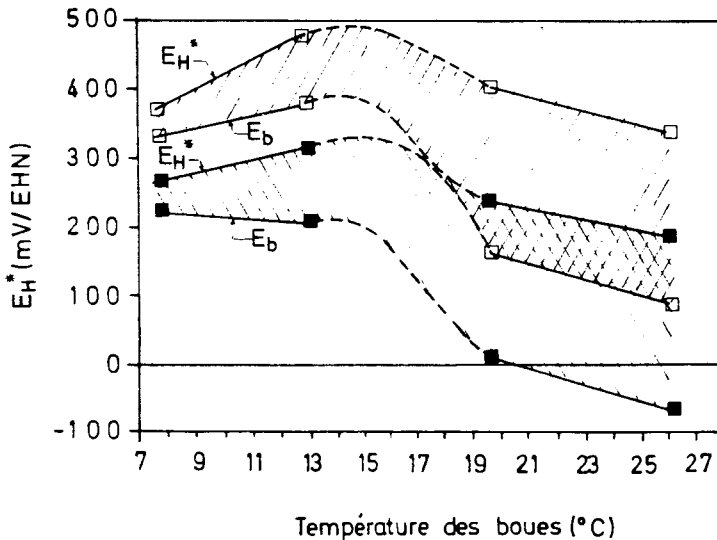


Fig. IV.3. - Boues activées en aération prolongée (pilotes). Variations des potentiels atteints en fin de période d'aération (potentiels "hauts") et des potentiels atteints en fin de période d'arrêt de l'aération (potentiels "bas") en fonction de la température (DESVIGNES, 1988) - Electrodes INGOLD Pt 805 - /// polies - \\\ non polies

En milieu aéré, on note un écart de 100 à 150 mV entre les potentiels stabilisés pris par les électrodes de même dimension polies et non polies. Cet écart est conservé, en anoxie, après 30 min d'arrêt de l'aération. L'amplitude de la variation cyclique de potentiel augmente, à charge constante, lorsque la température s'élève (quel que soit le prétraitement appliqué à l'électrode). Cette amplitude augmente de même à température constante lorsque la charge est plus forte (cf. essais à 30 puis 80% de la charge nominale avec du lait écrémé).

En conclusion, le prétraitement par polissage sous l'eau distillée avec des bandes abrasives de granulométrie 3 puis 0,3 μm , conduit à l'obtention de potentiels très nettement supérieurs à ceux d'électrodes prétraitées par simple nettoyage à l'eau lorsque les boues activées contiennent de l'oxygène dissous ou lorsqu'elles sont en anoxie peu sévère (E_H électrode polie $> + 100$ mV/EHN).

En anaérobiose très prononcée ($E_H < - 200$ mV/EHN), c'est, semble-t-il, l'inverse (cf. fig. IV.1)

La mauvaise reproductibilité de la mesure d'une électrode à l'autre, mentionnée par différents auteurs, est ainsi confirmée. Pour ces expériences, elle ne peut être imputée qu'aux différences de prétraitement du platine puisqu'une même électrode de référence a été utilisée. Il convient néanmoins de mentionner deux autres causes possibles d'erreurs (qui ont été éliminées dans le cas de nos expériences) : un potentiel de jonction élevé (jonction électrolytique colmatée) et une mise à la terre défectueuse.

IV.2. Potentiel de jonction

Il se forme toujours un potentiel à l'interface de deux solutions de concentrations et de compositions différentes séparées par une pastille poreuse ou un diaphragme : ce potentiel est une composante de la différence de potentiel totale mesurée et il convient donc de la minimiser. Normalement de l'ordre de quelques millivolts, ce potentiel augmente lorsque la jonction électrolytique est colmatée.

Au début de notre étude, nous avons contrôlé le potentiel de l'ensemble (électrode de référence + jonction électrolytique) de quelques électrodes de référence alors utilisées sur des stations d'épuration. Les tensions des différents éléments de référence ont été mesurées par rapport à une même électrode de référence neuve Ag/AgCl INGOLD type 363 (remplissage KCl Sat) à 20°C d'abord dans une solution étalon TOR 7 (ferri/ferro cyanure de K), soit E1, puis dans l'eau du robinet, soit E2. La présence d'un ion commun (K^+) dans la solution tampon et dans l'électrolyte de remplissage minimise le potentiel de jonction. Lorsque la mesure est effectuée dans l'eau du robinet, par contre, le potentiel de jonction augmente surtout si la jonction est colmatée. La différence entre ces deux mesures permet d'apprécier l'importance de la tension parasite due au colmatage de ces électrodes de référence "usagées". Les résultats obtenus sont les suivants :

E2 - E1

Electrode PONSSELLE type EHS (jonction capillaire)	= 2 mV
Electrode TACUSSEL PtBc 102 (jonction céramique)	= 18 mV
Electrode INGOLD Pt 4805 (jonction céramique)	= 70 mV
Electrode INGOLD type 353 neuve (jonction céramique) (élément de comparaison).	= 0 mV

Une tension parasite pouvant atteindre 70 mV peut donc affecter la mesure lorsque la jonction électrolytique est colmatée. Il convient donc d'utiliser soit une double jonction électrolytique (cf. figure III.3) pour éviter de mettre en contact direct une jonction céramique avec des boues activées, soit des électrodes de référence à électrolyte solide ou gélifié, qui ne comportent pas de diaphragme (l'électrolyte étant en contact direct avec la boue).

Dans tous les cas, il convient de contrôler périodiquement les potentiels des électrodes de référence par rapport à ceux d'une ou de deux électrodes de référence neuves, dans de l'eau.

IV.3. Mise à la terre

Afin de minimiser les perturbations liées aux champs électriques et statiques environnants, les millivoltmètres à haute impédance et les dispositifs d'acquisition qui leur sont raccordés sont généralement reliés entre eux (tresse) et mis à la terre (terre du milieu, éventuellement piquet dans le sol). L'utilisation de la "terre distribuée" n'est pas conseillée car elle véhicule souvent des courants parasites. Pour parfaire cette protection, on peut utiliser des câbles blindés sur les électrodes de mesure et des millivoltmètres équipés d'un dispositif d'isolement galvanique.

*
* *

V - RELATIONS ENTRE ETAT DE SURFACE ET POTENTIEL

D'ELECTRODE DE PLATINE DANS DES BOUES ACTIVEES

Il a été clairement établi au chapitre précédent que la réponse d'une électrode de platine était très fortement dépendante du prétraitement, donc de l'état de surface du métal. Nous avons donc voulu caractériser l'état de surface du platine (facteur de rugosité, bilan de charge) consécutif à différents prétraitements et suivre l'évolution de cet état de surface lorsque les électrodes de platine étaient placées dans les boues activées. Cet état de surface a ensuite été rapporté aux tensions mesurées à courant nul E_H .

Parmi les différents prétraitements cités (§ III.5.4 à III.5.8), le prétraitement thermique est particulièrement réputé pour rendre à la surface du platine ses propriétés initiales en oxydant les impuretés adsorbées et en réorganisant la structure métallique. Ce prétraitement a donc constitué, au départ, la référence à laquelle ont été comparés les autres prétraitements : simple lavage à l'eau, polissage, adsorption de chlorures, de sulfures et traitements électrochimiques.

V.1. Caractérisation électrochimique de la surface du platine

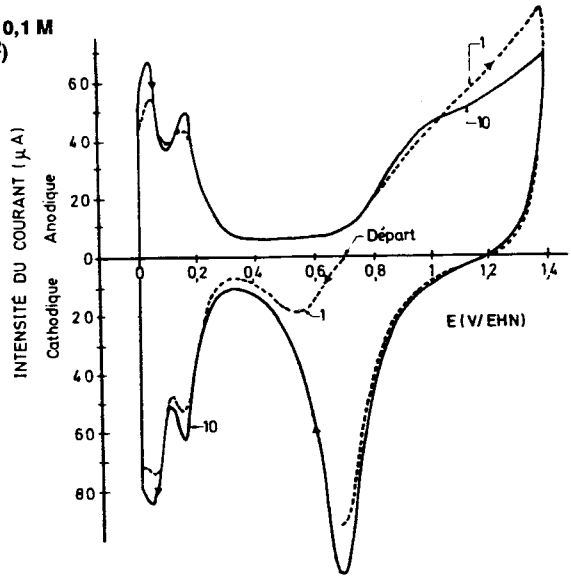
V.1.1. Allure des tracés voltammétriques

Ils ont été effectués dans l'acide sulfurique 0,1 M pour une exploration multiple des potentiels entre 0 et 1,4 V/EHN. Le potentiel initial est approximativement de + 700 mV/EHN et le balayage commence vers les valeurs négatives. La figure V.1 est caractéristique du tracé obtenu avec une électrode PROLABO après prétraitement thermique.

Le voltamogramme est comparable à ceux présentés aux figures II.9. (ANGERSTEIN, 1973) et II.10. (ROSS, 1982).

Un pic de réduction d'oxydes de platine ou d'oxygène adsorbé apparaît d'abord puis viennent les deux pics d'adsorption de l'hydrogène. Au retour, vers les potentiels anodiques, on observe d'abord les 2 pics correspondant au processus de désorption de l'hydrogène puis la vague d'oxydation du platine.

Fig. V.1. - Voltamogramme dans H_2SO_4 0,1 M
 - électrode fixe PROLABO ($s = 0,47 \text{ cm}^2$)
 - prétraitement thermique
 - $v = 140 \text{ mV.s}^{-1}$
 - cycles 1 et 10



Un polissage avec des bandes abrasives 3 et $0,3 \mu\text{m}$ augmente notablement la surface active de l'électrode comme l'atteste la figure V.2 qui rassemble les tracés obtenus avant et après polissage d'une électrode PROLABO.

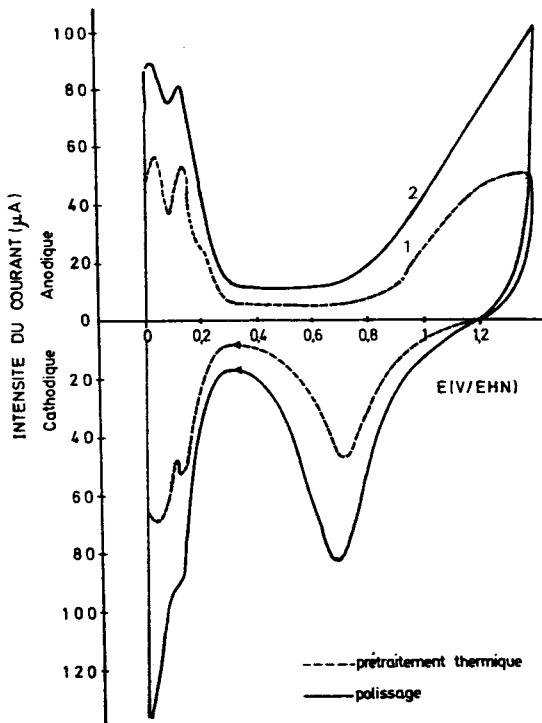


Fig. V.2. - Voltamogramme dans H_2SO_4 0,1 M
 - électrode fixe PROLABO ($s = 0,47 \text{ cm}^2$)
 - prétraitement (1) thermique, (2) polissage
 - $v = 140 \text{ mV.s}^{-1}$
 - cycle 10

L'adsorption de chlorures ne modifie pas l'allure du tracé contrairement à l'adsorption de sulfures par immersion du platine chauffé au rouge dans $\text{Na}_2\text{S } 10^{-1}\text{M}$ qui entraîne l'apparition d'un pic d'oxydation entre 1,2 et 1,3 V/EHN (cf. figure V.3, cycle 4), pic qui disparaît progressivement avec les balayages cycliques de potentiel.

Les chlorures sont donc simplement adsorbés en surface sous forme d'ions et ne donnent pas naissance à un nouveau composé de surface stable contrairement aux sulfures.

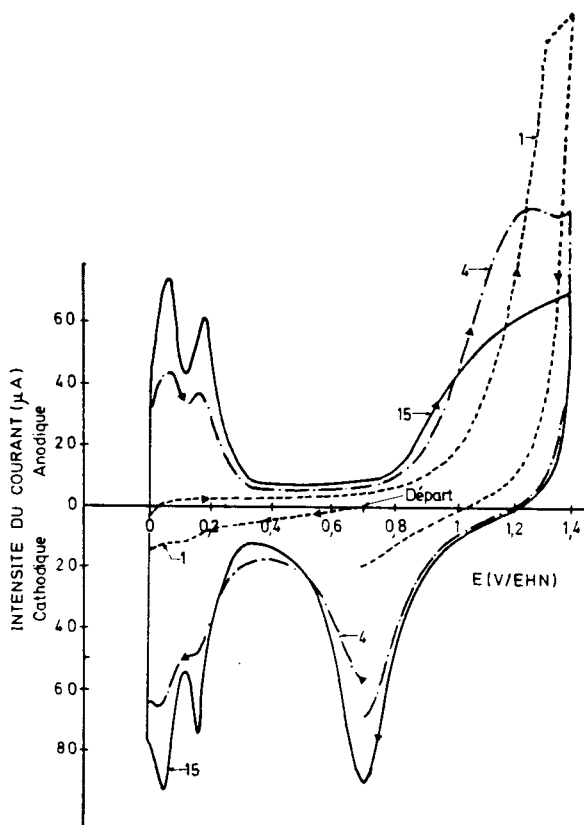


Fig. V.3. - Voltamogramme dans H_2SO_4 0,1 M
 - électrode fixe PROLABO ($s = 0,47 \text{ cm}^2$)
 - prétraitement : adsorption de sulfures
 - $v = 140 \text{ mV.s}^{-1}$
 - cycles 1, 4 et 15

La vague attribuée par NAJDEKER et BISHOP (1973) à l'oxydation concomitante du platine et du sulfure de platine apparaissait à une valeur de potentiel légèrement supérieure (1,4 V/EHN).

Le tracé voltammétrique obtenu sur électrode fixe Pt 805 non polie après lavage à l'eau est représenté à la figure V.4. On note la présence d'un pic analogue à celui obtenu après adsorption volontaire de sulfures (cf. fig. V.3, cycle 2). Ce pic, comme dans le cas précédent disparaît après plusieurs balayages de potentiel.

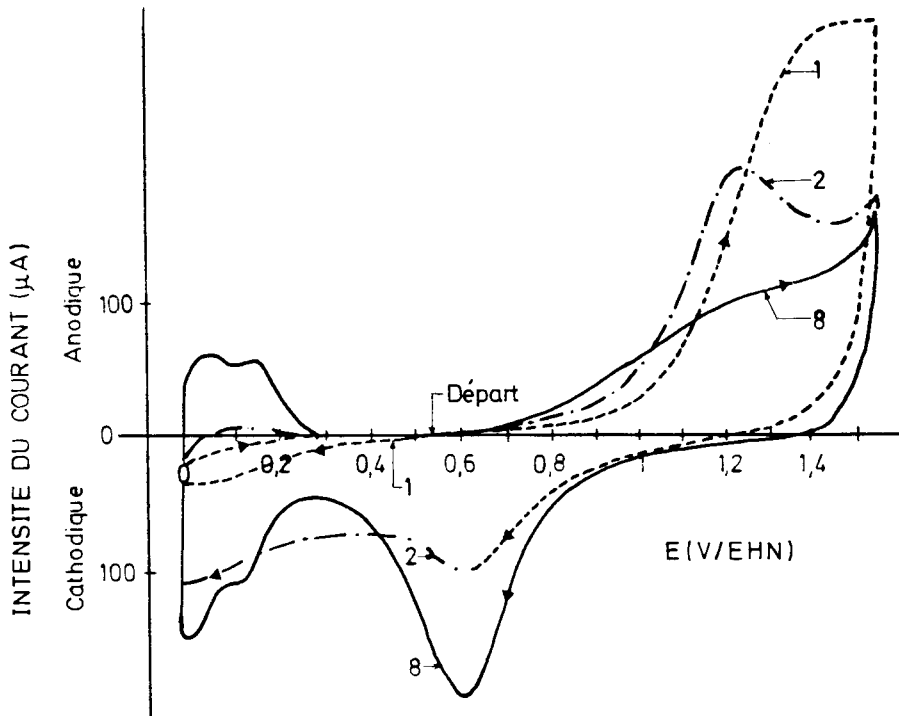


Fig. V.4. - Voltammogramme dans H₂SO₄ 0,1 M
 - électrode fixe INGOLD Pt 805
 - prétraitement : lavage à l'eau distillée
 - $v = 140 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
 - cycles 1, 2 et 8

Placée ensuite en pilote dans des boues soumises à des variations cycliques de potentiel (annexe 4), l'électrode a un comportement proche de celui des électrodes polies n'ayant pas été mises en contact avec des sulfures : cette expérience pourrait expliquer les écarts de réponse observés précédemment d'une électrode à l'autre (cf. IV.1) par la présence à la surface des électrodes simplement rincées à l'eau d'une couche de sulfure de platine ou de sulfures adsorbés. Cette contamination du platine peut très probablement se produire lors du stockage des électrodes à l'air contenant des traces de H₂S.

V.1.2. Facteurs de rugosité et bilans de charge

V.1.2.1. Principe de détermination

Le facteur de rugosité est obtenu à partir de l'intégration du dernier tracé voltammétrique entre 0 et 300 mV/EHN. Le principe d'intégration est le suivant : Chaque centimètre en abscisse représente un temps qui est égal au quotient du temps mis pour parcourir la longueur totale (t) par cette longueur (l). Chaque centimètre en ordonnée représente une intensité de $s/12,5 \mu A$ (s = sensibilité μA).

On détermine la quantité de courant représentée par un carré de papier de 5 x 5 cm, soit :

$$Q = \left[\frac{t \times 5}{1} \right] \left[\frac{5 \times s}{12,5} \right]$$

La quantité de courant représentée par l'aire délimitée par le dernier tracé obtenu entre 0 et + 300 mV/EHN est déterminée en comparant le poids de cette aire au poids d'un carré de 5 x 5 cm de la même feuille de papier.

La surface active est obtenue en divisant la moitié de la quantité de courant ainsi déterminée par 220 C.cm^{-2} (cf. II.2.2.2.).

Le facteur de rugosité est le quotient de la surface active par la surface géométrique (cf. tableau III.2).

Les bilans de charge effectués font appel à la même technique d'intégration par pesée :

$$q_{\text{ox}}/q_{\text{red}} = \frac{\text{aire du 1er tracé anodique}}{\text{aire du 1er tracé cathodique}}$$

V.1.2.2. Résultats

Les facteurs de rugosité et les bilans de charge ont été déterminés pour plusieurs types d'électrodes et après différents prétraitements. Certaines électrodes ont ensuite été placées dans les boues activées d'un pilote et leurs caractéristiques de surface ont été à nouveau déterminées après 48 heures d'immersion.

Le tableau V.1 ci-après regroupe les principaux résultats obtenus.

Type d'électrode	Prétraitement	Quantité de courant totale mesurée/2	Surface active (cm ²)	Facteur de rugosité	q _{ox} /q _{red}
PROLABO	Thermique + immersion dans eau distillée	113	0,51	1,09	1,19
	idem	120	0,54	1,16	1,21
	idem	115	0,52	1,11	1,26
	idem	105	0,48	1,02	-
PROLABO	Thermique + immersion 48 h dans boues du pilote à 21° C	125	0,57	1,20	1,66
	idem	105	0,48	1,02	1,77
INGOLD Pt 805	Polissage + immersion dans eau distillée	220	1	2	1,8
	Polissage + immersion 48 h dans boues du pilote à 21° C	243	1,1	2,21	1,78
	idem	280	1,27	2,54	1,77
PONSELLE	Polissage + immersion 48 h dans boues du pilote à 21°	242	0,011	2,49	-
		226	0,010	2,32	-
INGOLD Pt 805	Traitement 10 signaux carrés - 1,2 + 1,6 V/ECS fin signal cathodique et imm. ds pilote	300	1,36	2,72	1,6
	idem - fin signal anodique	325	1,48	2,95	1,65
PROLABO	Thermique + immers. ds Viadox	100	0,46	0,97	2,03
	Thermique + immers. dans urine	108	0,49	1,04	2,48
	Thermique + immers. dans Na ₂ S	113	0,51	1,09	10
INGOLD Pt805	Rinçage à l'eau	164	0,75	1,5	7,3
	Rinçage à l'eau	160	0,73	1,45	9

Tableau V.1 : Facteurs de rugosité et bilans de charge (q_{ox}/q_{red}) expérimentaux.

Les valeurs moyennes de rugosité sont de 1,08 après traitement thermique et de 2,3 après polissage et de 1,5 après rinçage à l'eau pour des électrodes Pt 805 INGOLD non polies. Un prétraitement électrochimique simple après polissage (10 signaux carrés de 10 s entre - 1,2 et + 1,6 V/ECS) se terminant par le signal cathodique ou anodique accroît le facteur de rugosité. Le facteur de rugosité le plus proche de l'unité est donc obtenu après traitement thermique et le polissage accroît la surface active de l'électrode. Les électrodes du commerce neuves non polies ni chauffées présentent un facteur de rugosité intermédiaire entre les électrodes traitées thermiquement et polies.

Le bilan de charge (rapport q_{ox}/q_{red}) le plus proche de l'unité est obtenu après prétraitement thermique; il passe à une valeur comprise entre 1,7 et 1,8 après 48 heures d'immersion du platine dans des boues activées soumises à des variations cycliques de potentiel (entre + 150 et + 400 mV/EHN - Annexe 4).

Ce rapport de 1,7 à 1,8 est observé immédiatement après polissage d'une électrode et il n'est pas ensuite modifié par immersion dans les boues dans les conditions définies précédemment.

L'immersion d'un fil de platine chauffé au rouge dans de l'urine ou du viandox élève le rapport q_{ox}/q_{red} entre 2 et 3. Celui-ci atteint 10 après immersion dans Na_2S .

Les électrodes du commerce non polies présentent un bilan de charge très élevé (7 à 9) ce qui conforte l'hypothèse de l'adsorption de sulfures émise à l'observation des voltamogrammes (cf. fig. V.4).

En conclusion, le prétraitement thermique confère bien à l'électrode l'état de surface le "meilleur" (facteur de rugosité proche de l'unité, bilan de charge le moins déséquilibré). Néanmoins, ce prétraitement ne peut être mis en oeuvre avec les électrodes du commerce disponibles (destruction du support). De plus, l'évolution du bilan de charge consécutive au chauffage pourrait être préjudiciable à la reproductibilité des mesures. Cette évolution probablement due à des adsorptions non contrôlées pourrait éventuellement être maîtrisée par l'adsorption volontaire d'espèces n'ayant pas d'influence sur la mesure de E_H .

V.2. Incidence du prétraitement sur la réponse d'une électrode

L'effet des prétraitements sur les caractéristiques de surface du métal ayant été appréhendé, il s'agit, dans l'étape suivante, d'étudier l'incidence du prétraitement sur la tension mesurée à courant nul (E_H). Les expérimentations ont été réalisées d'une part à partir de boues extraites d'un pilote (Annexe 4), d'abord aérées puis agitées sans aération dans la cellule de mesure, et d'autre part directement dans les boues d'un bassin d'aération soumises à des variations cycliques de potentiel.

V.2.1. Polissage

Aération continue puis anoxie (figure V.5)

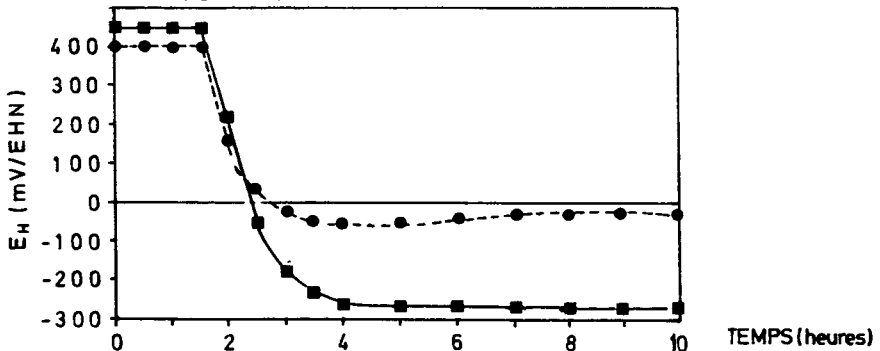


Fig. V.5. -Evolution typique du potentiel d'électrode de platine dans des boues d'abord aérées puis maintenues sous agitation sans aération.

- électrode PROLABO ayant subi un prétraitement thermique et un polissage
- électrode PROLABO ayant subi un traitement thermique.

En présence d'oxygène dissous (7 à 8 mg/l), les potentiels pris par des électrodes de marques différentes (PROLABO et INGOLD) et venant d'être soigneusement polies sont très proches. ($E_{\text{extrême}} - E_{\text{moyen}} < 5 \text{ mV}$).

Lorsque le prétraitement est thermique (électrode PROLABO), les écarts entre électrodes restent très faibles mais les potentiels sont inférieurs à ceux indiqués par les électrodes polies (la différence observée est comprise entre 40 et 50 mV).

Lorsque l'aération est arrêtée, les potentiels diminuent après disparition de l'oxygène dissous. Après plusieurs heures d'expérience, lorsque les potentiels sont à nouveau stabilisés, dans les conditions expérimentales de nos essais, les électrodes préalablement polies prennent en moyenne des potentiels compris entre - 200 et - 300 mV/EHN tandis que les autres se situent entre 0 et - 100 mV/EHN. Cet écart subsiste après 24 h d'expérience.

Aération cyclique (fig. V.6)

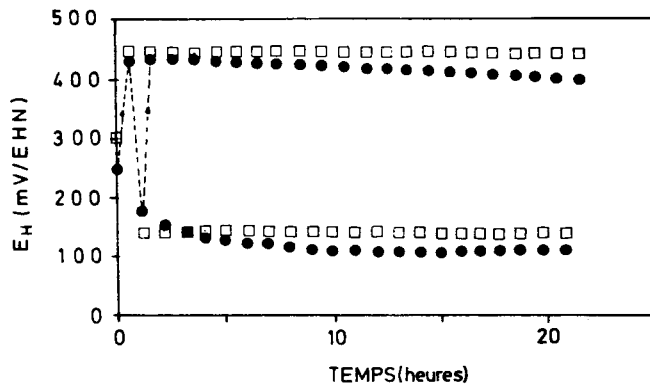


Fig. V.6. - Evolution typique du potentiel d'électrodes de platine (PROLABO) dans les boues du pilote (cf annexe 4)

- prétraitement thermique
- prétraitement thermique + polissage

En présence d'oxygène dissous, en fin de période d'aération, les électrodes polies prennent des potentiels "hauts" supérieurs à ceux des électrodes prétraitées par chauffage.

Avec le temps, on note une dérive des potentiels atteints en fin de phase d'aération lorsque les électrodes ont été prétraitées par chauffage ($\approx 1 \text{ mV/h}$). Ce n'est pas le cas pour les électrodes polies.

De même, plusieurs heures sont nécessaires aux électrodes prétraitées par chauffage pour que la valeur de potentiel "bas" (fin de période d'anoxie) se stabilise.

L'amplitude des variations de potentiel E_H "haut" - E_H "bas" est ici la même quel que soit le prétraitement (électrodes PROLABO). Il arrive, néanmoins, que cette amplitude soit plus faible avec des électrodes du commerce polies.

V.2.2. Adsorption de chlorures

Après chauffage au rouge, les lames de platine sont immergées quelques secondes dans une solution de NaCl 1 M.

Le comportement de ces électrodes est identique à celui des électrodes ayant été chauffées au rouge puis immergées dans de l'eau distillée : l'adsorption de chlorures ne permet donc pas de maîtriser la dérive des potentiels caractéristique du prétraitement thermique.

V.2.3. Adsorption de sulfures

Après chauffage au rouge, les lames de platine sont immergées dans une solution de Na₂S (0,1 M)

Aération continue, puis anoxie (figure V.7)

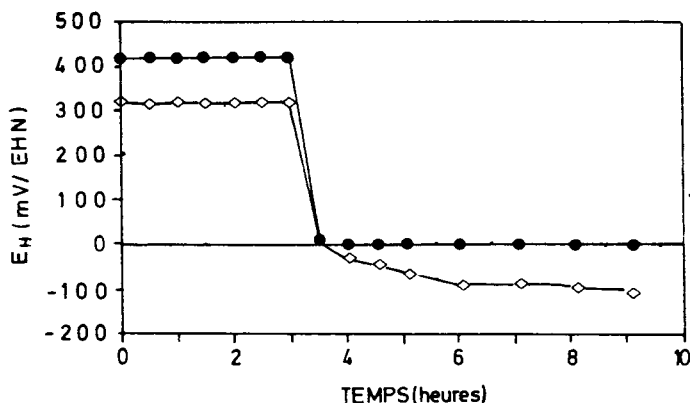


Fig. V.7. - Evolution typique du potentiel d'électrodes de platine PROLABO dans des boues d'abord aérées puis maintenues sous agitation sans aération.

- prétraitement thermique
- ◇ adsorption de sulfures

Durant la phase initiale aérée, le potentiel des électrodes sulfurées se stabilise à un niveau inférieur d'environ 100 mV à celui des électrodes prétraitées par chauffage (fig. V.7).

Cette valeur de potentiel stable est acquise en moins de 30 mn.

En anoxie, les électrodes sulfurées prennent généralement les potentiels les plus bas.

Aération cyclique (figure V.8)

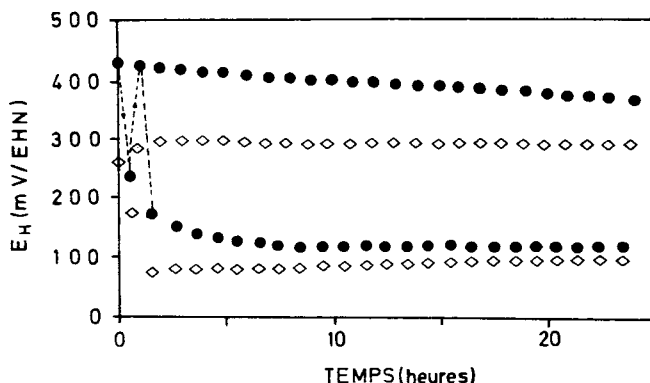


Fig. V.8. - Evolution typique du potentiel d'électrodes de platine (PROLABO) dans les boues du pilote (cf Annexe 4)

- prétraitement thermique
- ◇ adsorption de sulfures

On note une différence de potentiel de l'ordre d'une centaine de millivolts en fin de phase aérée selon le prétraitement. Les potentiels "haut" des électrodes sulfurées ne présentent pas en fin de phase d'aération la dérive caractéristique des électrodes prétraitées par chauffage. On observe une croissance légère des valeurs de potentiel "bas" (fin de phase d'anoxie) au cours du temps pour les électrodes sulfurées.

L'amplitude de la variation du potentiel E_H "haut" - E_H "bas" est ici plus faible d'une centaine de millivolts pour les électrodes ayant subi l'adsorption de sulfures.

La faible valeur des tensions prises par les électrodes sulfurées en présence d'oxygène dissous, environ 300 mV/EHN (cf fig. V.7 et V.8) tandis que des électrodes préalablement chauffées indiquent dans les mêmes conditions au moins + 400 mV/EHN (cf fig. V.5, V.6, V.8) et des électrodes polies + 450 mV/EHN (cf fig. V.5 et V.6) est à rapprocher des faibles tensions prises par les électrodes du commerce non polies par rapport aux électrodes polies (cf fig. IV.1 et IV.3). Cette observation constitue un élément de présomption supplémentaire de présence de sulfure à la surface de ces électrodes lorsqu'elles sont livrées aux utilisateurs. On note néanmoins que, pour un cycle d'aération d'une heure, l'amplitude de la variation de potentiel E_H "haut" - E_H "bas" est indépendante du polissage de telles électrodes (fig. IV.3) tandis que l'adsorption massive de sulfures réduit l'amplitude du cycle (fig. V.8).

V.2.4. Prétraitement électrochimique

Quelques essais exploratoires ont été effectués en appliquant une dizaine de fois pendant 10 secondes alternativement une tension anodique puis une tension cathodique à l'électrode de platine. Selon le cas, on a terminé après 9 secondes d'un signal soit anodique, soit cathodique. Cette polarisation est effectuée, pour chaque électrode, dans une cellule séparée contenant soit de l'eau potable, soit de l'eau épurée diluée avec de l'eau potable.

Aération continue, puis anoxie (figure V.9.)

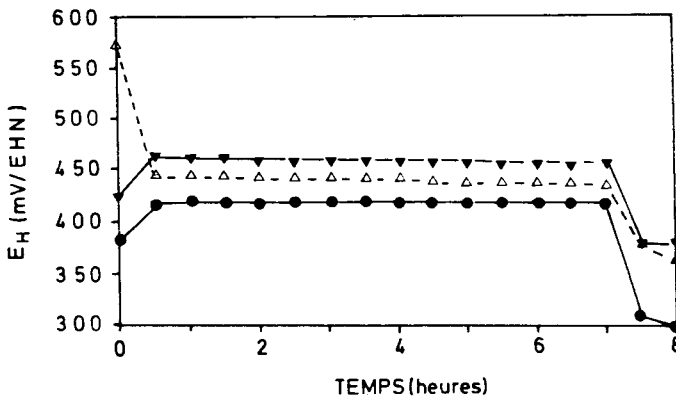


Fig. V.9. - Evolution du potentiel dans des boues aérées pendant 7 heures sans alimentation. Electrode PROLABO ayant subi :

- prétraitement thermique
- △ prétraitement électrochimique (dernier signal anodique)
- ▼ prétraitement électrochimique (dernier signal cathodique)

Les tensions appliquées pour ce prétraitement effectué dans l'eau épurée diluée sont égales à -1,2 et + 1,6 V/ECS car les barrières du solvant se situent respectivement à - 1 V/ECS (H_2) et + 1,2 V/ECS (O_2).

En présence d'oxygène (7 à 8 mg/l), les électrodes ayant subi ce prétraitement électrochimique prennent un potentiel E_H supérieur à celui des électrodes ayant été prétraitées par chauffage. Les valeurs obtenues sont alors voisines de celles prises, dans les mêmes conditions, par des électrodes préalablement polies.

Lorsque l'oxygène dissous disparaît, la diminution du potentiel des électrodes ayant subi le prétraitement électrochimique est un peu plus lente. Le potentiel atteint en anaérobiose stabilisée n'a pu cependant être relié au prétraitement électrochimique compte tenu de la dispersion des résultats obtenus au cours de nos différentes expériences.

Notons aussi que la polarité du dernier traitement électrochimique n'a pas d'influence significative sur le comportement de l'électrode.

Aérations cycliques (fig. V.10)

Les tensions appliquées lors du prétraitement en eau potable sont égales à : - 1,5 et + 1,5 V/ECS.

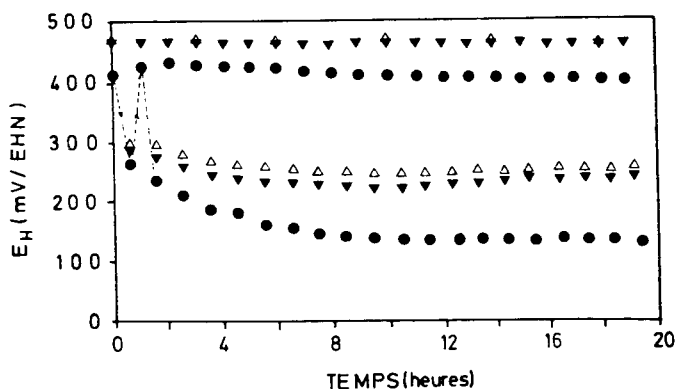


Fig. V.10. - Evolution du potentiel d'électrodes de platine (PROLABO) dans les boues du pilote (cf Annexe 4)

- prétraitement thermique
- △ prétraitement électrochimique (dernier signal anodique)
- ▼ prétraitement électrochimique (dernier signal cathodique)

En fin de période d'aération, les électrodes ayant subi le prétraitement électrochimique prennent une tension haute supérieure à celle des électrodes prétraitées par chauffage. La stabilisation de l'amplitude de la variation de potentiel E_H "haut" - E_H "bas" demande quelques heures dans les deux cas. L'amplitude de la variation de potentiel E_H "haut" - E_H "bas" est souvent plus faible après un prétraitement électrochimique. La polarité du signal final est sans influence significative sur le comportement de l'électrode.

V.2.5. Discussion

Le prétraitement thermique, pris comme référence pour l'ensemble de ces expériences, n'est pas garant d'une bonne stabilité des tensions mesurées dans les boues activées. La dérive des potentiels observée peut être rapprochée de l'évolution du bilan de charge avec le temps.

Le prétraitement mécanique (polissage) assure rapidement une bonne stabilité des tensions mesurées.

L'adsorption de sulfures se traduit par une baisse du potentiel d'au moins une centaine de mV en milieu aéré, puis d'une certaine stabilité de la réponse des électrodes.

Les prétraitements électrochimiques simples testés tendent à réduire l'amplitude des cycles par comparaison aux prétraitements thermiques et mécaniques; la stabilité des tensions E_H "haut" en milieu aéré est bonne et l'électrode ne semble pas affectée par les conditions ultimes de polarisations successives qui lui sont imposées.

V.3. Conditions de contamination du platine dans les boues activées

Les électrodes du commerce non polies présentent des caractéristiques de surface et un comportement dans les boues activées qui laissent présumer la présence de sulfure de platine ou de sulfures adsorbés en surface. On peut supposer que, dans des boues activées soumises à des variations de potentiel comprises entre + 100 et + 450 mV/EHN (tension prise par des électrodes préalablement polies) cette contamination est très lente puisqu'en 24 heures on n'observe aucune dérive du signal d'une électrode polie (cf. figure V.6). Nous avons voulu évaluer le niveau de potentiel à partir duquel cette adsorption de sulfure devenait notable sur des électrodes préalablement traitées par polissage. A cet effet, le comportement d'électrodes du commerce INGOLD Pt 805 et TACUSSEL Pt 2 placées dans des conditions contrôlées d'aérobiose et d'anaérobiose a été étudié. Ce suivi a été complété par le tracé de courbes voltampérométriques dans H_2SO_4 0,1 M destiné à détecter la présence de pic attribué à l'oxydation des sulfures.

V.3.1. Aérobiose

Les électrodes sont immergées, après polissage, dans des boues des pilotes, aérées, non alimentées et agitées (cellule 2 l) pendant 24 heures. Comme indiqué précédemment, les écarts entre les tensions prises par les différentes électrodes de platine sont très faibles (inférieurs à 5 mV). Après 24 heures, un nouveau polissage ne modifie pas les valeurs des potentiels mesurés. La stabilité du comportement des électrodes polies en milieu aéré se trouve confirmée.

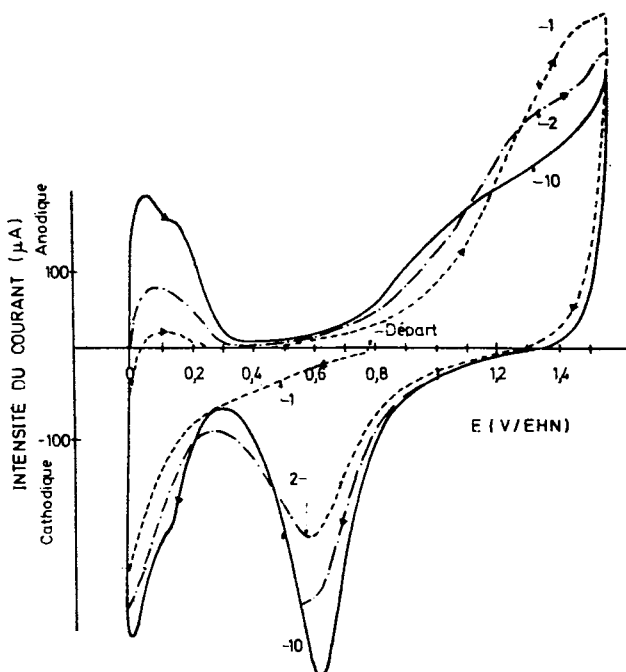
V.3.2. Anoxie peu sévère

Dans une expérience précédente (cf. figure V.6), des conditions d'anoxie légère ($E_H \approx 150$ mV/EHN) étaient atteintes cycliquement. Pour retrouver des conditions d'anoxie semblables, les électrodes ont été placées pendant des durées de l'ordre de 24 heures dans des boues activées agitées et non alimentées dans la cellule de mesure. Après ce temps d'expérience, les boues étaient réaérées.

Des tracés voltampérométriques étaient ensuite effectués sur une partie des électrodes, l'autre étant à nouveau traitée par polissage.

Le type de voltamogramme obtenu après un tel séjour des électrodes de platine est représenté à la figure V.11.

Fig. V.11. - Voltamogramme dans H_2SO_4 0,1 M
Electrode INGOLD Pt 805 ($s = 0,5$ cm^2) après polissage et maintien à + 150 mV/EHN dans des boues activées pendant 24 heures
 $v = 140$ mV.s⁻¹
cycles 1, 2 et 10

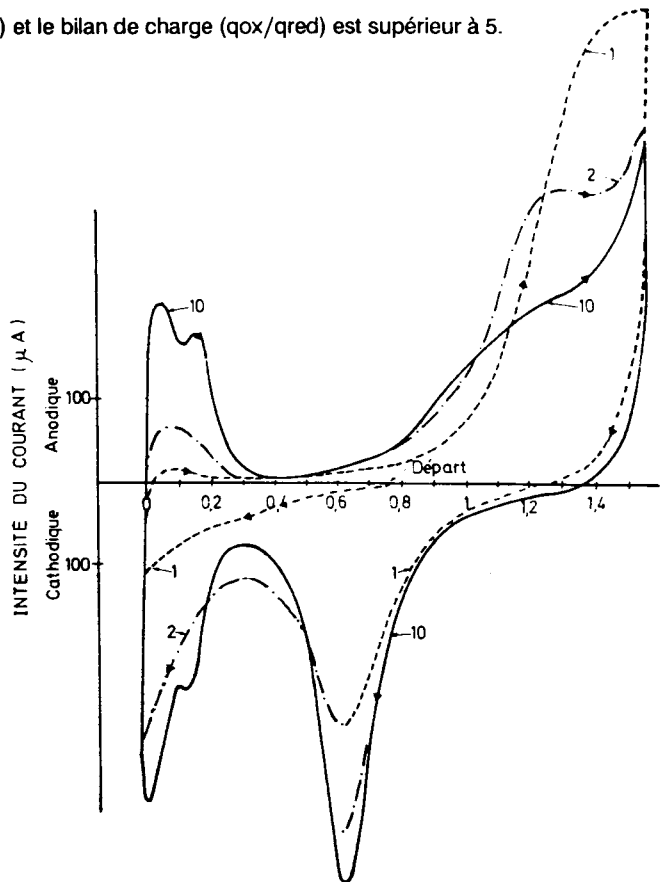


Le pic recherché est masqué (cf. cycle 2). Les bilans de charge obtenus compris entre 2,8 et 3,2 sont supérieurs à ceux trouvés après exposition de l'électrode à des alternances de phases aérobies et anaérobies (+ 150 à + 450 mV/EHN) ce qui traduit une adsorption de composés réducteurs. Cette modification des caractéristiques de surface du platine a peu d'effet sur les tensions mesurées à courant nul : Un prétraitement mécanique ou le prétraitement électrochimique que constituent ces balayages de potentiel ne se traduit que par un accroissement de la tension mesurée de l'ordre de 10 à 20 mV lorsque les électrodes sont à nouveau immergées dans des boues activées aérées.

V.3.3. Anaérobiose sévère

Les électrodes, après prétraitement, sont immergées pendant 24 heures dans des boues activées non aérées, agitées, après un ajout de substrat (1 ml de Viandox pour 2 l de boues). Après quelques heures, le potentiel des boues se stabilise aux environs de - 200 mV/EHN (écart maximum entre électrodes : 20 mV). Cette valeur est maintenue pendant environ 20 heures puis les boues sont réaérées. Après 8 heures, les potentiels se stabilisent autour de 380 mV/EHN, valeur inférieure d'environ 100 mV à celle obtenue après le maintien de ces électrodes en anoxie peu sévère (cf. V.3.2.). Un prétraitement électrochimique (tracés voltammétriques) ou mécanique a pour effet de ramener les valeurs des tensions à environ 480 mV/EHN. Les voltamogrammes (fig. V.12) révèlent la présence du pic présumé d'oxydation des sulfures (cf. cycle 2) et le bilan de charge (qox/qred) est supérieur à 5.

Fig. V.12. - Voltamogramme dans H_2SO_4 0,1 M
Electrode INGOLD Pt 805 ($s = 0,5 \text{ cm}^2$) après polissage et maintien à - 250 mV/EHN dans des boues activées pendant 24 heures
 $v = 170 \text{ mV.s}^{-1}$
cycles 1, 2 et 10



Les expériences effectuées ont montré par ailleurs que lorsqu'une électrode de platine est placée à nouveau en anaérobiose sévère, après avoir été soumise à des balayages de potentiel, elle prend un potentiel généralement inférieur à celui qu'elle indiquait précédemment. L'adsorption est très rapide car après une heure seulement d'immersion de l'électrode dans un tel milieu le voltamogramme présente à nouveau un pic entre 1,2 et 1,3 V/EHN.

V.3.4. Discussion

L'adsorption de composés réducteurs sur le platine entraîne une sous-estimation importante du potentiel. Elle se produit lentement et s'avère donc peu gênante si le potentiel d'électrode de platine poli reste supérieur à + 150 mV/EHN dans des boues activées. L'effet de cette adsorption est négligeable si cette valeur de potentiel n'est atteinte que cycliquement et pendant des durées limitées à quelques minutes. Si le milieu devient très réducteur, la contamination du platine est rapide et irréversible.

Cette constatation est essentielle pour la conduite et l'exploitation des stations d'épuration équipées d'un asservissement des aérateurs au potentiel d'électrode de platine. En effet, si le potentiel chute à une valeur très basse à la suite d'un arrêt prolongé de l'aération, cette adsorption modifie le comportement de l'électrode et le seuil d'arrêt des aérateurs (E_{haut} ou E^*_H) ne peut plus être atteint.

Rappelons aussi que certains auteurs conseillent de ne pas laisser les boues séjourner à des potentiels de l'ordre de 100 mV/EHN, pour éviter des incidents d'ordre biologique (cf. II.4.2.).

*

* *

VI. MESURE DE DENSITES DE COURANT D'ECHANGE SUR

PLATINE DANS DES BOUES ACTIVEES

Bien que le ou les processus responsables des échanges électroniques n'aient pas été identifiés, l'appellation "densité de courant d'échange" est conservée par analogie avec la situation rencontrée dans la mesure de potentiels d'oxydo-réduction de couples électrochimiquement actifs.

La tension prise par une électrode de platine dans des boues activées dépend de l'état de surface du métal (prétraitement); SPIRO (1964) mentionne une influence du prétraitement sur la densité de courant d'échange (J_0) et le temps de réponse de l'électrode. Nous avons voulu vérifier l'ordre de grandeur des valeurs de J_0 citées dans la littérature (cf. II.3.2.) et apprécier l'influence des prétraitements sur ce paramètre.

Les densités de courant d'échange sur platine dans des boues activées ont été obtenues par tracé de courbes intensité potentiel à vitesse lente, calcul des droites de TAFEL et extrapolation à la surtension nulle (Annexe 1).

VI.1 Allure des tracés obtenus

La figure VI.1 regroupe les courbes intensité-potential obtenues sur électrode de platine immobile dans des boues activées pour 3 concentrations d'oxygène dissous différentes. La disparition progressive de la branche cathodique tandis que la concentration d'oxygène dissous diminue montre que celle-ci est probablement représentative de la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène dissous.

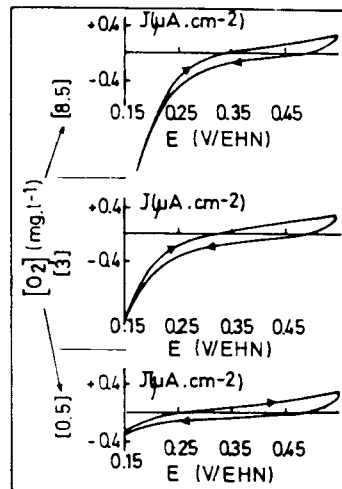


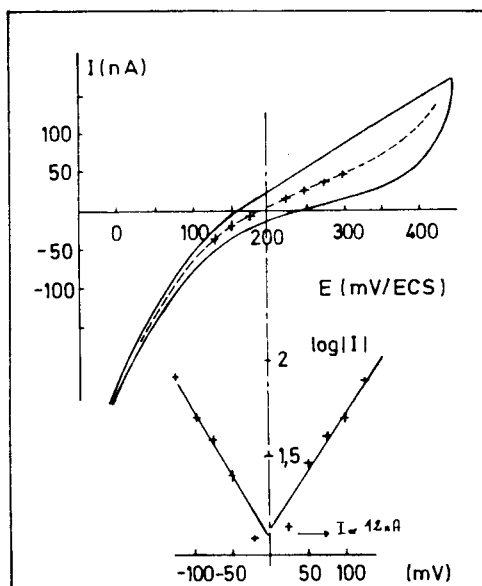
Fig. VI.1. - Courbes intensité potentiel à différents niveaux d'oxygène dissous dans les boues activées.

- . aération par diffusion d'air
- . électrode fixe INGOLD Pt 805
- . vitesse d'exploration des potentiels 75 mV.min⁻¹

Le mécanisme électrochimique produisant la branche anodique de ces courbes intensité-potentiel n'a pas été identifié. Il peut s'agir de l'oxydation de substances adsorbées (bilan de charge $q_{ox}/q_{red} > 0$) comme de sulfures si l'électrode a été soumise à des périodes anoxiques prolongées (cf. V.3.3.).

VI.2 - Calibrage de la méthode

Il s'agit de déterminer l'influence de la vitesse d'exploration des potentiels et de l'amplitude de la gamme explorée sur la densité du courant d'échange dans des boues activées. La figure VI.2 regroupe une courbe intensité-potentiel typique et les droites de TAFEL correspondantes.



**Fig. VI.2. - a) courbe intensité-potentiel
b) droites de TAFEL pour des boues activées aérées
électrode à disque tournant TACUSSEL EDI-Pt (2500 t.mn⁻¹
surface du disque : 0,03 cm² - vitesse d'exploration des potentiels : 1,25 mV.s⁻¹**

VI.2.1. Vitesse d'exploration des potentiels

Différents tracés ont été effectués avec une électrode à disque tournant (2500 t.mn⁻¹) dans des boues aérées provenant d'un pilote alimenté au lait écrémé (Annexe 3).

Les densités de courant d'échange à l'équilibre (J_0) et les écarts entre l'intersection de la courbe aller et de la courbe retour avec l'axe des tensions (ΔE) ont été portés en fonction de la vitesse d'exploration des potentiels (v) (fig. VI.3 et VI.4).

La gamme des potentiels explorés s'étend ici sur ± 150 mV autour du potentiel d'équilibre.

Fig. VI.3. - Evolution de la densité de courant d'échange à l'équilibre (J_0) en fonction de la vitesse d'exploration des potentiels (v)
 - boues activées aérées
 - électrode à disque tournant TACUSSEL EDI-Pt (2500 t.min⁻¹)
 - surface du disque : 0,03 cm²

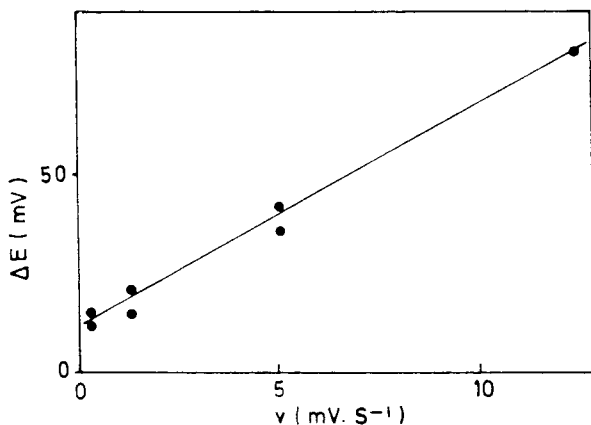
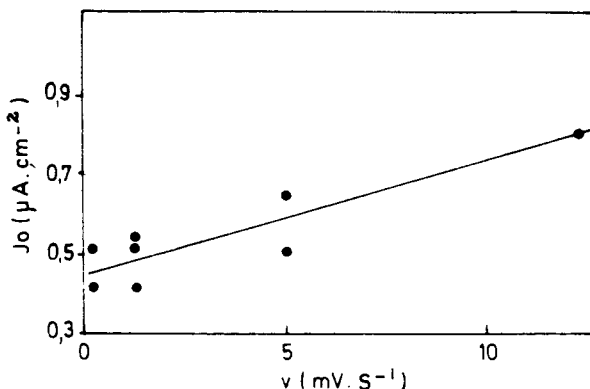


Fig. VI.4. - Evolution de l'écart (ΔE) entre l'intersection de la courbe aller et de la courbe retour avec l'axe des tensions en fonction de la vitesse d'exploration des potentiels (v)
 - boues activées aérées
 - électrode à disque tournant TACUSSEL EDI Pt (2500 t.min⁻¹)
 - surface du disque : 0,03 cm²
 - $v = 1,25$ mV.s⁻¹

L'accroissement de la vitesse d'exploration des potentiels de 0,125 à 12,5 mV.s⁻¹ entraîne un accroissement fictif de la densité de courant d'échange mesurée (J_0) d'environ 6 % par mV.s⁻¹. Pour la vitesse utilisée (1,25 mV.s⁻¹), la surestimation de J_0 par rapport à une vitesse nulle reste inférieure à 10 %. Recherchant un ordre de grandeur des densités de courant d'échange, cette surestimation est acceptable.

Nous observons aussi une relation croissante entre l'intervalle (ΔE) séparant l'intersection de la courbe aller et de la courbe retour avec l'axe des tensions et la vitesse d'exploration des potentiels (v). Dans l'expérience décrite, l'intervalle ΔE serait de l'ordre de 15 mV pour une vitesse nulle.

VI.2.2. Amplitude de la gamme explorée

Les résultats des mesures effectuées sur électrode à disque tournant de platine (2500 t.mn^{-1} , $v = 1,25 \text{ mV.s}^{-1}$, polissage) dans des boues activées (pilote alimenté à 75 % de sa charge lait écrémé - Annexe 3) sont présentés dans le tableau VI.1.

Bornes de potentiel exploré	ΔE (mV)	I (nA)	J_0 ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	$E_{i=0}$ calculé	$E_{i=0}$ mesuré avant exploration de potentiel (mV/ECS)	$E_{i=0}$ mesuré 5 min après exploration de potentiel (mV/ECS)
				$\frac{E_{\text{aller}} + E_{\text{retour}}}{2}$ (mV/ECS)		
0 <---> + 300	40	16	0,51	175	170	170
-100 <---> +400	50	20	0,64	175	170	170
-200 <---> +500	75	16	0,51	180	170	170

Tableau VI.1 - Résultats de tracés voltamétriques et de mesures de potentiel à courant nul (EDI Pt TACUSSEL 2500 t.mn^{-1} $v = 1,25 \text{ mV.s}^{-1}$ boues activées)

L'amplitude de la plage de potentiel explorée, de part et d'autre du potentiel à courant nul ($E_{i=0}$), n'a pas d'effet notable sur la densité de courant d'échange obtenu (amplitude testée $E_{i=0} \pm 300 \text{ mV}$).

On observe une augmentation de l'intervalle (ΔE) entre l'intersection de la courbe aller et de la courbe retour avec l'axe des potentiels lorsque l'amplitude de la plage de potentiel explorée augmente.

Le potentiel d'équilibre calculé à partir de la courbe intensité-potentiel tel que $E'_{i=0} \text{ calc} = 1/2 (E_{i=0} \text{ aller} + E_{i=0} \text{ retour})$ est proche des valeurs mesurées à courant nul avant et après exploration des potentiels ($E_{i=0}$).

La courbe de TAFEL n'étant généralement linéaire qu'au-delà d'une surtension de 30 à 40 mV (cf. fig. VI.2), une plage d'exploration de plus ou moins 150 mV autour du potentiel d'équilibre a généralement été retenue.

VI.3 - Résultats

Plusieurs dizaines de tracés ont été effectués dans des échantillons de boues activées et les densités de courant d'échange à l'équilibre ont été déterminées.

Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

- a) les densités de courant d'échange obtenues avec des électrodes simplement nettoyées par rinçage à l'eau distillée sont comprises entre 0,02 et 0,04 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (HEDUIT, 1989); les densités les plus basses correspondent aux mesures effectuées en milieu anoxique.
- b) les densités de courant obtenues immédiatement après polissage à 3 et 0,3 μm ou prétraitement électrochimique (signaux triangulaires, 2500 Hz pendant 2 min 30 s + à - 1,5 V/Ag.AgCl ou signaux carrés 250 Hz pendant 2 min 30 S, + à - 1,5 V/Ag.AgCl) sont comprises entre 0,2 et 0,6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (HEDUIT, 1985).
- c) l'effet du prétraitement s'estompe ensuite plus ou moins rapidement selon les conditions du milieu (anaérobie, anoxie ou aérobie). La densité du courant d'échange sur électrode polie placée dans des boues activées aérées reste de l'ordre de 0,1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ quelques heures après prétraitement chiffre qui correspond au seuil de reproductibilité de la mesure avancé par STUMM (1966).

Rappelons que les valeurs obtenues par WHITFIELD (1972) dans des eaux naturelles étaient comprises entre 0,03 et 0,38 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une électrode de platine.

*
* *

VII - INFLUENCE DE DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES SUR LE POTENTIEL D'ELECTRODE DANS LES BOUES ACTIVEES

L'objectif est ici de préciser les bases théoriques de la mesure et de définir la nature (redox ou mixte) de la tension mesurée. L'influence du pH, de l'oxygène dissous et des principales formes ioniques de l'azote sur le potentiel a été étudiée.

VII.1 - pH

Les mesures ont été effectuées sur de l'eau épurée (qui constitue le liquide interstitiel des boues activées). Deux expériences ont été conduites sur la même eau du pilote alimenté en viandox (Annexe 4) à températures différentes (23°C et 11°C). La composition de cette eau est la suivante : DCO = 83 mg.l⁻¹, N-NH₄⁺ = 0,6 mg.l⁻¹, N-NO₂⁻ = 0,02 mg.l⁻¹, N-NO₃⁻ = 0,3 mg.l⁻¹. L'eau a été placée dans la cellule de mesure thermostatée dans un bain-marie (essai à 23°C) ou dans un réfrigérateur (essai à 11°C).

Les variations de pH ont été obtenues par injection d'air ou de gaz carbonique, les teneurs en oxygène dissous restant voisines de la saturation. Les potentiels ont été suivis à l'aide de 6 électrodes de platine auxquelles nous avons appliqué, deux par deux, les prétraitements suivants : thermique, polissage, thermique puis adsorption de sulfures.

Les relations moyennes potentiel/pH obtenues, à 23°C, pour chaque prétraitement sont représentées à la figure VII.1.

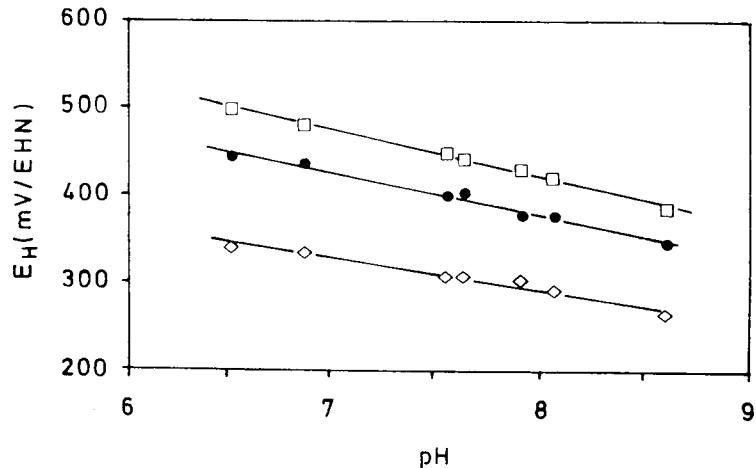


Fig. VII.1. - Relations potentiel vs pH à 23°C dans l'eau épurée du pilote alimenté en Viandox et eau claire (Annexe 4)

- électrodes PROLABO après prétraitement thermique
- électrodes INGOLD Pt 805 après polissage 3 et 0,3 μm
- ◇ électrodes PROLABO après prétraitement thermique suivi d'une adsorption de sulfures.

Les équations correspondantes sont les suivantes :

. prétraitement thermique :

$$E_H = 764 - 48,3 \text{ pH} \quad (n = 8 \quad r^2 = 0,98) \quad (43)$$

. polissage :

$$E_H = 852 - 53,9 \text{ pH} \quad (n = 8 \quad r^2 = 0,99) \quad (44)$$

. prétraitement thermique puis adsorption de sulfures :

$$E_H = 628 - 42,9 \text{ pH} \quad (n = 8 \quad r^2 = 0,89) \quad (45)$$

Les relations moyennes potentiel/pH obtenues avec la même eau épurée, placée à 11°C selon le prétraitement, sont représentées à la figure VII.2.

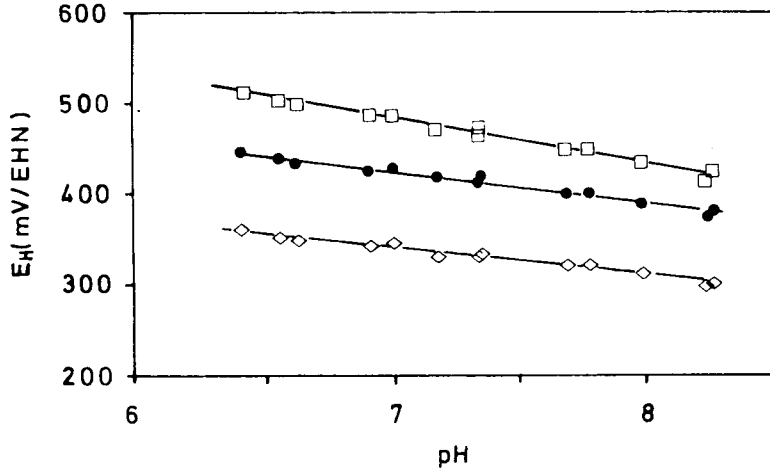


Fig. VII.2. - Relations potentiel vs pH à 11°C dans l'eau épurée du pilote alimenté en Viadox et eau claire (Annexe 4)

- électrodes PROLABO après prétraitement thermique
- électrodes INGOLD Pt 805 après polissage 3 et 0,3 μ m
- ◇ électrodes PROLABO après prétraitement thermique suivi d'une adsorption de sulfures.

Les équations correspondantes sont les suivantes :

. prétraitement thermique :

$$E_H = 701 - 39,5 \text{ pH} \quad (n = 13 \quad r^2 = 0,98) \quad (46)$$

. polissage :

$$E_H = 827 - 49,3 \text{ pH} \quad (n = 13 \quad r^2 = 0,98) \quad (47)$$

. prétraitement thermique puis adsorption de sulfures :

$$E_H = 601 - 37,3 \text{ pH} \quad (n = 13 \quad r^2 = 0,87) \quad (48)$$

La pente théorique caractéristique d'une réaction $\text{Ox} + n\text{e}^- + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Red}$ est de 58,7 mV/pH à 23°C et de 56,3 mV/pH à 11°C. Les électrodes INGOLD polies fournissent les valeurs les plus proches de ces chiffres (53,9 mV/pH à 23°C et 49,3 mV/pH à 11°C).

L'incidence théorique d'une variation de 12°C sur le facteur $2,3 \text{ RT/F}$ est de 2,4 mV/pH. On note ici des variations plus importantes : 8,8 mV/pH pour les électrodes PROLABO chauffées au rouge, 4,6 mV/pH pour les électrodes INGOLD polies et 5,6 mV/pH pour les électrodes PROLABO chauffées au rouge puis plongées dans une solution de sulfures.

Une expérience complémentaire a été réalisée sur de l'eau épurée provenant de la station d'épuration de FONTENAY-TRESIGNY avec deux électrodes INGOLD Pt 805 neuves à 21°C. La variation de pH a été obtenue par addition d'acide sulfurique puis de soude. La relation obtenue est représentée à la figure VII.3.

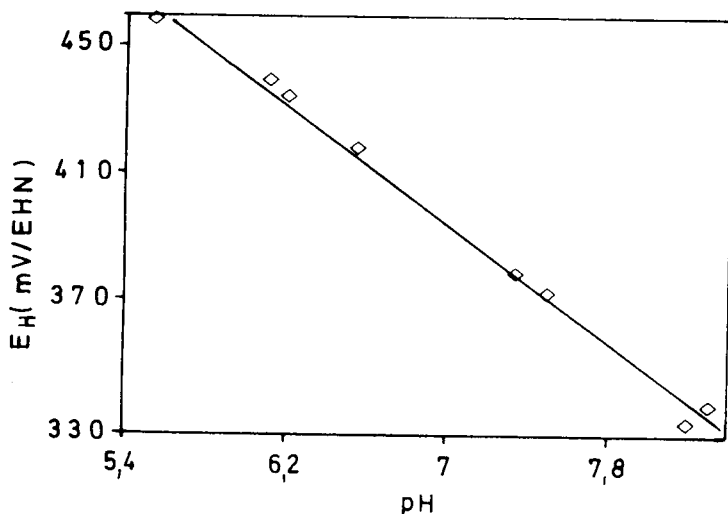


Fig. VII.3 - Relation potentiel vs pH à 21°C dans l'eau épurée de la station de FONTENAY-TRESIGNY (77)
 . électrodes INGOLD Pt 805 neuves.

L'équation obtenue est la suivante :

$$E_H = 721 - 46 \text{ pH} \quad (n = 8 \quad r^2 = 0,99) \quad (49)$$

Si on compare cette équation (49) à celles obtenues à 23°C (équations 43 à 45), la valeur du coefficient de proportionnalité (46 mV/pH) se situe à un niveau intermédiaire entre celle correspondant aux électrodes prétraitées par chauffage (48 mV/pH) et celle relative aux électrodes sur lesquelles des sulfures ont été adsorbés (43 mV/pH). Cette observation ne s'oppose donc pas à notre hypothèse de présence de sulfures à la surface des électrodes simplement rincées à l'eau (cf. V.1.1.).

Les électrodes ayant subi le prétraitement mécanique (polissage) ont le comportement le plus conforme à la théorie d'un échange identique de protons et d'électrons. Les densités de courant d'échange plus élevées sur les électrodes de platine poli pourraient justifier d'une relation E_H/pH la plus proche de cette théorie. Dans tous les cas, les facteurs de proportionnalité mesurés sont légèrement inférieurs à cette valeur théorique ce qui est en accord avec les observations anciennes de

ECKENFELDER et HOOD (1951). Comme l'avait montré WHITFIELD, 1974 (fig. II.12) pour des potentiels relativement élevés, l'électrode de platine répond globalement au pH selon une relation du type $E_H = A - B \text{ pH}$.

Dans le cas d'électrodes polies, le potentiel extrapolé à $\text{pH} = 0$ (noté A) est de + 852 mV/EHN à 23°C et peut être rapproché de la tension standard du couple $\text{Pt} \downarrow / \text{PtO} \downarrow$ (0,98 V selon POURBAIX).

Dans une eau très bien épurée à saturation en oxygène dissous, l'électrode de platine répond linéairement au pH et bien que les coefficients expérimentaux A et B soient inférieurs aux constantes thermodynamiques E_0 et $2,3 \text{ RT/F}$ s'y rapportant, le couple $\text{Pt} \downarrow / \text{PtO} \cdot \text{hydr} \downarrow$ pourrait contrôler le potentiel d'électrode.

VII.2 - Oxygène dissous

Le rôle de la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans l'établissement d'un potentiel d'électrode a déjà été mis en évidence par le tracé de courbes intensité-potentiel à différentes concentrations d'oxygène dissous (cf. figure VI.1).

Des expériences ont été réalisées en pilotes sur des durées de plusieurs semaines au cours desquelles pour un réglage donné les valeurs moyennes des potentiels atteints en fin de période d'aération (E_H "hauts" ou E^*_H) ont été mises en relation avec les concentrations d'oxygène dissous correspondantes (O_2 "max") pour une charge et une température donnés. D'autres essais ont été conduits, en pilote, sur des périodes de quelques jours en faisant varier le débit d'air d'un cycle à l'autre et en relevant, en fin de période d'aération, potentiel et concentration d'oxygène dissous. Un troisième type de mesures a été réalisé sur stations d'épuration réelles : le potentiel stabilisé des boues aérées a été mis en relation avec les concentrations d'oxygène dissous correspondantes.

VII.2.1. Mesures effectuées en continu sur pilotes

Les potentiels d'électrodes moyens journaliers atteints en fin de période d'aération ont été portés en fonction des concentrations d'oxygène dissous correspondantes au cours de deux expérimentations pilotes : la première de ces expérimentations était destinée à évaluer les perspectives de maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification dans les boues aérées à l'aide de mesures de potentiel; elle a été conduite à température constante (15°C) avec une alimentation mixte (eau usée/viandox) durant 80 jours (Annexe 5). La seconde expérimentation était destinée à évaluer l'influence de la température des boues sur les potentiels et les rendements de nitrification-dénitrification. Elle a été poursuivie durant 3 mois (DESVIGNES, 1988) (Annexe 4).

Les résultats obtenus sont présentés figures VII.4 et VII.5 en portant ces potentiels en fonction du logarithme des concentrations en oxygène dissous, afin de faire apparaître des relations analogues à des relations de NERNST (cf. II.1.1.).

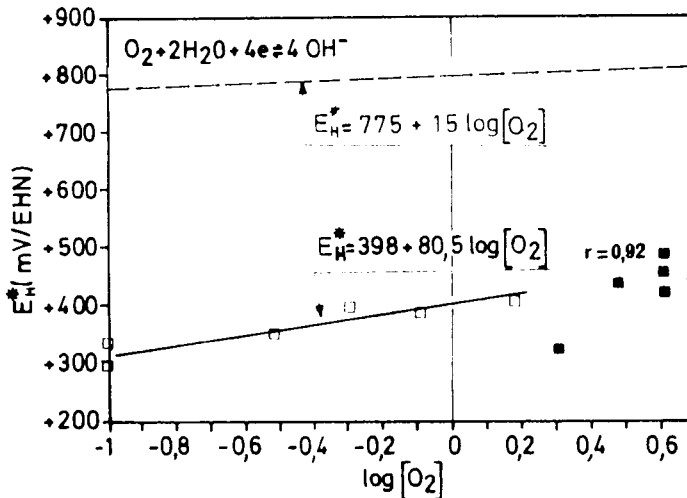


Fig. VII.4. - Pilotes alimentés en eau usée urbaine complétée en Viandox (Annexe 5) : Potentiels moyens atteints en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissous correspondantes, pour chacun des réglages

- cycles de 1 heure (20 min aération, 40 min arrêt de l'aération)
- cycles de 3 heures (1 h aération, 2 h arrêt de l'aération)
- . température des boues : 15°C
- . électrodes PONSELLE EHS; prétraitement : polissage

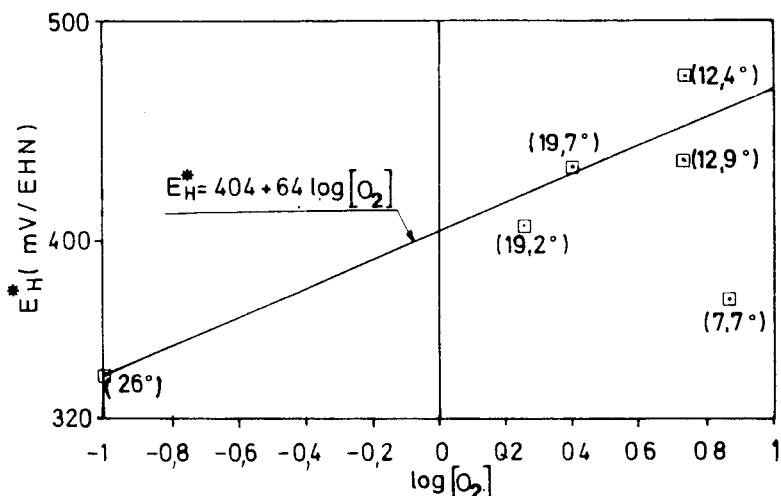


Fig. VII.5. - Pilotes alimentés en Viandox et eau claire (Annexe 4) : Potentiels moyens atteints en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissous correspondantes, pour chacun des réglages

. cycles de 1 heure (30 min aération, 30 min arrêt de l'aération)

. température des boues : 7,7 à 26°C

. électrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : polissage

Considérons les résultats de la première expérimentation (figure VII.4). La relation obtenue avec les points correspondant au cycle court (1 heure) est la suivante :

$$E_H^* = 398 + 80,5 \log [O_2] \quad (n = 6 \quad r = 0,92) \quad (50)$$

avec :

E_H^* : potentiel atteint en fin de période d'aération (mV/EHN)

$[O_2]$: concentration d'oxygène dissous (mg.l⁻¹)

Pour le cycle long, 5 des 6 points expérimentaux sont bien alignés avec la droite précédente tandis que le 6ème se situe à un niveau inférieur. Cette dernière position peut être rapprochée d'un potentiel, atteint en fin de période d'arrêt de l'aération, assez bas (+ 40 mV/EHN - cf. dans Annexe 5 - Tableau A1, ligne 9), potentiel susceptible d'entraîner une contamination du platine par des composés réducteurs donc une sous-estimation de la valeur de E_H atteinte en fin de période d'aération. On note aussi, pour ce réglage, une concentration d'azote ammoniacal élevée (22 mg.l⁻¹).

Pour la seconde expérimentation (figure VII.5), les points expérimentaux obtenus entre 12,9 et 26°C s'alignent selon une droite :

$$E^*_H = 404 + 64 \log [O_2] \quad (n = 6 \quad r = 0,94) \quad (51)$$

Le point correspondant à l'expérience menée à 7,7°C se situe dans la droite précédente : la contamination du platine par des composés réducteurs ou des sulfures ne peut ici être avancée compte tenu des potentiels élevés atteints en fin de période d'anoxie (+ 330 mV/EHN - Annexe 4). Les conditions de pH étaient normales (7,6) et seules une concentration d'azote ammoniacal élevée consécutive au ralentissement du processus de nitrification et une concentration des boues parfois importante sont à noter.

Ces deux expériences montrent que potentiel et oxygène dissous sont, dans des conditions quasi-stationnaires, liés par une relation du type $E_H = C + D \log [O_2]$ mais que les coefficients C et D sont très éloignés des valeurs thermodynamiques caractérisant la réduction de l'oxygène dissous ($E'_O \sim 800$ mV/EHN et $2,3 RT/4F \sim 15$ mV/décade - cf. II.3.1.2.).

VII.2.2. Mesures effectuées en discontinu sur pilote

Ces mesures ont été réalisées sur les pilotes alimentés dans les conditions décrites à l'Annexe 4. Le débit d'air a été modifié d'un cycle à l'autre; les potentiels d'électrodes ont été relevés en fin de période d'aération ainsi que les concentrations d'oxygène dissous.

Le but de ces mesures consistait à confirmer le type de relation logarithmique établie précédemment, à étudier l'influence de la température, du prétraitement du métal et des conditions du milieu sur le coefficient C et sur le facteur D.

Quatre séries d'expériences dont la durée a varié de 2 à 4 jours ont été conduites entre 7,7 et 26°C avec, selon les cas, quatre ou six électrodes prétraitées deux par deux de façon identique. Les relations moyennes obtenues selon le prétraitement sont regroupées dans le tableau VII.1.

Température des boues (°C)	Type d'électrode	Prétraitement	Equations de régression $E^*H = C + D \log [O_2]$ (mV/EHN) (mg.l-1)	N° de réf. des équations	n	r2
7,7	INGOLD Pt 805	Polissage Lavage eau distil.	$E^*H = 324 + 55 \log [O_2]$	52	26	0,84
			$E^*H = 250 + 54 \log [O_2]$	53	26	0,93
14,5	INGOLD Pt 805	Polissage Lavage eau distil.	$E^*H = 412 + 65 \log [O_2]$	54	9	0,96
			$E^*H = 262 + 61 \log [O_2]$	55	9	0,96
20	INGOLD Pt 805 PROLABO PROLABO	Polissage Thermique Th + ads sulfures	$E^*H = 405 + 101 \log [O_2]$	56	22	0,95
			$E^*H = 378 + 106 \log [O_2]$	57	22	0,81
			$E^*H = 295 + 103 \log [O_2]$	58	22	0,89
26	INGOLD Pt 805	Polissage Lavage eau distil.	$E^*H = 370 + 61 \log [O_2]$	59	16	0,96
			$E^*H = 255 + 68 \log [O_2]$	60	16	0,97

Tableau VII.1 - Mesures en discontinu sur pilotes : Relations entre potentiels atteints en fin de période d'aération et concentrations d'oxygène dissous correspondantes.

Les équations 56 à 58 sont représentées sur la figure VII.6, les relations 59 et 60 sur la figure VII.7 avec les points expérimentaux correspondants.

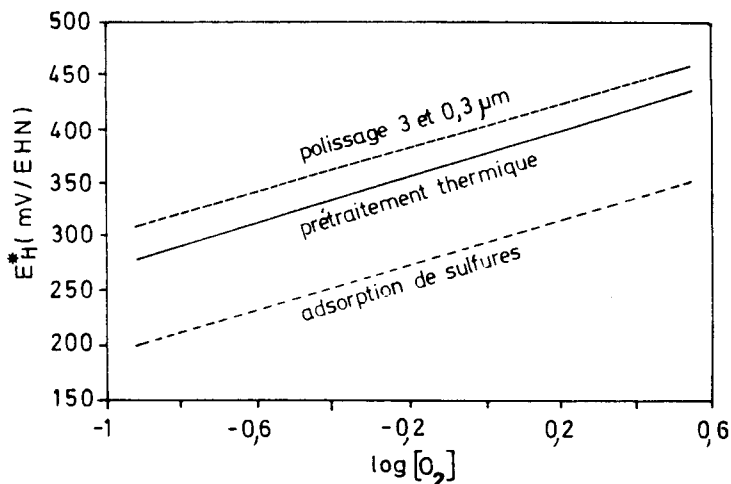


Fig. VII.6. - Pilotes alimentés en Viandox et eau claire (Annexe 4) : Potentiels moyens atteints en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissous correspondantes selon le prétraitement du platine.

- . cycles de 1 heure (30 min aération, 30 min arrêt de l'aération)
- . température des boues : 20°C
- . types d'électrodes cf. tableau VII.1.

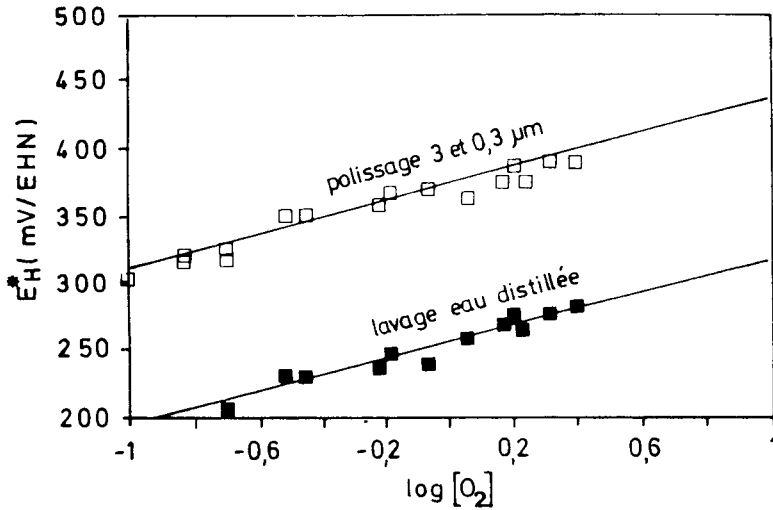


Fig. VII.7. - Pilotes alimentés en Viandox et eau claire (Annexe 4) : Potentiels moyens atteints en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissous correspondantes selon le prétraitement du platine.

- . cycles de 1 heure (30 min aération, 30 min arrêt de l'aération)
- . température des boues : 26°C
- . électrodes INGOLD Pt 805

Les paramètres analytiques moyens caractérisant ces expériences sont rassemblés dans le tableau VII.2.

Température des boues (°C)	MES (g.l-1)	MVS (%)	pH	Concentrations dans l'eau épurée (mg.l-1)		
				N.NH ₄ ⁺	N.NO ₂ ⁻	N.NO ₃ ⁻
7,7	6,9	87,0	7,65	17	0,1	2
14,5	4,55	87,4	7,6	1	0,1	1,3
20	5,6	87,9	7,55	1	0,03	2
26	4,5	88,7	7,65	10	0,05	0,03

Tableau VII.2 - Paramètres analytiques des mesures décrites au tableau VII.1.

Suite à cette série d'expériences, les remarques suivantes peuvent être formulées :

a) le coefficient C (potentiel correspondant à une concentration d'oxygène dissous de 1 mg.l^{-1}) est plus élevé si l'électrode a été préalablement polie (toutes autres conditions étant identiques). L'écart avec la tension d'une électrode non polie peut atteindre 150 mV (équations 54 et 55) ce qui confirme les observations exposées au chapitre IV. L'écart obtenu par rapport à une électrode prétraitée par chauffage, soit 27 mV, conforte nos observations précédentes (cf. V.2.1.) de même que celui enregistré par rapport à une électrode sulfurée volontairement. (cf. V.2.3.).

b) le coefficient C semble d'autant plus élevé que la concentration d'azote ammoniacal est faible, particulièrement dans le cas d'un prétraitement par polissage.

c) le facteur D est indépendant du prétraitement de l'électrode.

d) il n'existe pas de relation simple entre le facteur D et la température; ceci est confirmé par d'autres essais.

e) la valeur plus élevée de D à 20°C (équations 56 à 58) est difficilement interprétable si ce n'est par la conjonction d'un taux de boues et d'une température relativement élevés.

VII.2.3. Mesures effectuées sur site réel

Des suivis simultanés du potentiel d'électrode et de la concentration d'oxygène dissous ont été effectués sur les 3 installations décrites en III.4. Ils visaient d'abord à préciser la plage de variation du facteur D. Le facteur D s'avérant indépendant du prétraitement du platine, l'option de travailler dans un premier temps avec 3 électrodes INGOLD Pt 805 non polies, a permis de s'affranchir des risques d'adsorption supplémentaire de composés réducteurs en cas de baisses importantes de potentiel.

Pour chacune des stations étudiées (cf. III.4), les potentiels moyens atteints en fin de périodes d'aération ont été portés en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissous correspondantes (figures VII.8 et VII.9).

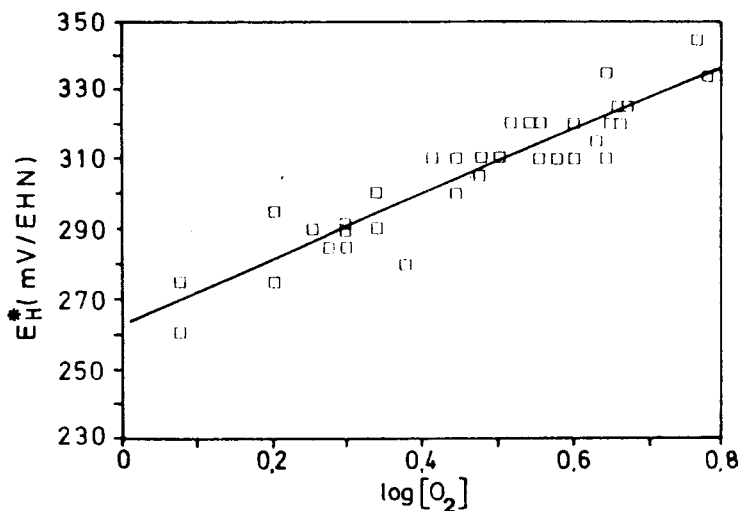


Fig. VII.8. - Station d'épuration de CRISOLLES (60). Potentiels atteints en fin de périodes d'aération en fonction des concentrations d'oxygène dissous correspondantes.
 . Température des boues : 21°C
 . Electrode INGOLD Pt 805; prétraitement : rinçage à l'eau distillée.

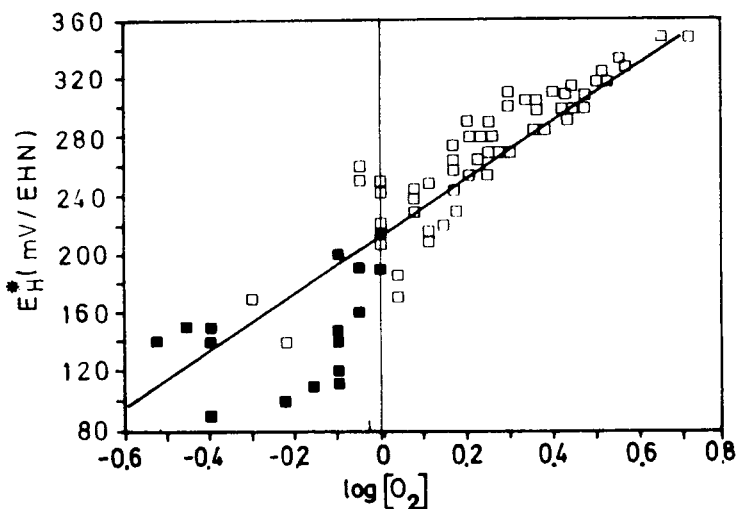


Fig. VII.9. - Station d'épuration de FONTENAY-TRESIGNY (77). Potentiels atteints en fin de périodes d'aération en fonction des concentrations d'oxygène dissous correspondantes.
 . Température des boues : 18°C
 . Electrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : rinçage à l'eau distillée.
 □ 1ère campagne de mesures
 ■ 2ème campagne de mesures

Le tableau VII.3 regroupe les différentes équations de régression à partir des valeurs collectées à CRISOLLES (60), FONTENAY-TRESIGNY (77) et COLOMBES (92) ainsi que celles obtenues en laboratoire dans la cellule de mesure sur des boues de FONTENAY-TRESIGNY aérées en respiration endogène.

LIEU	Température des boues (°C)	Equations de régression $E^*H = C + D \log [O_2]$ (mV/EHN) (mg.l-1)	N° de réf. des équations	n	r	pH
CRISOLLES	21	$E^*H = 264 + 91 \log [O_2]$	61	37	0,92	7,5
FONTENAY TRESIGNY	18	$E^*H = 213 + 197 \log [O_2]$	62	96	0,9	7,2
COLOMBES	18	$E^*H = 180 + 148 \log [O_2]$	63	3	0,99	7,2
LABORATOIRE	21	$E^*H = 410 + 57 \log [O_2]$	64	11	0,97	7

Tableau VII.3 - Mesures sur sites réels et au laboratoire : relations entre potentiels atteints en fin de période d'aération et concentrations d'oxygène dissous correspondantes.

La figure VII.10 regroupe les droites de régression du tableau VII.3.

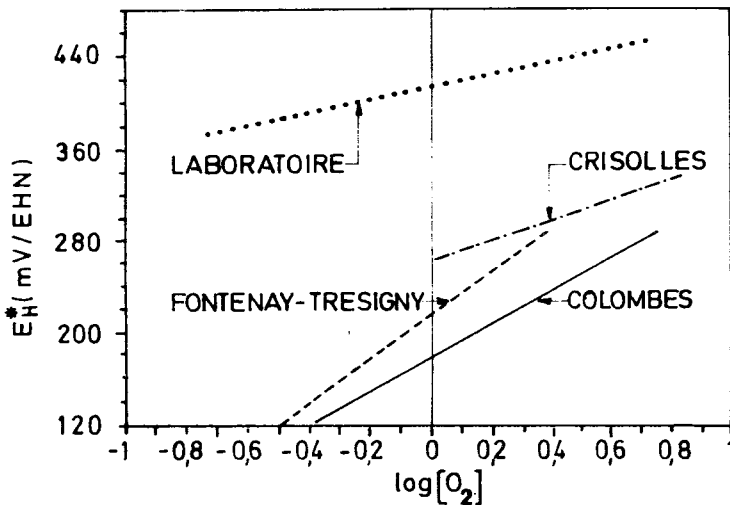


Fig. VII.10. - Comparaison des droites de régression obtenues en portant le potentiel d'électrode en fonction du logarithme de la concentration d'oxygène dissous correspondante.

- . échantillon de boues de la station de FONTENAY-TRESIGNY en respiration endogène.
- . station de CRISOLLES (60)
- . station de FONTENAY-TRESIGNY (77)
- . station de COLOMBES (92)
- Electrodes INGOLD Pt 805; Prétraitement : rinçage à l'eau distillée.

Le coefficient C est d'autant plus élevé que la charge est faible.

Les facteurs D obtenus sont compris entre 57 et 197 mV/décade. Les valeurs les plus élevées (FONTENAY TRESIGNY : 197 mV, COLOMBES : 148 mV) peuvent être rapprochées respectivement d'une concentration de boues élevée (8,1 à 8,5 g.l⁻¹) à 18°C, et d'une forte charge (1,2 kg DBO.kg MVS⁻¹.j⁻¹). Le facteur D pourrait donc traduire l'importance de l'activité réductrice du milieu, activité liée au métabolisme endogène des boues (concentration de MVS), à l'apport de substrat (charge), voire au rapport oxygène fourni/charge organique journalière.

VII.2.4. Discussion

Le tracé des courbes intensité-potentiel à différentes concentrations d'oxygène dissous a permis de mettre en évidence le rôle de la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans l'établissement d'un potentiel d'électrode. Les expériences réalisées en pilote et sur site réel ont permis de préciser la relation entre potentiel d'électrode de platine stabilisé dans les boues activées et concentration d'oxygène dissous. Ces deux paramètres obéissent à une loi de type NERNST $E^*_{H} = C + D \log [O_2]$. Toutes les expériences ont montré que les valeurs expérimentales de C et D diffèrent considérablement de celles calculées théoriquement à partir de la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène.

Le coefficient C (potentiel correspondant à une concentration d'oxygène dissous de 1 mg.l⁻¹) est toujours significativement inférieur à la valeur de E_o théorique (~ 800 mV/EHN). Le facteur de proportionnalité D est toujours supérieur à la valeur théorique correspondant à la simple réduction de l'oxygène dissous (~ 15 mV/décade). Il paraît indépendant du prétraitement du platine et pourrait être relié à l'activité réductrice du milieu.

VII.3 - Formes minérales de l'azote

L'influence directe des formes minérales de l'azote sur un potentiel d'électrode dans les eaux naturelles a été évoquée (DAVID, 1986). Nos propres expériences ont permis de remarquer un effet possible de la concentration d'azote ammoniacal sur le potentiel d'électrode (cf. VII.2.1.).

Nous avons donc testé l'influence directe des couples NO₂⁻/NH₄⁺ et NO₃⁻/NO₂⁻ sur le potentiel d'électrode de platine.

VII.3.1. Mesures effectuées en discontinu sur pilote

Elles ont été réalisées parallèlement aux mesures de potentiel et d'oxygène en pilote à 7,7°C et 20°C décrites au paragraphe VII.2.2. En fin de cycle d'aération, tandis que potentiel et oxygène dissous étaient relevés, un échantillon de boues (20 ml) était prélevé, immédiatement filtré, les teneurs en azote ammoniacal, nitreux et nitrique étant rapidement déterminées par colorimétrie (analyseur TECHNICON).

VII.3.1.1. Mesures effectuées à 7,7°C

Pour la plage considérée des concentrations d'oxygène atteintes en fin de phase d'aération (0,1 à 6,5 mg.l⁻¹), nous notons une constance des concentrations d'azote ammoniacal (16,5 ± 1 mg.l⁻¹), de nitrites (0,1 ± 0,05 mg.l⁻¹) tandis que la concentration des nitrates croît régulièrement avec la concentration d'oxygène dissous d'où une relation croissante entre le logarithme du rapport des concentrations de [NO₃⁻] et [NO₂⁻] et le logarithme de la concentration d'oxygène dissous correspondante (figure VII.11) selon l'équation :

$$\log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} = 0,54 + 1,37 \log [\text{O}_2] \quad (n = 23 \quad r^2 = 0,7) \quad (65)$$

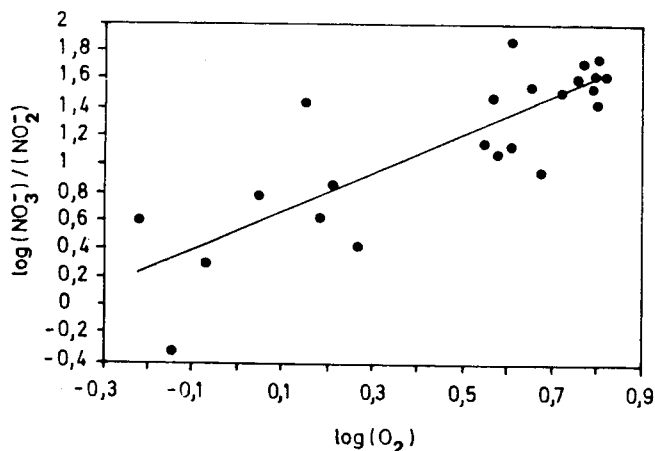


Fig. VII.11. - Pilote alimenté en Viandox et eau claire à 7,7°C (Annexe 4) : logarithme du rapport des concentrations de [NO₃⁻]/[NO₂⁻] en fonction du logarithme des concentrations d'oxygène dissoutes correspondantes.

Electrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : polissage 3 et 0,3 μm.

La relation obtenue entre le potentiel atteint en fin de période d'aération (E^*_H) et le rapport du logarithme des concentrations de $[NO_3^-]$ et $[NO_2^-]$ (figure VII.12) n'est donc pas dissociable de la relation liant le potentiel atteint en fin de période d'aération et le logarithme de la concentration d'oxygène dissous (cf. équation 52).

La relation présentée à la figure VII.12 est décrite par l'équation :

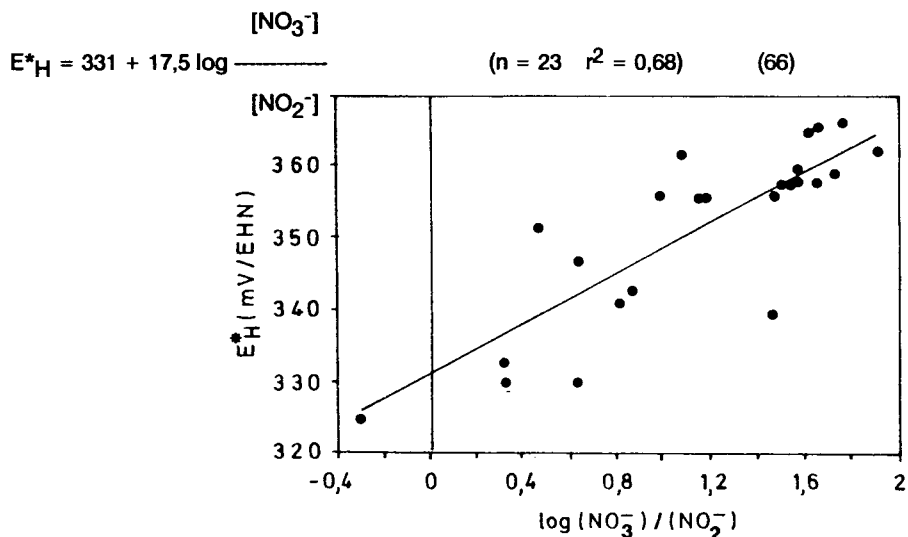


Fig. VII.12. - Pilote alimenté en Viadox et eau claire à 7,7°C (Annexe 4) : Potentiels d'électrode en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme du rapport des concentrations de $[NO_3^-]/[NO_2^-]$ correspondantes.

Electrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : polissage 3 et 0,3 μm .

Par ailleurs, compte tenu de la très faible variation des concentrations de $[NH_4^+]$ et $[NO_2^-]$, aucune relation entre le potentiel et le rapport des concentrations de ces espèces n'a été mise en évidence au cours de cette expérience.

VII.3.1.2. Mesures effectuées à 20°C

Le même type d'expérience a été renouvelé à 20°C. Dans ces conditions, $\log [NO_2^-]/[NH_4^+]$ et $\log [NO_3^-]/[NO_2^-]$ sont assez faiblement corrélés avec $\log [O_2]$ ($r^2 = 0,55$ et $0,49$ respectivement); néanmoins, les relations obtenues entre E_H et $\log [NO_2^-]/[NH_4^+]$ (figure VII.13, équation 67) et entre E_H et $\log [NO_3^-]/[NO_2^-]$ (figure VII.14, équation 68) ne traduisent pas obligatoirement un effet direct des couples concernés sur les potentiels d'électrodes.

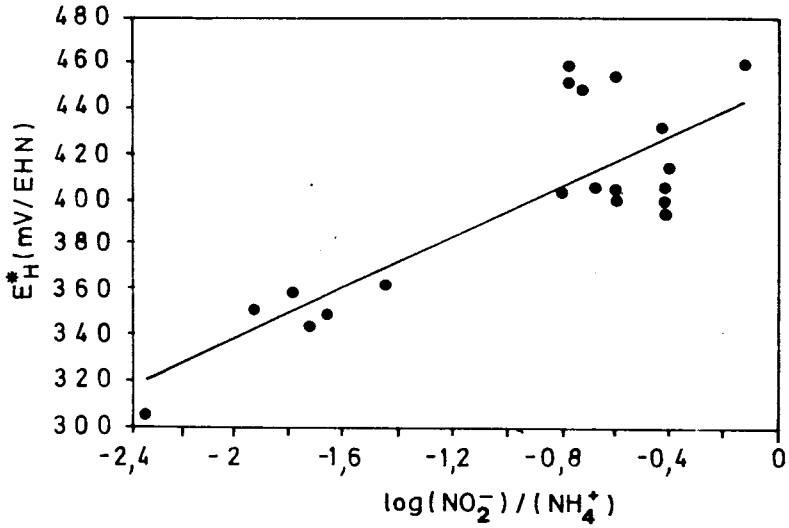


Fig. VII.13. - Pilote alimenté en Viandox et eau claire à 20°C (Annexe 4) : Potentiels d'électrode en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme du rapport des concentrations de $[NO_2^-]/[NH_4^+]$ correspondantes.
Electrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : polissage 3 et 0,3 μm .

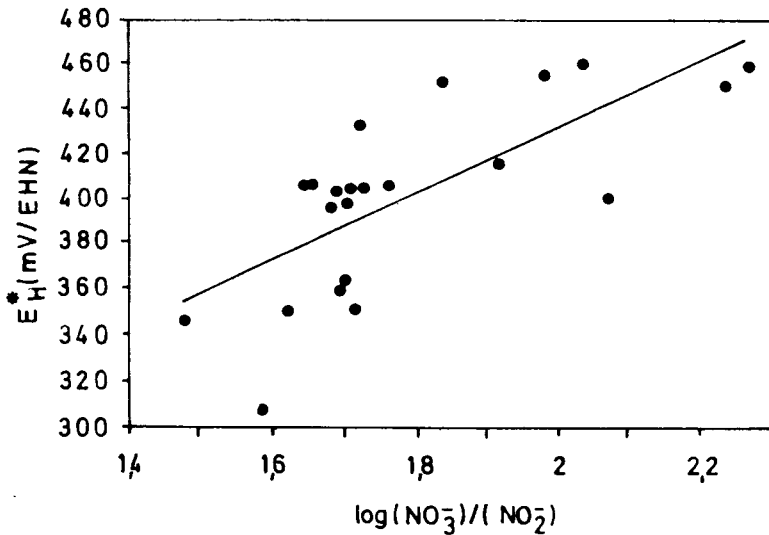


Fig. VII.14. - Pilote alimenté en Viandox et eau claire à 20°C (Annexe 4) : Potentiels d'électrode en fin de périodes d'aération en fonction du logarithme du rapport des concentrations de $[NO_3^-]/[NO_2^-]$ correspondantes.
Electrodes INGOLD Pt 805; prétraitement : polissage 3 et 0,3 μm .

Les 2 relations présentées aux figures précédentes sont respectivement décrites par les équations :

$$E^*_{\text{H}} = 451 + 55,6 \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (n = 22 \quad r^2 = 0,67) \quad (67)$$

$$E^*_{\text{H}} = 138 + 147,2 \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} \quad (n = 22 \quad r^2 = 0,53) \quad (68)$$

L'effet direct du rapport des concentrations $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]$ sur le potentiel d'électrode de platine n'ayant pas pu être mis en évidence dans des boues activées, nous nous sommes placés en milieu abiotique dans des conditions stabilisées de pH, de concentration d'oxygène dissous et de température.

VII.3.2. Mesures effectuées en milieu abiotique tamponné à pH = 7 et saturé en oxygène dissous

Des séries de 3 électrodes INGOLD Pt 805 préalablement polies ont été placées dans des solutions tampon pH = 7 aérées, thermostatées ($23 \pm 0,5^\circ\text{C}$) auxquelles nous avons additionné NaNO_2 et NaNO_3 ou NH_4Cl pour faire varier les rapports $[\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]$ et $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$.

Pour rester conforme à la réalité de l'épuration des eaux, la concentration d'azote nitreux a été fixée à $0,15 \text{ mg.l}^{-1}$; la concentration d'azote ammoniacal a été modifiée par décades de $0,27$ à $270 \text{ mg N.NH}_4^+.\text{l}^{-1}$ et celle d'azote nitrique de $0,1$ à $100 \text{ mg N.NO}_3^+.\text{l}^{-1}$.

La mesure a été effectuée après un temps de stabilisation fixé à 24 heures et la composition de la solution vérifiée après chaque mesure.

Les valeurs moyennes des tensions mesurées sont représentées en fonction des rapports $\log [\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]$ et $\log [\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$ aux figures VII.15 et VII.16.

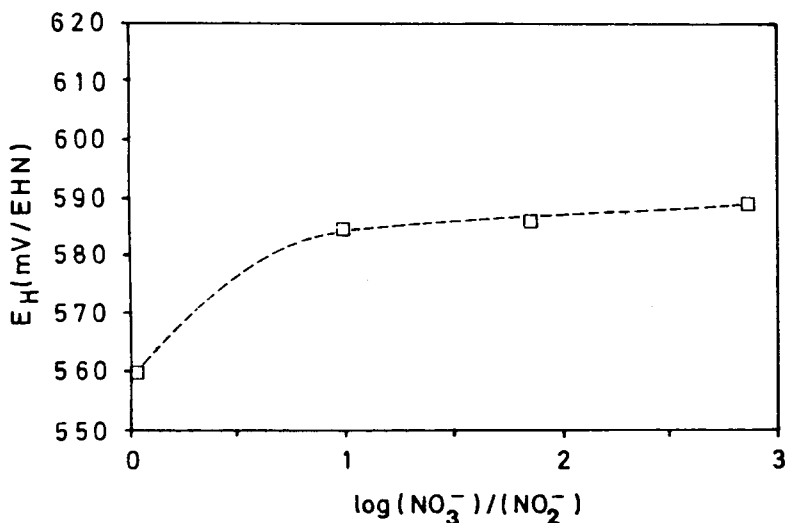


Fig. VII.15. - Milieu tampon pH = 7 à $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ saturé en oxygène dissous : Potentiels stabilisés d'électrodes de platine poli en fonction du logarithme du rapport des concentrations de $[\text{NO}_3^-]$ et $[\text{NO}_2^-]$ correspondantes. Electrode INGOLD Pt 805.

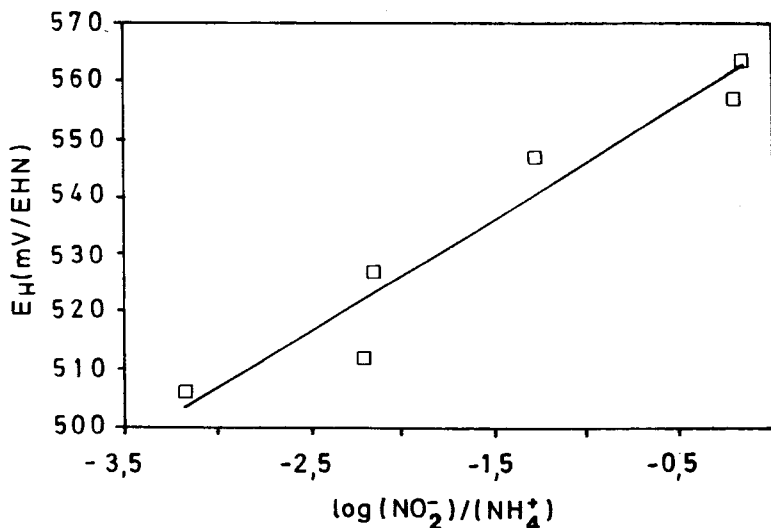


Fig. VII.16. - Milieu tampon pH = 7 à $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ saturé en oxygène dissous : Potentiels stabilisés d'électrodes de platine poli en fonction du logarithme du rapport des concentrations de $[\text{NO}_2^-]$ et $[\text{NH}_4^+]$ correspondantes. Electrode INGOLD Pt 805.

Dans ces conditions expérimentales, le rapport $\log [\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-]$ n'a pas d'effet sur le potentiel d'électrode de platine au-delà d'une valeur de 1, ce qui correspond à une concentration de N-NO_3^- de 1 mg.l^{-1} dans une eau épurée contenant $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ de N-NO_2^- . Au contraire, le rapport $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$ s'avère bien avoir un effet direct sur la réponse de l'électrode, tel que :

$$E^*_H = 566 + 19,3 \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (n = 6 \quad r^2 = 0,94) \quad (69)$$

Les valeurs des coefficients expérimentaux obtenus (566 mV/EHN et 19,3 mV/décade) sont cependant fort éloignées des valeurs thermodynamiques relatives à la seule réaction d'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrites ($E_o' \sim 365 \text{ mV/EHN}$, $2,3 \text{ RT}/6 \text{ F} \sim 9,5 \text{ mV/décade}$ - cf. équations 28 et 30 du paragraphe II.3.1.3.).

VII.4 - Discussion

Plusieurs espèces chimiques interviennent dans l'établissement d'un potentiel d'électrodes de platine dans les boues activées parmi lesquelles on peut avancer $\text{Pt} \downarrow / \text{PtO} \downarrow$ l'oxygène dissous, les ions nitrites et ammonium. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive. Les valeurs expérimentales des coefficients liant le potentiel et le logarithme de la concentration de ces espèces sont significativement différentes des coefficients thermodynamiques de chacune des réactions concernées. Un potentiel d'électrode de platine dans les boues activées est donc très probablement une tension mixte donnant une indication globale de l'état redox de la culture biologique.

*

* *

VIII - APPLICATIONS DES MESURES DE POTENTIEL A L'EPURATION DES EAUX

VIII.1 - Diagnostic de fonctionnement des stations d'épuration

VIII.1.1. Suivi de l'évolution du potentiel d'échantillons de boues extraits du bassin d'aération et maintenues en récipient fermé

L'évolution du potentiel d'électrode dans un échantillon de boues maintenu en récipient fermé après aération préalable est, selon NUSSBERGER (1953) et BEJAQUI (1977), révélatrice du niveau de charge et d'oxygénation de l'installation (cf. II.4.1.1.).

Les expériences que nous avons décrites au paragraphe V.2. montrent clairement que cette évolution est aussi très dépendante du prétraitement de l'électrode : dans une même boue, après quelques minutes d'aération, la tension prise par une électrode de platine sera de 450, 400 ou 300 mV/EHN selon qu'elle aura préalablement été polie, chauffée ou qu'elle aura été en contact avec des sulfures. La variation ultérieure du potentiel dépend, elle aussi, du prétraitement (cf. figures V.5 à V.8).

Il convient donc d'être particulièrement prudent quant à l'interprétation de ce type de courbes et, dans cette optique, de prendre en considération différents paramètres comme le prétraitement du métal, la concentration initiale d'oxygène dissous, l'évolution du pH des boues, la température, etc.

A partir des différentes expériences réalisées, nous distinguerons, pour une électrode préalablement polie, 3 types de courbes caractérisant respectivement :

- une boue très sous-chargée (généralement suraérée) pour laquelle le potentiel au départ est proche de + 500 mV/EHN et conserve une valeur élevée plusieurs heures après arrêt de l'aération (présence d'oxygène et de nitrates en solution). Puis il chute d'une centaine de millivolts au moment de la disparition de l'oxygène dissous et tend à se stabiliser à nouveau pendant quelques heures (présence de nitrates en solution).

- une boue issue d'une station en aération prolongée bien chargée et correctement aérée pour laquelle le potentiel de départ est de l'ordre de + 350 à + 450 mV/EHN selon l'efficacité de la nitrification. Il chute ensuite brusquement au moment de la disparition de l'oxygène dissous pour se stabiliser entre - 200 et - 350 mV/EHN après quelques heures (cf. figure V.5).

- une boue surchargée ou sous-aérée pour laquelle le potentiel initial peut être beaucoup plus faible (200 mV/EHN) et décroît.

Lorsque la boue renferme des nitrates, une seconde rupture de pente, telle que celle identifiée par KOCH et OLDHAM (1985), se produit à leur disparition complète, ici aux alentours de + 50 mV/EHN (cf. figure VIII.1).

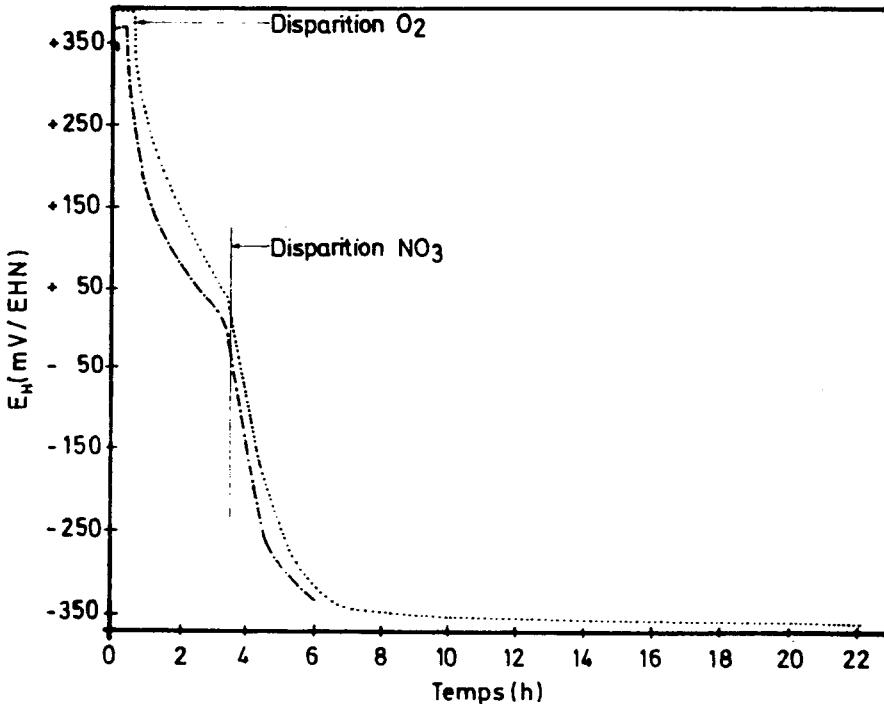


Fig. VIII.1. - Evolution en fonction du temps du potentiel de deux électrodes de platine polies placées dans une boue activée préalablement aérée et chargée en nitrates (15 mg.l⁻¹). Passage des conditions aérobies aux conditions d'anoxie puis d'anaérobiose. Electrodes TACUSSEL PtD 10 et INGOLD Pt 805.

En conclusion, ce test présente peu d'intérêt pour caractériser des boues de manière aussi sommaire. Une mesure d'oxygène dissous pendant le fonctionnement de l'aération, couplée à un test colorimétrique visant à évaluer les concentrations d'azote ammoniacal et nitrique, apporte rapidement une information plus facilement interprétable.

Par contre, l'étude poussée de ce type de courbes, établies selon un protocole expérimental précis, en relation avec des mesures d'activité enzymatique, pourrait peut-être ouvrir des possibilités d'applications nouvelles, les variations de potentiel pouvant traduire des variations d'activité.

VIII.1.2. Mesures de potentiel dans un bassin d'aération

Une mesure instantanée du potentiel d'électrode de platine polie, dans des boues activées à faible charge durant une période d'aération peut, après un temps de stabilisation de quelques minutes, fournir une information sommaire qui a valeur de test :

- si E_H est supérieur à 500 mV/EHN, la station est très peu chargée,
- si E_H est compris entre + 350 et + 450 mV/EHN, la station est relativement bien chargée et suffisamment aérée et nitrifiée,
- si E_H est inférieur à 300 mV/EHN, la nitrification est vraisemblablement limitée.

Dans tous les cas, il est prudent de confirmer ce diagnostic par d'autres mesures rapides (température, pH, oxygène dissous, tests colorimétriques, etc.).

Ces spécifications reposant sur un nombre relativement restreint d'observations, il conviendrait de les confirmer à partir de données de terrain complémentaires.

L'enregistrement en continu du potentiel d'électrode (figure VIII.2) présente aussi un intérêt. Il permet de suivre l'évolution de la charge au cours de la journée. Dans un bassin équipé d'aérateurs à fonctionnement syncopé, une sous-charge (nuit, par exemple) s'accompagne généralement d'un accroissement du potentiel en fin de période d'aération (concentration d' O_2 et rapport $[NO_2^-]/[NH_4^+]$ plus élevés) et d'une diminution de l'amplitude des cycles (diminution de la respiration des boues). Une pointe de charge a les effets inverses.

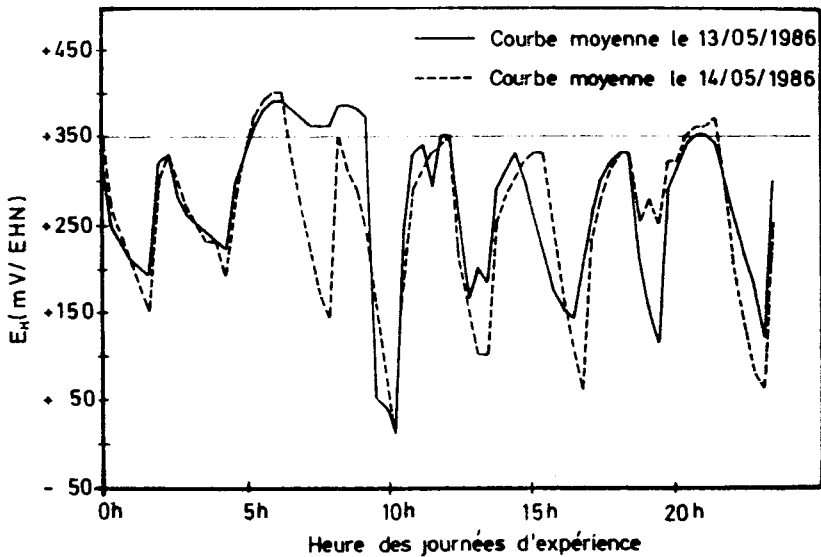


Fig. VIII.2. - Evolution en fonction du temps du potentiel moyen d'électrodes de platine placées dans le bassin d'aération de la station de ZELLWILLER (67) les 13 et 14 mai 1986. Electrodes INGOLD Pt 805, PONSELLE EHS et TACUSSEL Pt 2; différents prétraitements.

D'autre part, CHARPENTIER (1989) et nous-mêmes (HEDUIT, 1988) avons mis en relation le potentiel d'électrode de platine poli atteint en fin de période d'aération et la concentration d'azote ammoniacal résiduelles : l'enregistrement en continu du potentiel permet de déterminer un seuil moyen de potentiel "haut" (E^*_H) qui est en relation avec le rendement de nitrification (cf. VIII.2.).

Lorsqu'un tel enregistrement peut être couplé avec un enregistrement de la concentration d'oxygène dissous, il est possible de tracer la droite $E^*_H = C + D \log [O_2]$ avec :

E^*_H : potentiel atteint en fin de période d'aération (mV/EHN)

$[O_2]$: concentration d'oxygène dissous ($mg.l^{-1}$)

Le coefficient C a été relié à l'efficacité de la nitrification et le facteur D à l'activité réductrice du milieu (cf. VII.2.5.).

VIII.2. - Conseils de réglage et possibilités d'asservissement

Le potentiel d'électrode de platine dans des boues activées faible charge possède deux propriétés qui lui confèrent un intérêt particulier au plan de la régulation du fonctionnement des stations : c'est un paramètre global et intégrateur.

Le potentiel prend en compte le pH, la concentration d'oxygène dissous et le rapport des concentrations $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$ entre autres espèces probablement. En faible charge, lorsqu'il est stabilisé en présence d'oxygène dissous, il reflète les conditions de fonctionnement de l'installation sur une période de quelques heures.

Dans l'optique d'optimiser les processus de nitrification-dénitrification, le potentiel d'électrode atteint en fin de période d'aération a directement été relié aux concentrations résiduelles d'azote Kjeldahl et nitrique par CHARPENTIER (1989).

Nous avons établi le même type de relation (HEDUIT, 1988), puis vérifié si la durée des cycles d'aération l'influçait. Nous avons aussi étudié l'effet de la variation de concentration des espèces chimiques en solution consécutive à des changements de température sur les courbes obtenues.

VIII.2.1. Courbes "nitrate ammoniacque"

Nous avons au départ de notre étude cherché à mettre en relation le potentiel atteint en fin de période d'aération avec les concentrations résiduelles d'azote ammoniacal et nitrique dans l'eau épurée. Une expérience d'une durée de 80 jours a été menée en pilote selon les conditions définies à l'Annexe 5. Le temps d'expérience a été divisé en 6 périodes pour les 2 pilotes, chaque période correspondant au maintien d'un réglage donné d'alimentation et d'aération tel que le potentiel atteint à la fin des périodes d'aération (E^*_{μ}) soit proche d'une valeur de consigne comprise entre + 300 et + 500 mV/EHN selon le réglage.

Pour chaque période et chaque pilote, les concentrations résiduelles d'azote ammoniacal et nitrique ont été portées en fonction du potentiel atteint en fin de phase d'aération (figure VIII.3.)

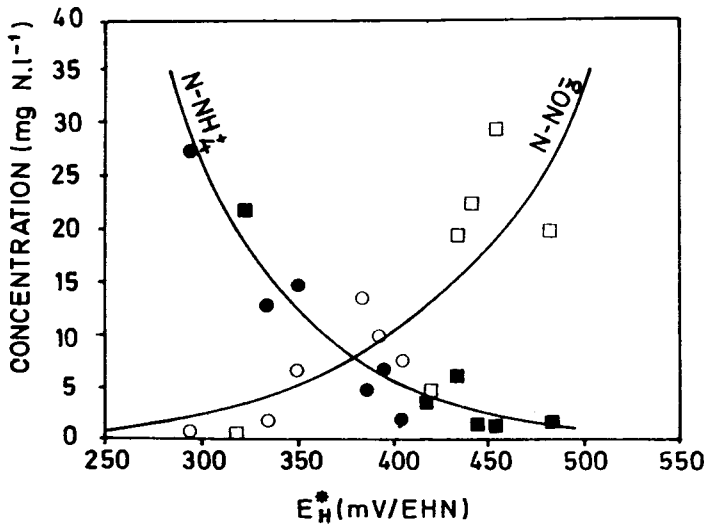


Fig. VIII.3. - Pilotes alimentés en eau usée urbaine complétée en viadox (Annexe 5) : Relations entre les concentrations d'azote ammoniacal et nitrique et les potentiels moyens d'électrodes de platine poli atteints en fin de période d'aération, pour chacun des réglages.

○ ● Cycles de 1 heure : 20 min d'aération, 40 min d'arrêt de l'aération

□ ■ Cycles de 3 heures : 1 h d'aération, 2 h d'arrêt de l'aération.

Electrodes PONSELLE EHS

Dans le domaine expérimental considéré, les ajustements suivants peuvent être proposés sur la fonction exponentielle :

$$(N-NH_4^+) = 3751 \exp(-0,0164.E^*_H) \quad (r^2 = 0,95 \quad n = 12) \quad (70)$$

$$(N-NO_3^-) = 0,13 \exp(0,011.E^*_H) \quad (r^2 = 0,65 \quad n = 12) \quad (71)$$

L'intersection des deux courbes, point d'égalité des concentrations de nitrates et d'azote ammoniacal, se situe à + 375 mV/EHN. La quantité d'azote global est alors de 16 mg N.l⁻¹.

L'ajustement pour la courbe azote ammoniacal/potentiel est bon; il est médiocre pour la courbe nitrates-potentiel. L'intersection des 2 courbes de CHARPENTIER (1989) (cf. fig.II.26) se situe à environ + 420 mV/EHN. Dans ces deux expériences, si le potentiel atteint en fin de période d'aération dépasse + 400 mV/EHN, la concentration résiduelle d'azote ammoniacal est inférieure à 5 mg.l-1. Cette valeur de potentiel peut constituer la base de réglage d'un asservissement du fonctionnement des aérateurs à la mesure de potentiel dans l'optique d'une nitrification poussée des effluents.

Cette expérience a permis de mettre en relation le rendement de nitrification (cf. calcul Annexe 6) et le potentiel atteint en fin de phase d'aération (figure VIII.4).

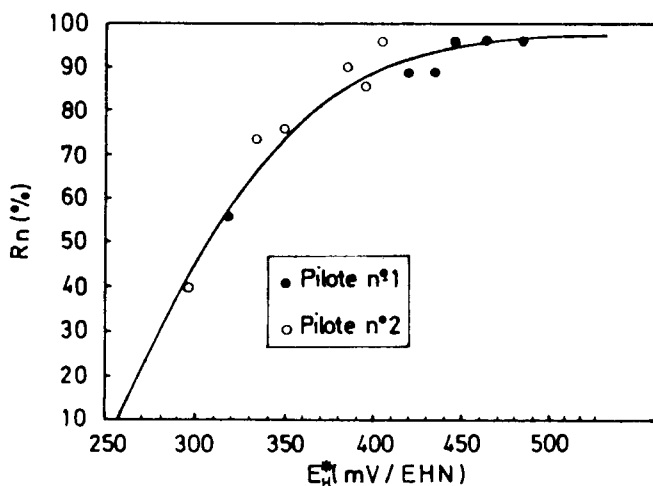


Fig. VIII.4. - Pilotes alimentés en eau usée urbaine complétée en viandox (Annexe 5). Relation entre le rendement de nitrification estimé et le potentiel moyen d'électrode de platine poli atteint en fin de période d'aération, pour chacun des réglages.

- Cycles de 1 h.
- Cycles de 3 heures. Electrodes PONSELLE EHS.

Dans le domaine expérimental considéré, ces variables sont liées par la relation :

$$R_n = 100 - 8570 \exp(-0,0168.E_H^*) \quad (r^2 = 0,97 \quad n = 12) \quad (72)$$

VIII.2.2. Influence de la durée du cycle d'aération sur la courbe "nitrate ammoniacale"

Une expérience d'une durée de 65 jours a été menée en pilote selon les conditions définies à l'Annexe 7. Pour un temps journalier total de 8 heures d'aération, des cycles de 15 min, 1 h, 3 h et 6 heures ont successivement été programmés (HEDUIT, 1985).

Le tableau VIII.1 regroupe les principaux résultats obtenus :

Durée de l'expérience (jours)	Temps de marche de l'aérateur	Temps d'arrêt de l'aérateur	E _H * (mV/EHN)	E _b (mV/EHN)	E* _H -E _b (mV)	[O ₂]max (mg.l ⁻¹)	[N.NH ₄ ⁺] (mg N.l ⁻¹)	[N.NO ₃ ⁻] (mgN.l ⁻¹)	[O ₂] transf estimé g.heure
8	20 min	40 min	430	140	290	1,5	1	0,2	1,65
15	5 min	10 min	430	265	165	1,5	1	0,2	1,65
18	1 h	2 h	430	50	380	2,5	1,5	0,5	1,7
10	2 h	4 h	450	40	410	4	2	1	1,5
14	20 min	40 min	430	150	280	3	1	0,5	1,5

Tableau VIII.1 - Paramètres opératoires et analytiques relatifs à l'expérience de l'influence de la durée du cycle d'aération sur la courbe "nitrate ammoniacale" (Annexe 7).

Tout au long de cette expérience, quelle que soit la programmation affichée, le niveau de traitement est resté stable ($N-NH_4^+ < 2 \text{ mg.l}^{-1}$; $N-NO_3^- < 1 \text{ mg.l}^{-1}$). Le potentiel atteint en fin de période d'aération (E^*_H) s'est situé entre + 430 et + 450 mV/EHN indépendamment de la durée du cycle, celle-ci n'intervenant que sur le potentiel atteint en fin de phase d'arrêt de l'aération (E_b), l'amplitude de la variation de potentiel ($E^*_H - E_b$) est fonction de la durée du cycle lorsque celui-ci est limité à quelques dizaines de minutes.

Les concentrations résiduelles d'azote ammoniacal (1 à 2 mg.l⁻¹) correspondent bien à des potentiels supérieurs à + 400 mV/EHN (cf. figure VIII.3) ce qui confirme la base de réglage définie précédemment pour une nitrification poussée des eaux. Les concentrations d'azote nitrique résiduelles sont, par contre, nettement inférieures à celles de l'expérience précédente. Cette dernière observation et la mauvaise corrélation déjà obtenue (équation 71) indiquent que potentiel atteint en fin de phase d'aération (E^*_H) et concentration résiduelle d'azote nitrique sont peu dépendants.

Notons que des fluctuations autour d'une valeur moyenne de potentiel atteint en fin de période d'aération existent, sur site réel, au gré de l'apport d'eaux brutes (cf. figure VIII.2).

VIII.2.3. Origine de la relation azote ammoniacal résiduel/potentiel

DESIGNES (1988) a étudié en pilote l'influence de la température sur le potentiel d'équilibre d'électrodes polies Pt 805 INGOLD, en relation avec l'élimination de l'azote en pilote (Annexe 4).

Sur la figure VIII.5 sont portées les concentrations d'azote ammoniacal et nitrique en fonction du potentiel atteint en fin de phase d'aération, les températures d'expérience étant notées en index.

Les courbes de la figure VIII.3 sont aussi représentées.

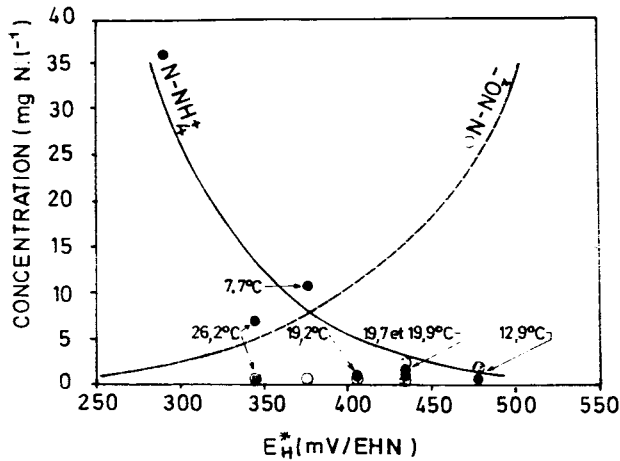


Fig. VIII.5. - Pilotes alimentés en viandox et eau claire (Annexe 4). Concentrations d'azote ammoniacal et nitrique en fonction des potentiels moyens d'électrodes de platine poli atteints en fin de période d'aération.

Cycle de 1 h (30 min d'aération, 30 min d'arrêt de l'aération). Electrodes INGOLD Pt 805.

La valeur de potentiel de + 400 mV/EHN constituant la base de réglage précédemment définie pour atteindre une nitrification poussée des effluents est à nouveau vérifiée.

Les concentrations d'azote nitrique résiduelles restent beaucoup plus faibles que dans la première expérience (fig. VIII.3).

Nous avons montré précédemment (figure VII.5) que, excepté pour l'expérience menée à 7.7°C, le potentiel atteint en fin de période d'aération était bien corrélé avec la concentration d'oxygène dissous (équation 51).

A 7,7°C, nous avons obtenu un potentiel plus faible en fin de période d'aération (+ 374 mV/EHN) malgré une concentration d'oxygène dissous élevée (7,2 mg.l⁻¹) très probablement à cause d'un rapport [NO₂⁻]/[NH₄⁺] faible (tableau A/4-4 Annexe 4). La concentration des nitrites dans les boues activées variant dans une gamme très étroite (0,1 à 0,3 mg.l⁻¹), la faible valeur du potentiel peut dans ce cas être directement reliée à une concentration d'azote ammoniacal élevée (11 mg.l⁻¹).

Cette interprétation est aussi applicable au cas de l'expérience définie à l'Annexe 5 où, pour un des réglages, le potentiel n'est pas bien corrélé avec le logarithme de la concentration d'oxygène dissous (fig. VII.4), la concentration d'azote ammoniacal étant anormalement élevée (22 mg.l⁻¹).

Le potentiel apparaît donc bien influencé par la concentration d'oxygène dissous et par la concentration d'azote ammoniacal.

Dans les conditions de nos différentes expériences, un potentiel de + 400 mV/EHN en fin de période d'aération correspond, d'une part, à une concentration d'oxygène dissous supérieure ou égale à 1 mg.l⁻¹ et d'autre part à une concentration d'azote ammoniacal inférieure à 5 mg.l⁻¹ pour un pH voisin de 7,5. Ce résultat permet d'envisager l'utilisation du potentiel d'électrode pour réguler le processus de nitrification dans une station à boues activées faible charge.

VIII.2.4. Régulation "Redox"

Comme toute régulation de la fourniture d'oxygène sur une station en faible charge, une régulation par mesure de potentiel d'électrode ne se justifie que si l'installation est soumise à des variations de charge importantes et difficilement prévisibles.

L'ensemble de nos expériences montre que si un niveau de potentiel de 400 mV ou plus peut être atteint, la nitrification d'une eau usée du type urbaine est très poussée. L'origine de l'eau ne semble d'ailleurs pas avoir d'importance particulière, ce point ayant été vérifié pour des eaux usées de compositions différentes (urbaine, complétement, synthétique, lait écrémé). Par contre, l'arrivée sporadique d'eaux industrielles concentrées en sels métalliques pourrait avoir un effet sur ce type de régulation.

Dans le cas d'aérateurs à fonctionnement syncopé, le seuil de potentiel commandant l'arrêt de l'aération pourra, au départ, être fixé à + 400 mV/EHN (+ 150 mV/ECS ou + 200 mV/XEROLYT). La durée des cycles ne paraissant pas affecter l'aptitude des boues à atteindre ce seuil, cette durée sera définie de manière à optimiser la dénitrification tout en évitant d'approcher, en anoxie, des potentiels auxquels une contamination du platine par des sulfures et autres composés réducteurs est à redouter (+ 100 à + 150 mV/EHN).

Ainsi un seuil de + 150 mV/EHN (-100 mV/ECS et - 50 mV/XEROLYT) pourrait fixer le démarrage de l'aération. Notons qu'un seuil minimum de potentiel est beaucoup plus précis qu'un seuil "bas" d'oxygène dissous à 0,1 mg.l⁻¹ par exemple.

La mise en place de temporisations permet de mieux maîtriser la dénitrification et d'éviter tout problème grave en cas de défaillance du capteur. Un automate facilite ce type de programmation.

La figure suivante illustre une régulation possible du fonctionnement des aérateurs à partir du potentiel d'électrode de Pt.

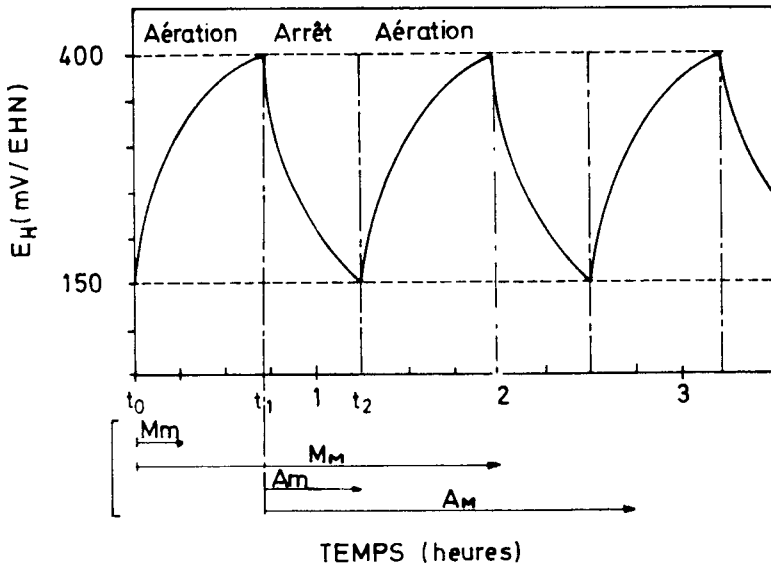


Fig. VIII.6. - Proposition de schéma d'une régulation "redox".

t_0 : démarrage de l'aérateur et démarrage d'une temporisation de marche fixant le temps minimum (M_m) et maximum (M_M) de fonctionnement du dispositif d'aération.

t_1 : arrêt de l'aérateur (consigne haute [E^*_H] ou signal de temporisation de marche [M_m ou M_M]).
Démarrage d'une temporisation d'arrêt fixant la durée minimum (A_m) et maximum (A_M) de l'arrêt.

$t_2 = t_0$: démarrage de l'aérateur (consigne basse [E_b] ou signal de temporisation d'arrêt [A_m ou A_M]).

Les seuils hauts (E^*_H) et bas (E_b) de départ peuvent être fixés, pour une électrode polie respectivement à + 400 et + 150 mV/EHN, les temporisations de marche M_m à 15 min et M_M à 2 heures; les temporisations d'arrêt A_m à 30 min et A_M à 2 heures.

Le suivi des concentrations d'azote ammoniacal et nitrique (bandelettes-test par exemple) en sortie de station permet d'affiner le réglage.

Si $N-NH_4^+ < 2 \text{ mg.l}^{-1}$ → baisser le seuil haut de 20 mV

Si $N-NH_4^+ > 5 \text{ mg.l}^{-1}$ → augmenter le seuil haut de 20 mV

Si $N-NO_3^- > 5 \text{ mg.l}^{-1}$ → augmenter la durée d'arrêt soit en abaissant le seuil bas (jusqu'à 100 mV/EHN), soit en augmentant la durée de la temporisation A_m .

Dans la gamme de potentiel + 400 à + 150 mV/EHN, un polissage de l'électrode hebdomadaire est suffisant. Par contre, 1 ou 2 rinçages à l'eau (système automatisé) par jour semblent indispensables.

VIII.2.5. Discussion

La régulation "redox" présente l'intérêt de fixer un seuil "haut" de réglage garant d'une nitrification poussée des effluents car il prend en compte simultanément les concentrations d'oxygène et d'azote ammoniacal, concentrations résultant des conditions de charge et d'aération de la station sur une durée de quelques heures. Le handicap majeur de cette technique est le risque de contamination des électrodes de platine en anaérobiose qui implique la mise en place de temporisations bien conçues.

*

* *

IX - CONCLUSIONS

Les deux objectifs principaux de ce travail consistaient à :

. étudier le signal émis par une électrode de platine dans des boues activées pour déterminer les causes de la mauvaise reproductibilité de la mesure d'une électrode de platine à l'autre, tenter d'y remédier puis examiner les fondements théoriques des tensions mesurées.

. dégager des possibilités d'application de ces mesures à l'épuration des eaux.

Les écarts de tension observés d'un système d'électrodes à l'autre sont essentiellement liés aux différences d'état de surface du platine mais peuvent parfois être accrues par un colmatage de la jonction électrolytique ou une mauvaise mise à la terre des instruments.

L'amélioration de la reproductibilité passe par la définition et le choix d'un prétraitement conférant à la surface du métal un état déterminé et stable dans les boues activées.

Le prétraitement thermique, qui ne peut être mis en oeuvre qu'avec des électrodes spéciales, octroie au métal les meilleures caractéristiques initiales (facteur de rugosité et bilan de charge les plus proches de l'unité). L'évolution du bilan de charge consécutive à ce prétraitement s'accompagne d'une lente dérive de la réponse de l'électrode dans les boues ce qui constitue un facteur défavorable. Le prétraitement mécanique (polissage) confère au métal des caractéristiques initialement moins bonnes (facteur de rugosité, bilan de charge, plus élevés) mais une électrode ainsi prétraitée acquiert rapidement un comportement bien reproductible lorsqu'elle est placée dans des boues activées aérées ou soumises périodiquement à des conditions d'anoxie légères ($E_H = + 100$ à 150 mV/EHN). Les potentiels stabilisés d'électrodes de platine polies placées dans des boues activées aérées sont supérieures de quelques dizaines de millivolts aux tensions prises par des électrodes préalablement chauffées au rouge et placées dans les mêmes conditions. Les densités de courant d'échange sur platine poli sont de l'ordre de 100 nA.cm^{-2} ce qui correspond au seuil de reproductibilité défini par STUMM (1966). La stabilité du signal est atteinte en quelques minutes.

Les essais prospectifs de prétraitements électrochimiques que nous avons effectués indiquent que l'électrode, soumise à des dégagements alternatifs d'oxygène et d'hydrogène, ne semble pas conserver d'effet mémoire lié au dernier signal imposé. Le comportement de l'électrode en milieu aéré peut ensuite montrer une grande stabilité et une bonne rapidité de réponse, les densités de courant d'échange mesurées étant de l'ordre de grandeur de celles obtenues après polissage.

L'adsorption de sulfures sur une électrode de platine entraîne un déséquilibre important du bilan de charge, une baisse des tensions indiquées en milieu aéré qui peut atteindre 150 mV par rapport à une électrode de platine poli et l'apparition d'un pic sur le voltamogramme. Certaines électrodes du commerce, apparemment neuves, présentent les mêmes caractéristiques ce qui laisse présumer une adsorption de sulfure lorsqu'elles sont stockées à l'air. La contamination d'une électrode préalablement polie ou chauffée n'est pas rapide si le potentiel reste supérieur à + 100/+ 150 mV/EHN. Par contre, s'il chute vers des valeurs très négatives (-200 mV/EHN), elle devient très rapide.

De l'ensemble de ces expériences, il ressort que le polissage est un prétraitement simple de mise en oeuvre et qui assure une bonne stabilité et une bonne reproductibilité de la mesure. Sa fréquence d'application dépend des potentiels mesurés : s'ils restent supérieurs à + 150 mV/EHN, le rythme d'un polissage par semaine peut être préconisé entrecoupé de 1 ou 2 nettoyages journaliers à l'eau sous pression pour débarrasser le platine des matières en suspension qui peuvent s'y fixer. Un balayage aller-retour de potentiel dans les boues paraît susceptible de débarrasser l'électrode des composés réducteurs adsorbés sans avoir de conséquences négatives sur le comportement de l'électrode. Ce type de prétraitement est plus facilement automatisable qu'un polissage mécanique.

Le pH influence le potentiel d'électrode de platine poli selon une relation du type $E_H = A - B \text{ pH}$. Le coefficient mesuré A, dans une eau bien épurée à saturation en oxygène dissous (850 mV/EHN) est relativement proche de E_0 caractérisant le couple $\text{Pt} \downarrow / \text{Pt} \text{ O} \downarrow$ (980 mV/EHN selon POURBAIX). Le facteur B est légèrement inférieur à la valeur théorique (54 mV au lieu de 59 mV/ pH à 23°C par exemple). La gamme usuelle de pH d'une boue activée faible charge s'étend de 6,9 à 7,6 et les variations de pH sur une installation donnée sont peu importantes.

Potentiel d'électrode et concentration d'oxygène dissous sont liés par une relation de type $E_H = C + D \log [\text{O}_2]$. Les valeurs du coefficient C et du facteur D sont très éloignées de celles correspondant à la simple réduction électrochimique de l'oxygène dissous ($\sim + 800$ mV/EHN si $[\text{O}_2]$ en mg.l^{-1} et 15 mV/décade).

Les valeurs maxima mesurées pour le coefficient C (potentiel correspondant à une concentration d'oxygène dissous de 1 mg.l^{-1}) sont d'environ + 400 mV/EHN pour une électrode polie dans des boues activées faible charge, C est évidemment très influencé par la présence de sulfures sur l'électrode. Le facteur D semble indépendant du prétraitement du platine et les valeurs mesurées sont comprises entre 50 et 200 mV/décade. Il pourrait refléter l'importance du "potentiel réducteur" du milieu (forte concentration de boues, forte charge, sous-aération, etc.).

Potentiel et logarithme du rapport des concentrations nitrite/ammonium et nitrate/nitrite sont souvent liés de manière indirecte du fait de la relation potentiel d'électrode/logarithme de la concentration

d'oxygène dissous. Néanmoins, le couple nitrite/ammonium a une influence importante sur le potentiel d'électrode de platine à des concentrations voisines de celles rencontrées dans des boues activées. En milieu saturé d'oxygène dissous, à pH 7 et à 23°C, ces deux variables peuvent être reliées par une relation du type $E_H = E + F \log [\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+]$, les valeurs mesurées du coefficient E et du facteur F, + 566 mV/EHN et 19,3 mV/décade sont très différentes des valeurs thermodynamiques correspondant à la réaction d'oxydation de l'ion ammonium en nitrites (+ 365 mV/EHN) et 9,5 mV/décade à 15°C.

Le couple nitrate-nitrite ne semble pas avoir d'effet important sur le potentiel pour des concentrations en nitrates supérieures à 1 mg.l⁻¹ (si $[\text{N-NO}_2^-] \sim 0,15 \text{ mg.l}^{-1}$).

Un potentiel stabilisé d'électrode de platine peut donc être influencé par différents éléments : pH (vraisemblablement par l'intermédiaire du système Pt ↓ /Pt O ↓, oxygène dissous (système O₂/OH⁻), système NO₂⁻/NH₄⁺; cette liste n'est évidemment pas exhaustive. Les valeurs expérimentales des coefficients liant le potentiel d'électrode à ces différents facteurs sont toujours significativement différents des valeurs thermodynamiques correspondantes.

Un potentiel stabilisé d'électrode de platine dans des boues activées aérées est donc probablement une tension mixte reflétant un état redox global de la culture bactérienne, donc de l'eau interstitielle intégrant les conditions de fonctionnement de l'installation sur une durée d'autant plus longue que la charge est faible.

Les applications des mesures de potentiel à l'épuration des eaux sont de deux ordres : diagnostic de fonctionnement des installations et régulation de la fourniture d'oxygène.

En ce qui concerne le premier type d'application, le suivi du potentiel d'échantillons de boues extraites du bassin d'aération s'avère lourd au regard de l'information actuellement fournie (niveau d'aération ou de charge). Néanmoins, cette technique qui est susceptible d'apporter des informations concernant les échanges énergétiques dans la boue pourrait, après standardisation, être mise en relation avec des mesures d'activité enzymatique (transfert d'électrons, hydrolyse).

Une mesure instantanée de potentiel stabilisé d'électrode de platine polie dans des boues activées aérées apporte une information qui a une simple valeur de test :

- si $E_H > + 500 \text{ mV/EHN}$, la station est très sous-chargée et probablement suraérée,
- si $E_H > + 400 \text{ mV/EHN}$, la nitrification est poussée,
- si $E_H < + 250 \text{ mV/EHN}$, la nitrification est probablement très limitée.

Ce test rapide peut être complété par d'autres mesures instantanées : pH, température, oxygène, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$.

L'enregistrement du potentiel en continu permet de suivre l'évolution de la charge apportée à l'installation en cours de journée : une pointe de charge se traduit par une chute de potentiel et une augmentation de l'amplitude des cycles de potentiel dans le cas de stations équipées d'aérateurs de surface à fonctionnement syncopé; une période de sous-charge (nuit) a des effets inverses. Les potentiels stabilisés moyens atteints en fin de phase d'aération permettent d'apprécier l'efficacité de la nitrification.

Enfin, couplé avec un enregistrement d'oxygène dissous, l'enregistrement de potentiel permet le tracé et l'interprétation de la droite $E_H = C + D \log [\text{O}_2]$, (le coefficient C étant lui aussi relié à l'efficacité de la nitrification et le facteur D au caractère réducteur du milieu).

La régulation de la fourniture d'oxygène par asservissement des aérateurs à des seuils de potentiel d'électrode de platine présente avantages et inconvénients par rapport à la régulation classique à l'oxygène.

Les avantages sont de trois types :

1/- l'allure semi-logarithmique de la relation potentiel-oxygène confère aux mesures de potentiel une grande sensibilité lorsque les concentrations d'oxygène dissous sont faibles,

2/- le caractère global et intégrateur de la mesure de potentiel stabilisé dans des boues aérées en faible charge permet de définir une base de réglage permettant d'atteindre une nitrification poussée des effluents domestiques (lorsque la puissance d'aération est suffisante). Le seuil de + 400 mV/EHN à atteindre en fin de période d'aération avec une électrode polie constitue cette base. Selon nos expériences (HEDUIT, 1987), celles de CHARPENTIER (1987, 1989) et celles de DESVIGNES (1988), un tel seuil conduit à une concentration d'azote ammoniacal dans l'eau épurée inférieure à 5 mg.l^{-1} ce qui permet d'atteindre le niveau d'épuration NK2 de la circulaire du 4 novembre 1980.

3/- le potentiel est un paramètre mesurable pendant les phases anoxiques ou anaérobies. Dans une zone d'anoxie séparée, une électrode redox peut éventuellement indiquer l'absence ($E_H < + 50 \text{ mV/EHN}$) ou la présence de nitrates (saut de potentiel).

Le principal inconvénient de la mesure de potentiel d'électrode de platine par rapport à la mesure d'oxygène réside dans le risque de contamination du métal par les sulfures ou d'autres composés si le

potentiel atteint des valeurs trop basses ($E_H < + 150 \text{ mV/EHN}$) durant les périodes d'arrêt des aérateurs. Ce seuil constitue donc la consigne de redémarrage des aérateurs et impose une limitation de la durée d'arrêt par cycle qui constitue une contrainte.

Ce risque de contamination du platine implique la mise en place d'une assistance programmée à l'asservissement fixant les temps mini et maxi de marche et d'arrêt des aérateurs par cycle en cas de dérive du signal.

Cet inconvénient pourrait éventuellement être évité en automatisant les traitements (mécaniques ou électrochimiques) de la surface du platine.

Ce travail prospectif a permis d'avancer vers les objectifs fixés :

a) La principale cause de la mauvaise reproductibilité des mesures d'une électrode à l'autre a été identifiée (contamination du platine par des composés réducteurs, vraisemblablement les sulfures). Un prétraitement du métal (polissage) assurant une bonne reproductibilité des mesures a été sélectionné. Ses conditions d'application ont été étudiées.

b) La nature des potentiels mesurés a été précisée; ce sont des potentiels mixtes dans lesquels peuvent intervenir plusieurs systèmes parmi lesquels très probablement $\text{Pt} \backslash \text{Pt O} \downarrow \text{O}_2/\text{OH}^-$, $\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+$.

c) L'application la plus immédiate de ces mesures à l'épuration des eaux concerne l'élimination biologique de l'azote : un schéma d'asservissement des aérateurs au potentiel d'électrode dans les boues activées a été proposé.

La poursuite de ce travail pourra être envisagée selon deux axes :

. le premier, plus fondamental, visera à poursuivre l'amélioration de la connaissance et de la fiabilité de la mesure de potentiel à courant nul en épuration biologique,

. le second, plus pratique, sera orienté vers l'application au terrain des enseignements tirés du travail présenté ici.

L'identification des systèmes redox ayant une influence directe sur le potentiel d'électrode devra être poursuivie; les seuils et les vitesses de contamination du platine par des composés réducteurs pourront être précisés. La caractérisation plus complète de la surface du métal avec identification des composés adsorbés par des méthodes physiques d'analyse devra être envisagée. L'étude et la mise au point d'un prétraitement électrochimique destiné à rendre à la surface du platine des caractéristiques

reproductibles pourront être poursuivies, la réadsorption de composés en milieu aéré ou en anoxie légère après de tels traitements ne semblant pas avoir rapidement de conséquences négatives sur la mesure de potentiel.

D'un point de vue pratique, il convient de mettre en oeuvre sur une station d'épuration à boues activées en vraie grandeur le schéma de régulation "redox" qui a été proposé de manière à achever sa mise au point en prenant en compte les contraintes du terrain : variations du taux des boues, répartition de la charge au cours de la journée, variation de la température des boues au cours des saisons, colmatage des capteurs, etc. L'optimisation de l'élimination de l'azote dans une station à boues activées faible charge à l'aide de mesures de potentiel pourra être associée à une séparation des dispositifs d'aération (insufflation d'air) et de brassage (agitateurs) dans le bassin d'aération.

Enfin, les mesures de potentiel d'électrodes de platine pourront être étendues à d'autres réacteurs biologiques du traitement des eaux (lagunes, unités de déphosphatation).

*

* *

X - BIBLIOGRAPHIE

- ANGERSTEIN-KOZLOWSKA H., CONWAY B.E. and SHARP B.A. (1973). The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. *J. Electroanal. chem.* **43**, 9-36.
- ARMAND D., CLAVILIER J. (1987). Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces. Part I. Application to Pt {100} in sulfuric acid medium. *J. Electroanal. Chem.* **225**, 205-214.
- BAAS-BECKING L.G.M., KAPLAN I.R., MOORE D. (1960). Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation reduction potential. *J. Geol.* **68**, 243-284.
- BAILEY L.D., BEAUCHAMP E.G. (1971). Nitrate reduction and redox potentials measured with permanently and temporarily placed platinum electrodes in saturated soils. *Can. J. Soil Sci.* **51**, 51-58.
- BARDS A.J., FAULKNER L.R., (1980). Electrochemical methods (fundamental and applications). *John Wiley and sons ed.*
- BARNES D., FITZGERALD P.A., Mc FARLAND R., SWAN H., SCHULZ T. (1985). Redox potential - basis measurement and application. *Effluent and Water Treatment Journal.* **25**, 232-236.
- BEJAOUI H. (1977). Application des mesures de potentiels d'oxydo-réduction à l'exploitation des stations d'épuration par boues activées. *Tech. Eau Assainissement*, **366 et 367**, 11-20, 19-33.
- BLANC F.C., MOLOF A.H. (1969). Electrode potentials and Electrolytic control in the anaerobic digestion process. *Proc. 24th industrial wastes conference.* Purdue Univ. La Fayette Indiana ed. 1040-1059.
- BÜHLER et GASTER (1980). Mesures redox : bases et problèmes. *INGOLD Technique Ed.* 23 p.
- BURBANK, N. (1982). ORP - A tool for process control ? *Appl. On-line Anal. Instrum. Process Control, Proc. Annu. Conf. Act. Sludge, Process Control, 1st, Meeting (Date 1981)* ; ed. : Arthur, R. M., Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mich. 65-79.

- BURROW M.G. (1977). The redox potential of activated sludge. *Wat. Pollut. control* **76**, 415-422.
- CHARPENTIER J., FLORENTZ M., DAVID G. (1987). Oxidation reduction potential (ORP) regulation : A way to optimise pollution removal and energy savings in the low activated sludge process. Conférence IAWPRC de Rio (Brésil) (1987). *Wat. Sci. Tech.*, **19**, Rio, 645-655.
- CHARPENTIER J. (1988). Adaptation des stations d'épuration du type boues activées faible charge à l'élimination des pollutions carbonées, azotées et phosphorées. Besoins en oxygène et régulation redox. *Thèse Université Rennes I*. 188 p.
- CHARPENTIER J., GODART H., MARTIN G., MOGNO Y. (1989). Oxidation reduction potential (ORP) regulation as a way to optimize aeration and C, N and P removal : experimental basin and various full-scale examples. Conférence IAWPRC de Brighton (G.B.) (1988). *Wat. Sci. Tech.* **21**. 1209-1223.
- CLARKE A.R. (1982). PhD Thesis Univ. of ASTON.
- CLAVILIER J., CHAUVINEAU J.P. (1979). Chemical characterization by AUGER electron spectroscopy and voltammetry of platinum electrode, surfaces prepared in the gas phase. *J. Electroanal Chem.* **100**, 461-472.
- CLAVILIER J., FAURE R., GUINET G., DURAND R. (1980). Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. *J. Electroanal Chem.* **107**, 205-209.
- CLAVILIER J., ARMAND D., WU B.L. (1982). Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with {100} and {111} orientations. *J. Electroanal. Chem.* **135**, 159-166.
- COQUERY, M. (1986). Limites et applications des mesures de potentiels d'équilibre dans les boues activées. *Mémoire de D.E.A. Techniques et Gestion de l'Environnement*. Université Paris Val de Marne - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - CEMAGREF - 63 p.

- DAVID R. (1986). Dominating redox systems in lakes and rivers; thermodynamic interpretation of in situ measurements with a platinum electrode. *Radiat. Environ. Biophys.* **25**, 219-229.
- DESIGNES C. (1988). Maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification. Influence de la température. *Mémoire de D.E.A. Techniques et Gestion de l'Environnement.* Université Paris Val de Marne - Agence Financière de Bassin Seine-Normandie - CEMAGREF - 40 p.
- DICKINSON D. (1969). Redox measurement of treatability by the activated sludge process. *Wat. Res.* **3**, 955-961.
- DIRASIAN H.A. MOLOF A.H., BORCHARDT J.A. (1963). Electrode potentials developed during sludge digestion. *Journal W.P.C.F.* **35**, 424-439.
- DIRASIAN H.A. (1968). Electrode potentials. Significance in bio-logical systems. 1 - fundamentals of measurements. 2 - Experiences in wastetreatment. *Water and Sewage Works.* **114**, 420-424 et **115**, 453-456.
- ECKENFELDER W.W., HOOD J.W. (1951). The application of oxidation reduction potential to biological waste treatment process control. *6th Industrial waste Conf. Purdue.* Univ. La Fayette Indiana Ed. p. 221.
- EVANS M.R., SMITH M.P.W., DEANS E.A., SVOBODA I.F., THACKER F.E. (1986). Nitrogen and aerobic treatment of slurry. *Agricultural Wastes*, **15**, 205-213.
- FREVERT T. (1984). Can the redox conditions in natural waters be predicted by a single parameter ? *Schweiz Z. Hydrol.* **46**, 269-290.
- FUJII M. (1983). Redox potential in control of activated sludge treatment of sewage of apartment development areas.* *Mizu Shori Gijutsu*, **24**, 685-95. (en japonais).
* D'après Chem. abstrac.
- FUJII M., HATTA M. et coll. (1982). Effect of the redox potential control of activated sludge treatment of coke plant effluent.* *Gesuido Kyokaishi*, **19**, 53-61 (en japonais).

- FUJIMOTO E., SATO N. et coll. (1981). Theoretical and experimental estimations of conditions of activated sludge using dynamic ORP (oxidation reduction potential) reactions under compulsive change in pH.* *Nippon Kagaku Kaishi*, 4, 605-9 (en japonais).
- GOLDSMITH S., COLE J.A., FORSTER C.F. (1984). Changes in the redox potential and malate dehydrogenase activity of activated sludge. *Environ. Technol. Lett.*, 5, 219-226.
- HEDUIT A., RACAULT Y., (1983). Essais d'aérateurs. Enseignements tirés de 500 essais en eau claire effectués dans 200 stations d'épuration différentes. 2 part : I. Méthodologie; II. Résultats. *Water Res.* 17 (1) 97-103 et (3) 289-297.
- HEDUIT A., (1985). Mesure de potentiels d'équilibre dans les boues activées. *Mémoire de D.E.A. Sciences et Techniques de l'Environnement*. Université de Paris Val de Marne - CEMAGREF 25 p.
- HEDUIT A., COQUERY M., THEVENOT D.R., (1987). Potentiel d'oxydo-réduction en épuration biologique - méthode de mesure et applications. *T.S.M.* 5, 219-226.
- HEDUIT A., LECLERC L.A., SINTES L., THEVENOT D.R., (1988). Perspectives de maîtrise des processus de nitrification et de dénitrification dans les boues activées à l'aide du potentiel d'oxydo-réduction. Conférence IAWPRC/AIDE sur l'azote de Bruxelles (1987). *Wat. Supply* 6 275-285.
- HEDUIT A., THEVENOT D.R. (1989). Relation between redox potential and oxygen levels in activated sludge reactors. Conférence IAWPRC de Brighton (G.B.) (1988) *Wat Sci. Tech.* 21, 947-956.
- HITACHI, Ltd. (1983). Process control in biological denitrification of wastewater.* *Patent Jpn. Kokaia Tokkyo Koho JP 58/196891 A2 (83/196891)*, 16 Nov. 1983, 5 pp.
- HOARE J.P. (1962). Rest Potentials in the platinum oxygen-acid system. *Journal Electrochem. Soc.*, 9, 858-865.
- HOARE J.P. (1968). The electrochemistry of oxygen. *John Wiley and sons ed.*

- HOMA A.S., YEAGER E., CAHAN B.D. (1983). Lead-AES thin layer electrochemical studies of hydrogen adsorption on platinum single crystals. *J. Electroanal. Chem.*, 150, 181-192.
- HOSTETTLER J.D. (1984). Electrode reactions, aqueous electrons, and redox potentials in natural waters. *American Journal of Science*, 284, 734-759.
- KANKYO ENGINEERING CO, Ltd. (1983). Activated sludge process control by redox potential*. *Patent Jpn. Kokai Tokkyo JP 58/202094 A2 (83/202094)*, 25 Nov. 1983, 6 pp.
- KAYSER R. (1979). Measurements of Oxygen Transfer in Clean Water and under Process Conditions. *Prog. Wat. Tech.* 11 23-36.
- KOCH F.A., OLDHAM W.K. (1985). ORP : a tool for monitoring control and optimization of biological nutrient removal systems. Conf. IAWPRC sur le Phosphore, PARIS (1984). *Wat. Sci. Tech.*, 17, 259-281.
- KOKHOLM G. (1981). Redox measurements - their theory and technique. 3rd edition Radiometer Press Ed. Copenhagen, Denmark. 27 p.
- MEIDENSHA ELECTRIC MFG. Co, Ltd. (1980). Automatic control of wastewater treatment*. *Patent Jpn. Tokkyo Koho JP 55/23678 (80/23678)*, 24 Jun. 1980, 7 pp.
- MILAZZO, G. (1969). Electrochimie. DUNOD Ed, Paris, 426 pp.
- MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, Ltd. (1984). Wastewater treatment*. *Patent Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59/90695 A2 (84/90695)*, 25 May 1984, 4 pp (en japonais).
- MOSEY F. (1985). Redox potential in wastewater treatment. *The Chemical Engineer*, 21-24.
- NAJDEKER E., BISHOP E. (1973). The formation and behaviour of platinum sulfide on platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 41, 79-87.
- NIPPON STEEL CORP. (1981). Activated sludge process control*. *Patent Brevet Jpn. Tokkyo Koho JP 56/27096 (81/27096)*, 23 Jun 1981, 6 pp (en japonais).
- NUSSBERGER F.E. (1953). Application of oxidation reduction potentials to the control of sewage treatment processes. *Sew. Ind. Wastes*, 25, 1003-1014.

- OKEY R.W., COHEN E.L., MONTEITH L.E., CHAPMAN D.D., PROCTOR C.M.,
WEDEMEYER C.A. (1946). Growth and oxidation kinetics in mixed microbial systems as a function of oxidation reduction potential. *Development in industrial microbiology* 4.
- PONSELLE, L. (1982). Contrôle des mesures redox. Contrôle des mesures de rH avec la quinhydrone. Indices pH, EH, rH, 5 p. *Documentation technique*, Versailles.
- POURBAIX M. (1963). Atlas thermodynamique à 25°C. Gauthiers Villars Ed., Paris.
- PROTOPOPOFF E, MARCUS P., OUDAR J. (1984). Influence du soufre chimisorbé sur l'adsorption de l'hydrogène sur la face {110} du platine en milieu acide. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 298, (Série II, N° 5) 169-171..
- ROHLICH G.A., (1944). Oxidation reduction potential measurements in activated sludge and activated sewage mixtures. *Sewage Works J.*, 16, p. 540.
- ROSS Jr P.N. (1981). Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions. *Surface Science*, 102, 463-485.
- SHAPIRO J., LEVIN G.V., HUMBERTO Z.G. (1967). Anoxically induced release of phosphate in wastewater treatment. *Journal W.P.C.F.*, 39, 1810-1818.
- SPIRO M. (1964). Standard exchange current densities of redox systems at platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 9, 1531-1537.
- STUMM W. (1966). Redox potential as an environmental parameter; conceptual significance and operational limitation. *Adv. in wat. pol. res.* 1, 283-308.
- STUMM W. (1984). Interpretation and measurements of redox intensity in natural waters. A comment to T. Frevert's paper "can the redox conditions in natural waters be predicted by a single parameter?" *Schweiz Z Hydrol.*, 46, 291-296.
- TANAKA, K., YASUE, K. et coll. (1982). Automatic control of biological denitrification process by use of redox potential*. *Mizu Shori Gijutsu*, 23, 689-95.
- VERSHININ A.V., ROZANOV A.G. (1983). The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. *Mar. Chem.*, 14, 1-15.

- WAGNER F.T., ROSS Ph. N, Jr (1983). Leed analysis of electrode surfaces : Structural effects of potentiodynamic cycling on Pt single crystals. *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 141-164.
- WHITFIELD M. (1972). The electrochemical characteristics of natural redox cells. *Limn. Oceanogr.*, **17**, 383-393.
- WHITFIELD M. (1974). Thermodynamic limitations on the use of platinum electrode in Eh measurements. *Limn. Oceanogr.*, **19**, 857-865.
- YAMAMOTO K., KOLB D.M., KOTZ R., LEHMPFUHL G. (1979). Hydrogen adsorption and oxide formation on platinum single surface electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 233-239.

*

* *

XI - ANNEXES

ANNEXE 1 : Techniques de détermination de la densité de courant d'échange à l'équilibre.

ANNEXE 2 : Note de calcul des pilotes.

ANNEXE 3 : Caractéristiques de fonctionnement des pilotes alimentés au lait écrémé.

ANNEXE 4 : Caractéristiques de fonctionnement des pilotes alimentés au Viadox.

ANNEXE 5 : Caractéristiques de fonctionnement des pilotes alimentés à l'eau d'égout (PARIS)
complémentée avec du Viadox.

ANNEXE 6 : Calcul des rendements de nitrification et de dénitrification.

ANNEXE 7 : Caractéristiques de fonctionnement du 3ème pilote alimenté au Viadox.

ANNEXE 1

TECHNIQUES DE DETERMINATION DE LA DENSITE DE COURANT D'ECHANGE A L'EQUILIBRE (J_0)

Dans le cas de systèmes réversibles ou mixtes, la cinétique électrochimique de transfert pur en régime stationnaire indique que la densité de courant et la surtension sont liées par la relation :

$$J = J_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (1)$$

avec

J : densité de courant ($A \cdot cm^{-2}$)

J_0 : densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ($A \cdot cm^{-2}$)

α : coefficient de transfert anodique

η : surtension (différence entre la tension imposée et la tension d'équilibre) (V)

1/- Pour des surtensions très faibles, un développement limité au voisinage des surtensions nulles de l'expression (1) conduit à l'équation :

$$J = \frac{J_0 n F}{RT} \cdot \eta \quad (2)$$

La pente de la droite $J = f(\eta)$ est proportionnelle à J_0 .

2/- Lorsque l'électrode est sous courant (surtensions élevées), un des termes de la relation initiale peut être négligé devant l'autre, soit :

$$J = J_0 \left[\frac{\exp \alpha n F \eta}{RT} \right] \quad (3) \quad \text{qui peut s'écrire}$$

$$\log J = \frac{\alpha n F}{RT} \eta + \log J_0 \quad (4) \quad \text{LOI DE TAFEL}$$

L'extrapolation de la droite $\log J = f(\eta)$ à la surtension nulle permet d'atteindre J_0 (cf fig. II.5).



ANNEXE 2

NOTE DE CALCUL DES PILOTES

Hypothèses nominales

Cv	: 0,42 g DBO.l ⁻¹ . j ⁻¹
Cm	: 0,105 g DBO . g MVS ⁻¹ . j ⁻¹
MES des boues	: 5 g . l ⁻¹ (80 % MVS)
Rendement DBO	: 95 %
Rapport DBO/N	: 5,8 (Ratio du Viadox)
Proportion de l'azote à oxyder	: 70 %
Récupération de 50 % de l'oxygène des nitrates	
Temps de séjour de l'eau en aération (TS)	: 24 heures
Volume du bassin d'aération	: 20 l

Charge organique

Charge journalière à introduire :

$$C_m = 0,105 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$$

$$\text{MVS} = 5 \text{ g} \times 0,8 \times 20 = 80 \text{ g}$$

$$\text{--> DBO} = 8,4 \text{ g/jour}$$

$$\text{--> N} = 1,45 \text{ g/jour (DBO/N} = 5,8)$$

Charge hydraulique

Volume d'eau à introduire par jour = Volume du bassin d'aération

(TS = 24 h)

$$\text{---> } V = 20 \text{ l/jour}$$

Oxygène

Les besoins en oxygène s'expriment par l'équation :

$$\frac{dm}{dt} = a' \frac{dLe}{dt} + S_v \frac{db'}{dt} + c' \frac{dNe}{dt}$$

avec :

$\frac{dm}{dt}$

---- : masse d'oxygène consommée par unité de temps

$\frac{dm}{dt}$

a' : rapport O_2 consommé/DBO éliminée = 0,65 en aération prolongée (A.P)

dLe

----- : masse de DBO éliminée par unité de temps
dt

S_v : masse de matières volatiles en suspension dans le bassin d'aération

db'

----- : rapport O_2 consommé pour la respiration endogène/masse de MVS
dt par unité de temps ($0,07 \text{ kg } O_2 \cdot \text{kg MVS}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$ en A.P.)

c' : rapport O_2 consommé/N oxydé

dNe

----- : masse d'azote éliminée par unité de temps
dt

Besoins journaliers en oxygène :

Besoins en O_2 pour l'élimination de la DBO ($a' \frac{dLe}{dt}$)

- . DBO éliminée : $8,4 \times 0,95 = 7,98 \text{ g/j}$
- . Besoins en O_2 : $0,65 \times 7,98 = 5,19 \text{ g/j}$
- . Besoins en O_2 ramenés à l'heure : $5,19/24 = 0,22 \text{ g } O_2/\text{heure}$

Besoins en O_2 pour la respiration des boues ($S_v db'$)
dt

- . Masse de matières volatiles en suspension dans le bassin : $5 \times 0,8 \times 20 = 80 \text{ g}$
- . Besoins en O_2 pour respiration endogène : $0,07 \times 80 = 5,6 \text{ g/j} = 0,23 \text{ g } O_2/\text{h}$

Besoins en O_2 pour le traitement de l'azote ($C'dNe$)
dt

- . Quantité d'azote à traiter : $1,45 \times 0,7 = 1,02 \text{ g/j}$
- . Besoins en O_2 : $1,02 \times 4,33 = 4,42 \text{ g/j}$
- . Besoins en O_2 ramenés à l'heure : $4,42 : 24 = 0,18 \text{ g } O_2/\text{heure}$
- . Apport horaire à prévoir en boues : $0,22 + 0,23 + 0,18 = 0,63 \text{ g } O_2/\text{h}$
- . Total des besoins en oxygène pour 24 heures : $0,63 \times 24 = 15 \text{ g/jour}$

Remarque : En prenant l'hypothèse de la récupération de 50 % du pouvoir oxydant des nitrates formés, la réduction d'un g de $N-NO_3^-$ fournissant $2,85 \text{ g d}'O_2$, l'apport horaire à prévoir en boues tombe à $0,57 \text{ g/heure}$ soit un besoin journalier de $13,7 \text{ g } O_2$.

ANNEXE 3

CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES

ALIMENTES AU LAIT ECREME

(Coquery, décembre 1985 - mai 1986)

1/ Alimentation

- Charge organique apportée par du lait écrémé ($DBO = 50 \text{ g.l}^{-1}$ et $NK_j = 5,2 \text{ g.l}^{-1}$) distribué à l'aide d'une pompe péristaltique à très faible débit.

. Apports journaliers : Pilote 1 : 29 ml.j^{-1}

Pilote 2 : 124 ml.j^{-1}

. Débit de la pompe : Pilote 1 : $0,20 \text{ ml.min}^{-1}$

Pilote 2 : $0,86 \text{ ml.min}^{-1}$

On réalise un pompage de 3 min toutes les 30 min.

- Charge hydraulique assurée par une alimentation séparée en eau claire, par pompage dans un bac à niveau constant (système à flotteur), ceci pour les deux pilotes.

. Apport journalier : 20 l.j^{-1}

. Débit de la pompe : 70 ml.min^{-1}

On réalise un pompage de 6 min toutes les 30 mn (ce qui correspond à 420 ml d'eau chaque demi-heure).

2/- Aération

. Rythme d'aération : le cycle d'aération est composé d'une heure d'aération pour deux heures d'arrêt.

. Débit d'air : 190 l.h^{-1}

3/- Agitation

Rythme d'agitation : il est couplé à celui de l'aération (en marche une heure toutes les deux heures), plus 6 min toutes les 30 min durant les périodes d'arrêt de l'aération).

4/- Régulation de température

La température des boues est maintenue à environ 15° C par régulation de la température ambiante de la pièce.

5/- Caractéristiques analytiques moyennes

5.1. Concentration des boues

Pilote 1 : 3,5 g.l⁻¹ 75 % MVS

Pilote 2 : 4,5 g.l⁻¹ 85 % MVS

5.2. Charges massiques et volumiques

Pilote 1 : $C_m = 0,027 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ $C_v = 0,072 \text{ g DBO} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

Pilote 2 : $C_m = 0,081 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ $C_v = 0,31 \text{ g DBO} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

5.3. pH des boues

Pilote 1 : 7,5 à 7,9

Pilote 2 : 7,2 à 7,6

5.4. Concentrations d'oxygène dissous maximales (fin de phases d'aération)

Pilote 1 : 8,8 mg.l⁻¹

Pilote 2 : 5,3 mg.l⁻¹

5.5. Potentiels "hauts", potentiels "bas" et amplitudes de variation du potentiel (tableau A/3/1)

Résultats Pilote	Electrode polie			Electrode non polie		
	E_H "haut" (mV EHN)	E_H "bas" (mV EHN)	ΔE_H (mV)	E_H "haut" (mV EHN)	E_H "bas" (mV EHN)	ΔE_H (mV)
Pilote 1	540	520	20	440	420	20
Pilote 2	470	165	305	370	- 20	390

Tableau A/3.1

5.6. Qualité de l'eau épurée (tableau A/3/2/)

Paramètres analytiques (mg/l)	PILOTE 1	PILOTE 2
	moyenne	moyenne
DCO	15,6	25
NK_J	1,24	2,84
NH_4^+	0,72	1,47
NO_3^-	8,63	0,22
NO_2^-	0,08	0,07
PO_4^{3-}	1,25	1,98

Tableau A/3.2

5.7. Rendements d'épuration(tableau A/3.3)

Paramètres	PILOTE 1	PILOTE 2
DCO	89 %	96 %
NK_J	83 %	91 %
N global	0	90 %

Tableau A/3.3



ANNEXE 4

CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES

ALIMENTES AU VIANDOX

(Desvignes, 1988)

1/- Alimentation

- Charge organique apportée par du VIANDOX ($DBO = 150 \text{ g.l}^{-1}$ et $NK_j = 26 \text{ g.l}^{-1}$) distribué à l'aide d'une pompe péristaltique à très faible débit.

. Apports journaliers : Pilote 1 : 50 ml

Pilote 2 : 50 ml

. Débit de la pompe : Pilote 1 : $0,52 \text{ ml.min}^{-1}$

Pilote 2 : $0,52 \text{ ml.min}^{-1}$

On réalise un pompage de 2 min toutes les 30 min.

- Charge hydraulique assurée par une alimentation séparée en eau claire, par pompage dans un bac à niveau constant (système à flotteur), ceci pour les deux pilotes.

. Apport journalier : 20 l

. Débit de la pompe : 70 ml.min^{-1}

On réalise un pompage de 6 min toutes les 30 mn (ce qui correspond à 420 ml d'eau chaque demi-heure).

2/- Aération

. Rythme d'aération : le cycle d'aération est composé d'une demi-heure d'aération pour une demi-heure d'arrêt.

. Débit d'air : 230 l.h^{-1}

3/- Agitation

Rythme d'agitation : il est couplé à celui de l'aération (en marche une heure toutes les deux heures), plus 3 min toutes les 30 min durant les périodes d'arrêt de l'aération. (alimentation)

4/- Régulation de température

La température des boues est réglée selon le cas entre 7,7°C et 26°C à l'aide d'un chauffeurr électrique blindé, d'une enceinte frigorifique, ou d'un cryoplongeur.

5/- Caractéristiques analytiques moyennes

5.1. Concentration des boues

4,5 à 7 g.l⁻¹ (80 à 85 % MVS)

5.2. Charges massiques et volumiques

$C_m = 0,096 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ $C_v = 0,47 \text{ g DBO} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

5.3. pH des boues

7,5 à 7,7

5.4. Température des boues et nombre de jours d'expérience (tableau A/4.1)

Réglage	1	2	3	4	5	6
Température (°C)	19,2	26,2	19,7	12,9	12,9	7,7
Nbre de jours d'expérience	17	32	9	17	32	27

Tableau A/4.1

5.5. Concentrations maximales d'oxygène dissous (fin des phases d'aération) tableau A/4.2

Réglage	1	2	3	4	5	6
Température (°C)	19,2	26,2	19,7	12,9	12,9	7,7
[O ₂] max (mg.l ⁻¹)	1,8	0,1	2,5	5,4	5,5	7,2

Tableau A/4.2

5.6 Potentiels "hauts", potentiels "bas" et amplitudes de variation du potentiel (tableau A/4.3)

Résultats Température des boues (°C)	Electrode polie			Electrode non polie		
	E _H "haut" (mV EHN)	E _H "bas" (mV EHN)	Δ E _H (mV)	E _H "haut" (mV EHN)	E _H "bas" (mV EHN)	Δ E _H (mV)
19,2	406	163	243	239	13	226
26,2	343	95	248	191	- 63	254
19,7	432	290	142	252	157	95
12,9	474	375	99	313	209	104
12,9	436	325	111	270	183	87
7,7	374	332	42	262	223	39

Tableau A/4.3

5.7. Qualité de l'eau épurée (tableau A/4.4)

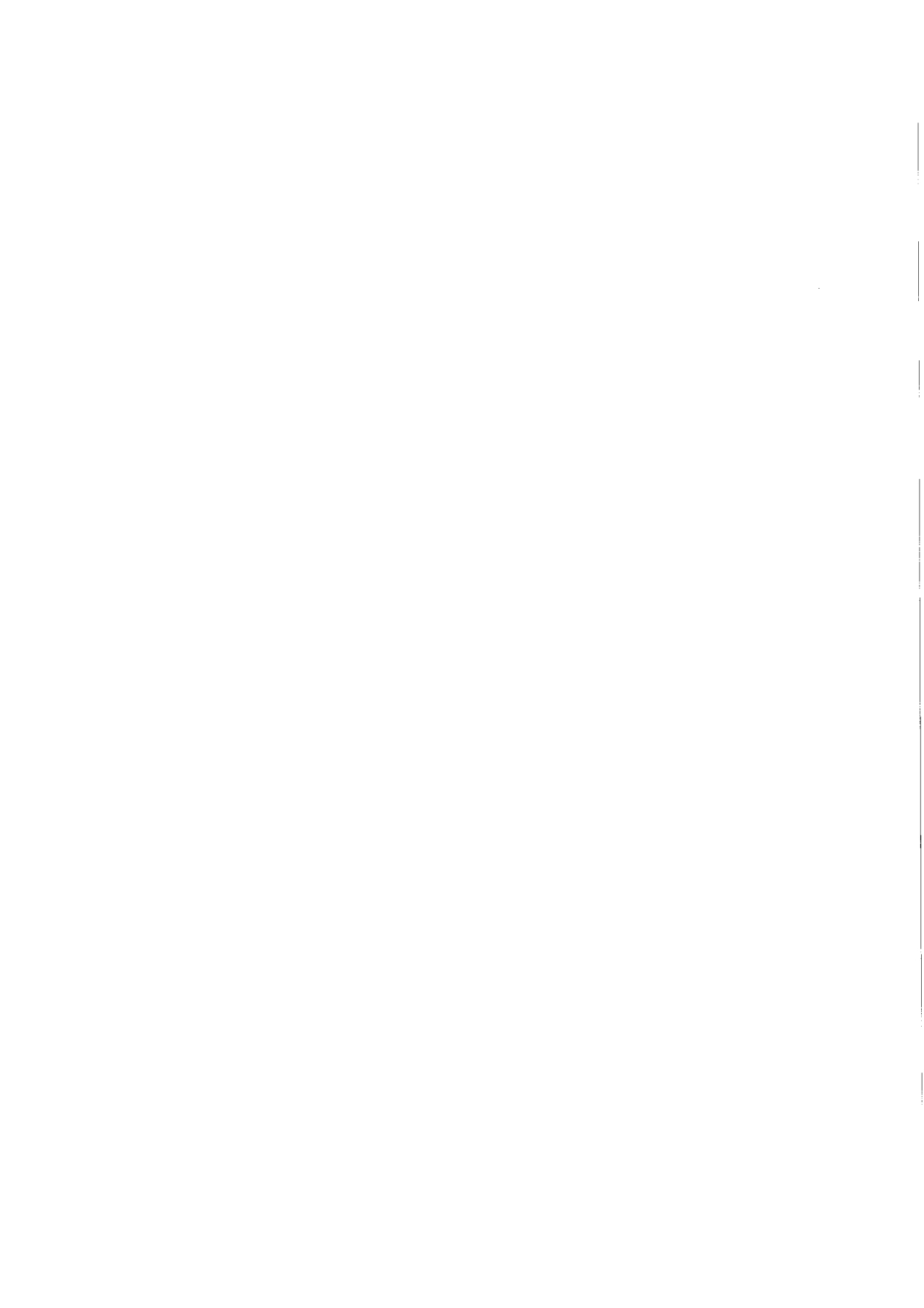
Température (°C) Paramètres (mg/L)	19,2	26,2	20,7	12,9	12,9	7,7
DCO	80	87	85	75	90	85
NK _J	5,0	12,1	6,3	5,1	6,8	16,8
NH ₄ ⁺	1,1	6,8	0,47	0,6	0,9	11,1
NO ₂ ⁻	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3
NO ₃ ⁻	0,1	0,5	0,1	3,1	5,8	0,7
N org.	3,8	5,3	5,8	4,5	5,8	5,7
PO ₄ ³⁻	-	1,1	0,2	-	1,2	0,2

Tableau A/4.4

5.8. Rendements d'épuration (tableau A/4.5)

Température (°C) Rendements (%)	19,2	26,2	20,7	12,9	12,9	7,7
DCO	89	88	88	89,5	87	88
NK _J	92	81	90	92	89	74
N global	92	80,9	90	87	80	72

Tableau A/4.5



ANNEXE 5

CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES

ALIMENTES A L'EAU D'EGOUT (PARIS) COMPLEMENTEE

AVEC DU VIANDOX

(Hédit et coll., 1988)

Le temps d'expérience a été divisé en 6 périodes dont les durées respectives sont de 21, 10, 14, 17, 8 et 10 jours. Chaque période correspond au maintien d'un réglage donné d'alimentation et d'aération sur chacun des pilotes tel que le potentiel "haut" (atteint à la fin des cycles d'aération) soit proche d'une valeur de consigne donnée comprise entre + 300 et + 500 mV/EHN selon le cas.

1/- Alimentation

Les volumes journaliers d'eau traitée et les charges correspondant aux 6 périodes expérimentales pour les deux pilotes sont donnés au tableau A/5.1. On réalise un pompage de 3 min toutes les 30 min.

2/- Aération

Rythme d'aération :

Pilote 1 : cycle d'aération de 3 heures (1 h d'aération pour 2 h d'arrêt)

Pilote 2 : cycle d'aération de 1 heure (20 min d'aération pour 40 min d'arrêt)

Débits d'air (cf tableau A/5.1)

3/- Agitation

Le rythme d'agitation est couplé à celui de l'aération, plus 3 min toutes les 30 min durant les périodes d'arrêt de l'aération (alimentation).

4/- Régulation de température

La température est maintenue à 15°C (chauffeur électrique + thermomètre à contact et relais).

5/- Caractéristiques analytiques

5.1. Concentration des boues

4,8 à 5,2 g.l⁻¹ (80 % MVS)

5.2. Charges massiques et volumiques moyennes

$$C_m = 0,07 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1} \quad C_v = 0,28 \text{ g DBO} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$C_m = 0,022 \text{ g N} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

5.3. pH des boues

7,3 à 7,6

5.4. Concentrations maximales d'oxygène dissous (cf tableau A/5.1)

5.5. Moyennes de potentiels "hauts", des potentiels "bas" et des amplitudes de variation de potentiel (cf tableau A/5.1)

5.6. Qualité de l'eau épurée (cf tableau A/5.1)

5.7. Rendements de nitrification et de dénitrification (cf tableau A/5.1 et annexe 6).

Périodes	Pilote 1						Pilote 2					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Débits d'air moyens (l/h)	150	160	160	190	170	110	140	160	150	170	150	100
(O ₂) max. dissous (mg/l)	4	3	4	5	4	2	0,5	0,3	0,8	1,5	0,1	0,1
Volume journalier d'eau traitée (l)	26,6	27,2	27,6	26,9	29,3	27,7	27,9	28,8	29,2	27	26,4	27,9
DCO eau brute (mg/l)	70	580	460	510	590	480	470	580	460	510	590	480
NK ₂ O eau brute (mg/l)	60	80	62	65	65	63	60	80	63	65	65	63
Charge en DCO (g/jour)	12,5	15,8	12,7	13,7	17,5	13,3	13,3	16,7	13,5	13,0	15,6	12,4
Charge en azote (g/jour)	1,6	2,18	1,74	1,75	1,90	1,7	1,67	2,30	1,84	1,75	1,71	1,76
Potentiel "haut" (mV/EHM)	485	435	455	445	420	320	365	350	385	405	335	295
Potentiel "bas" (mV/EHM)	230	225	215	205	140	40	245	250	225	225	160	70
Débit d'air/DCO (l/g)	96	81	100	111	76	66	86	77	6	2	97	60
DCO eau épurée (mg/l)	69	68	50	55	57	17	65	75	53	47	68	27
NK ₂ O eau épurée (mg/l)	4	12	4	4	2	25	5	20	8	5	12	34
N-NH ₄ ⁺ eau épurée (mg/l)	2	7	2	2	4	22	7	15	5	2	12	29
N org eau épurée (mg/l)	2	5	2	2	3	3	2	5	2	3	4	5
N-NO ₃ ⁻ eau épurée (mg/l)	20	20	30	23	4	0,5	10	7	14	8	2	1
Quantité d'azote assimilé (g/jour) (estimation)	0,25	0,32	0,25	0,27	0,35	0,27	0,26	0,33	0,27	0,28	0,31	0,27
Flux d'azote nitrifié (g/j)	1,24	1,54	1,38	1,37	1,35	0,78	1,16	1,39	1,34	1,34	0,95	0,54
Vitesse nitrif. (mg/g MVS.h)	1,85	2,25	2,05	2,0	2,0	-	-	2,05	2,0	2,0	-	-
Flux d'azote nitrifiable (g/j)	1,3	1,72	1,43	1,43	1,47	1,4	1,35	1,82	1,49	1,39	1,29	1,35
Rn (%)	96	89	96	96	92	56	86	74	90	96	73	40
Flux d'azote dénitrifié (g/j)	0,71	1	0,55	0,75	1,23	0,77	0,88	1,19	0,93	1,12	0,9	0,51
Rd (%)	57	65	40	55	91	99	76	86	70	84	95	95
Vitesse dénitrif. (mg/g MVS.h)	0,5	0,75	0,40	0,55	0,9	0,55	0,65	0,9	0,7	0,8	0,65	0,35

Tableau A/5.1

SYNTHÈSE DES CONDITIONS OPERATOIRES ET DES PERFORMANCES DES DEUX PILOTES AU COURS DE LEURS SIX MODES DE REGLAGE RESPECTIFS

(Hédouit, 1988)

ANNEXE 6

CALCUL DES RENDEMENTS DE NITRIFICATION

ET DE DENITRIFICATION (cf annexe 5)

Évaluation de l'élimination biologique de l'azote

L'élimination biologique de l'azote s'opère selon trois mécanismes, l'assimilation, la nitrification et de la dénitrification, que nous allons examiner successivement.

Assimilation

La quantité d'azote éliminée est estimée sur la base d'un ratio DCO/DBO = 2,5 et d'une assimilation de l'azote de l'ordre de 5 % de la DBO apportée. Ceci correspond aussi à une production de matières volatiles en suspension (MVS) d'une teneur en azote représentant environ 10 % de leur poids, de l'ordre de 0,5 à 0,6 gramme par gramme de DBO éliminé.

Nitrification

Nous avons évalué, pour chaque période de réajage des pilotes, le flux d'azote nitrifié par la relation

$$\frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} = \frac{d \text{ NKj (eau brute)}}{dt} - \frac{dN \text{ (assimilé)}}{dt} - \frac{dNKj \text{ (eau épurée)}}{dt}$$

dans laquelle :

- N (nitrifié) = quantité d'azote nitrifié (g)
- NKj (eau brute) = quantité d'azote apporté par l'eau brute (g)
- N (assimilé) = quantité d'azote assimilé (g)
- NKj (eau traitée) = quantité d'azote Kjeldahl rejeté avec l'eau épurée (g)
- t = temps (j)

Cette expression ne prend en compte ni l'azote des matières volatiles en suspension (MVS) non biodégradables de l'eau brute, ni l'azote des MVS contenues dans l'eau épurée dont les effets opposés se compensent approximativement.

Un flux d'azote nitrifiable peut être évalué selon la relation :

$$\frac{dN \text{ (nitrifiable)}}{dt} = \frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} + \frac{d(N-NH_4^+)}{dt}$$

dans laquelle :

- $N-NH_4^+$ (eau traitée) = quantité d'azote ammoniacal rejetée avec l'eau traitée (g).

Le rendement de nitrification (Rn) s'écrit :

$$Rn (\%) = 100 \times \frac{N \text{ nitrifié}}{N \text{ nitrifiable}}$$

Dénitrification

Nous avons évalué pour chaque période le flux d'azote dénitrifié par la relation :

$$\frac{dN \text{ (dénitrifié)}}{dt} = \frac{dN \text{ (nitrifié)}}{dt} - \frac{d(N-NO_3^- \text{ eau épurée})}{dt}$$

dans laquelle :

- N (dénitrifié) = quantité d'azote dénitrifié (g)
- N (nitrifié) = quantité d'azote nitrifié (g)
- $N-NO_3^-$ (eau épurée) = quantité d'azote nitrique rejeté avec l'eau traitée (g)
- t = temps (j).

Le rendement de dénitrification s'écrit :

$$Rd (\%) = 100 \times \frac{N \text{ dénitrifié}}{N \text{ nitrifié}}$$



ANNEXE 7

CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DU TROISIEME

PILOTE ALIMENTE AU VIANDOX

(Hédut, 1985)

1/ Alimentation

- Charge organique apportée par du VIANDOX ($DBO = 150 \text{ g.l}^{-1}$ et $NK_j = 26 \text{ g.l}^{-1}$) distribué à l'aide d'une pompe péristaltique à très faible débit.

- . Apport journalier : 56 ml
- . Débit de la pompe : $0,47 \text{ ml.min}^{-1}$

On réalise un pompage de 2 min 30 s toutes les 30 min.

- Charge hydraulique assurée par une alimentation séparée en eau claire, par pompage dans un bac à niveau constant (système à flotteur), ceci pour les deux pilotes.

- . Apport journalier : 20 l
- . Débit de la pompe : 70 ml.min^{-1}

On réalise un pompage de 6 min toutes les 30 mn (ce qui correspond à 420 ml d'eau chaque demi-heure).

2/- Aération

L'aération fonctionne le tiers du temps. Le rythme d'aération a été programmé selon le tableau A/7.1

PROGRAMMATION PHASE (durée de l'expérience) j	MARCHE	ARRET
1 (8 j)	20 min	40 min
2 (15 j)	5 min	10 min
3 (18 j)	1 h	2 h
4 (10 j)	2 h	4 h
5 (14 j)	20 min	40 min retour au réglage initial

Tableau A/7.1

3/- Agitation

Le rythme d'agitation est couplé à celui de l'aération, plus 2 min 30 s toutes les 30 min durant les périodes d'arrêt de l'aération (alimentation).

4/- Régulation de température

La température des boues a été maintenue à 18°C (chauffeur électrique + thermomètre à contact + relais).

5/- Caractéristiques analytiques moyennes

5.1. Concentration des boues

Maintenue entre 4,8 et 5,2 g.l⁻¹ (85 % MVS)

5.2. Charges massiques et volumiques moyennes

$C_m = 0,1 \text{ g DBO} \cdot \text{g MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ $C_v = 0,42 \text{ g DBO} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

5.3. pH des boues

Compris entre 7,4 et 7,6

5.4. Concentrations maximales d'oxygène dissous (tableau A/7.2)

Réglage	1	2	3	4	5
O ₂ max (mg . l ⁻¹)	1,8	1,8	2	3,5	4

Tableau A/7.2

5.5. Potentiels "hauts", potentiels "bas" et amplitudes de variation de potentiel selon les réglages

- électrode polie (tableau A/7.3)

Résultats Réglage	E _H "haut" (mV/EHN)	E _H "bas" (mV/EHN)	ΔE _H (mV)
1	430	140	290
2	430	265	165
3	430	50	380
4	450	40	410
5	430	150	280

Tableau A/7.3

5.6. Qualité de l'eau épurée (tableau A/7.4)

Réglage	1	2	3	4	5
Paramètres mg/l					
DCO	90	80	75	100	90
NK _J	6	6	6	9	7
N-NH ₄ ⁺	1	1	1,5	2	1
N-NO ₃ ⁻	0,2	0,2	0,5	1	0,5
N org.	5	5	4,5	7	6

Tableau A/7.4

5.7 Rendements d'épuration (tableau A/7.5)

Réglage	1	2	3	4	5
Rendements %					
DCO	89,3	90,5	91,1	88,1	89,3
NK _J	91,7	91,7	91,7	87,6	90,4
N Global	91,5	91,5	91,1	86,3	89,7

Tableau A/7.5



XII - NOTATIONS GENERALES

E°	: potentiel standard du système Red/Ox
R	: constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$)
T	: température absolue $T = 273 + t$ avec t , température en $^\circ\text{C}$
n	: nombre d'électrons mis en jeu
F	: constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mole}^{-1}$)
\ln	: logarithme népérien
ΔG°	: variation d'énergie libre standard (J)
G_{Red}^f	: énergie libre standard de formation des composés réduits (J)
G_{Ox}^f	: énergie libre standard de formation des composés oxydés (J)
J_0	: densité de courant d'échange à l'équilibre ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
J°	: densité de courant d'échange standard ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
$[\text{Ox}]$: activité de l'espèce oxydée ($\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$)
$[\text{Red}]$: activité de l'espèce réduite ($\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$)
α	: coefficient de transfert aux électrodes ($0 < \alpha < 1$)
A_g	: aire géométrique apparente d'une électrode métallique (cm^2)
A	: aire réelle ou active d'une électrode métallique (cm^2)
r	: facteur de rugosité = A/A_g
Q_H	: charge due à des pics d'adsorption d'hydrogène (C)

- Q_{HO} : charge associée à l'adsorption de l'hydrogène sur une surface unité ($220 \mu C cm^{-2}$)
- Q_{ox} : charge anodique (C) ou surface de l'aire anodique (cm^2)
- Q_{red} : charge cathodique (C) ou surface de l'aire cathodique (cm^2)
- Q_{ox}/Q_{red} : Bilan de charge (rapport des charges ou des aires anodiques et cathodiques du voltamogramme)
- t : temps
- C : concentration d'une espèce en solution ($mole.cm^{-3}$) ou ($mg.l^{-1}$)
- Do : coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)
- $(AH)'_T$: apport horaire en oxygène à la température T ($g O_2.l^{-1}.h^{-1}$)
- $(K_{LA})'_T$: constante cinétique du transfert en boues à la température T (h^{-1})
- $(C'_s)_T$: concentration à saturation dans le liquide interstitiel à la température T ($mg.l^{-1}$)
- V : volume (l)
- $(C_s)_T$: concentration d'oxygène dissous dans l'eau propre à la température T ($mg.l^{-1}$)
- $B = (C'_s)_T / (C_s)_T$
- [DCO] : Demande Chimique en Oxygène ($mg.O_2.l^{-1}$) Norme AFNOR T 90.101
- [DBO] : Demande Biochimique en Oxygène ($mg.O_2.l^{-1}$) Norme AFNOR
- [N_{kj}] ou [NTK] : concentration en azote Kjeldahl ($mg.N.l^{-1}$) Norme AFNOR T 90.110
- [$N-NH_4^+$] : concentration en azote ammoniacal ($mg.N.l^{-1}$) Norme AFNOR T 90.015
- [$N-NO_2^-$] : concentration en azote nitreux ($mg.N.l^{-1}$) Norme AFNOR T 90.013
- [$N-NO_3^-$] : concentration en azote nitrique ($mg.N.l^{-1}$) Norme AFNOR T 90.013

[N-NO₃⁻] : concentration en azote nitrique (mg.N.l⁻¹) Norme AFNOR T 90.013

[PO₄³⁻] : concentration en orthophosphates (mg.P.l⁻¹) Norme AFNOR T 90.023

[MES] : concentration des matières en suspension (mg.l⁻¹ ou g.l⁻¹) Norme AFNOR T 90.105 -
Filtration ou centrifugation de l'eau ou de la boue et séchage à 105°C

[M_{min}] : concentration des matières en suspension (mg.l⁻¹ ou g.l⁻¹) résidu après passage des
MES à 550°C pendant 2 heures

[MVS] : concentration de matières volatiles en suspension (mg.l⁻¹ ou g.l⁻¹)

$$[MVS] = [MES] - [M_{\min}]$$

Charge journalière en DBO :

$$[DBO] \times \text{débit journalier admis sur l'installation (g.jour}^{-1} \text{ ou kg.jour}^{-1})$$

Charge journalière en Azote :

$$[NK_J] \times \text{débit journalier admis sur l'installation (g.jour}^{-1} \text{ ou kg.jour}^{-1})$$

Charge massique :

$$\text{Charge journalière en DBO/poids de MVS dans le bassin d'aération (g DBO . g MVS}^{-1} \text{ . j}^{-1} \text{ ou} \\ \text{kg DBO . kg MVS}^{-1} \text{ . j}^{-1})$$

Charge volumique :

$$\text{Charge journalière en DBO/volume du bassin d'aération (g DBO . l}^{-1} \text{ . j}^{-1} \text{ ou kg DBO . m}^{-3} \text{ . j}^{-1})$$

Temps de séjour des eaux :

$$\text{Volume du bassin d'aération/débit moyen horaire des eaux usées (heures)}$$

Age des boues :

$$\text{Poids de MES dans le bassin d'aération/production journalière de MES (jours)}$$

Station à boues activées en aération prolongée :

$$\text{Installation dimensionnée sur une } C_m = 0,1 \text{ kg DBO . kg MVS}^{-1} \text{ . j}^{-1}$$

Charge massique nominale de l'aération prolongée :

$$C_m = 0,1 \text{ kg DBO . kg MVS}^{-1} \text{ . j}^{-1}$$

Station "sous-chargée" :

$$\text{Installation fonctionnant à une charge massique inférieure à } 0,05 \text{ kg DBO . kg MVS}^{-1} \text{ . j}^{-1}$$



«Etudes» du CEMAGREF, série Ressources en Eau n° 1, **Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique** – 1990, Alain Héduit – 1^{ère} édition, ISBN 2-85362-183-9 – Dépôt légal 2^e trimestre 1990 – Coordonnateur de la série : Jean-Louis Verrel, chef du département – Photo de couverture : Alain Héduit – Impression intérieure : CEMAGREF - DICOVA – Impression couverture : imprimerie CORLET, 14110 Condé sur Noireau – Façonnage : ABR, 91380 Chilly-Mazarin – Edition et diffusion : CEMAGREF - DICOVA, BP 22, 92162 Antony Cedex, Tél. : 40.96.61.32 et CEMAGREF Antony, division «Qualité des Eaux, Pêche et Pisciculture», 14 avenue de St-Mandé, 75012 Paris, Tél. : 43.43.97.84 – Prix : 200 F TTC