

THÈSE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES PROCÉDÉS

SPÉCIALITÉ : GÉNIE DES PROCÉDÉS ET DE L'ENVIRONNEMENT

par

MANUEL SALVADOR RODRÍGUEZ SUSÁ

Magister en Ingeniería Civil – Universidad de los Andes – Bogotá - Colombie

ETUDE D'UN BIORÉACTEUR ANAÉROBIE À MEMBRANES IMMERGÉES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES

Soutenue le 21 juillet 2005 devant la commission d'examen

Alain GRASMICK	Professeur – Université de Montpellier II	Rapporteur
René MOLETTA	Directeur de Recherche – INRA	Rapporteur
Alain LINÉ	Professeur – INSA Toulouse	Examineur
Olivier LORAIN	Ingénieur de Recherche, Docteur, POLYMEM	Examineur
Corinne CABASSUD	Professeur – INSA Toulouse	Directrice de Thèse
Mathieu SPÉRANDIO	Maître de Conférences – INSA Toulouse	Co-Directeur de Thèse

**THESE PREPAREE AU LABORATOIRE D'INGENIERIE DES
PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT – LIPE – DE L' INSA DE
TOULOUSE**

**ET AU LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL – UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES - BOGOTA**

RESUME

Un bioréacteur anaérobie à membranes a été étudié comme alternative technologique pour le traitement des eaux résiduaires.

L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation simultanée d'une biomasse de type granulaire et d'un système de membranes immergées. Le procédé a été étudié en continu pendant 300 jours sous conditions psychrophiles (20°C).

Une caractérisation des conditions hydrauliques et de la répartition des particules dans le bioréacteur a été réalisée. Après 300 jours de travail, aucune diminution de la taille des granules microbiens et aucune perte d'activité méthanogène n'ont été observées, ceci démontrant l'intérêt d'un système de rétention immergé par rapport aux filtrations externes tangentielles.

Un rendement d'élimination de la matière organique entre 86 et 90% ont été obtenues. La filtration membranaire a contribué significativement à cette élimination, surtout durant les périodes instables de fonctionnement du procédé biologique. Le rôle fondamental joué par les réactions biologiques dans le colmatage de la membrane a été démontré. Les produits microbiens solubles ont été identifiés parmi les molécules responsables d'une partie du colmatage par adsorption de la membrane.

Enfin, la concentration en acides gras volatils, indiquant l'accumulation d'intermédiaires réactionnels et la libération de matières en suspensions, est apparu comme un indicateur du potentiel de colmatage

Mots clés: digestion anaérobie, bioréacteur à membrane, membrane immergée, boue granulaire.

ABSTRACT

An anaerobic membrane bioreactor with membranes separation was studied as technological alternative for wastewater treatment.

For the first time, anaerobic granular biomass was coupled with an immersed membrane system. The process was studied during 300 days at psychrophilic conditions (20°C).

Hydraulic and particle characterization and were realized. At the end of operation the size and the methanogenic activity of anaerobic granules were maintained, showing the interest of immersed membrane system.

Organic matter removal rate between 86% and 90% were obtained. The membrane filtration had a significant contribution on the organic matter removal, especially during the periods of biological instability. A very important effect of biological process on membrane fouling was observed. Soluble microbial products were showed as substances involved in the membrane fouling by adsorption.

Finally, the transient accumulation of volatile fatty acids, indicating microbial products and suspended solids release, was suggested as a potential fouling index for the anaerobic process coupled at membranes.

Keywords: anaerobic digestion, membrane bioreactor, immersed membrane, granular sludge.

PUBLICATIONS ASSOCIEES

- M. RODRÍGUEZ, M. MANTILLA, E. GIRALDO, M. SPÉRANDIO AND C. CABASSUD. Anaerobic bioreactor with immersed membrane – performance and membrane fouling. *9th World Filtration Congress*. New Orleans – USA. Avril 2004.
- M. RODRÍGUEZ, E. GIRALDO, M. SPÉRANDIO ET C. CABASSUD. Etude d'un bioréacteur anaérobie a membranes immergées. *9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*. Saint-Nazaire – France. Septembre 2003.
- M. RODRÍGUEZ, E. GIRALDO, M. SPÉRANDIO AND C. CABASSUD. Anaerobic bioreactor with immersed membrane for wastewater treatment application. ICOM 2002 – *International Congress on Membranes and Membranes Application*. Toulouse – France. Juillet 2002
- M. RODRÍGUEZ, E. GIRALDO, M. SPÉRANDIO Y C. CABASSUD. Bioreactor anaerobio con membrana inmersa aplicación en el tratamiento de agua residual – primeros resultados. *III Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas*. Aveiro - Portugal. Septembre 2001.

REMERCIEMENTS

Au terme de ces, presque, quatre ans de recherche, je souhaite adresser dans ces quelques mots, mes remerciements à tous celles et ceux qui ont participé, de près de loin, dans cette aventure des membranes et des bactéries.

Je tiens à remercier très sincèrement à Corinne Cabassud et à Mathieu Spérandio, pour m'accueillir au sein de son équipe de travail, pour les enseignements sur la rigueur scientifique, pour son soutien permanent, pour sa patience, pour sa confiance tout le temps, pour m'avoir faire partager ses connaissances. Merci bien.

Je remercie pour l'honneur que m'ont fait à M. le professeur Alain Grasmick et à M. le professeur René Moletta en acceptant d'être les rapporteurs de mon travail de recherche, et à M. le professeur Alain Liné et à M. Olivier Lorain pour être partie du jury de cette thèse.

Je veux manifester toute ma gratitude au Ministère Français des Affaires Etrangères, à COLCIENCIAS et au Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental de la Universidad de los Andes pour son soutien économique. Merci POLYMEM pour les membranes.

Je voudrais remercier également M. le professeur Michel Roques et Mme. Martine Arroyo pour la coordination extraordinaire du Programme de Coopération Postgraduée France – Colombie. J'exprime ma sincère gratitude à M. le professeur Ives Aurelle et à M. le professeur Eugenio Giraldo pour m'avoir donné l'opportunité de faire partie du programme PCP.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. le professeur Roger Ben Aïm, à M. le professeur Ives Aurelle, à M. le professeur Hubert Debellefontaine, à M. le professeur Alain Liné, à M. le professeur Etienne Paul, à M. Gilles Hébrard et à Mme. Christelle Guigui et à l'ensemble de professeurs du laboratoire.

Je tiens aussi remercier Danielle Corradi (*ma cher Danielle*), Eugénie Badorc, Luis Lopez, Bernard Reboul et Vincent Fontanaz, pour les qualités humaines, leurs aides et sa disponibilité.

Je voudrais aussi dire merci beaucoup à mon équipe de travail (*team membrane*) : Nathalie, ma belle Gaëlle, Toto, Nico, Seb, et aux petites Julie et Marlene.

Merci Maricarmen y Juan pour s'aide tout le temps, pour sa cousine mexicaine, pour les bons moments.

Mon cœur et tricouleur en forme d'hexagone et les responsables sont PJ Remize et David Wirth. Merci mes chers copains pour me faire connaître la France, le rugby, le fois gras, le roquefort, la vie. Merci Sandrine.

Merci Eduardo, Thing, Pisut, Pierre, Olivier, Adrian ... Merci Edith ...

Un especial agradecimiento a Juan Pablo Ramos y Sergio Barrera por su apoyo en este trabajo. También a Olga, Nancy, Alix, John, Mariela, Mónica por el apoyo en los laboratorios.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Martha Mantilla, sin quien no hubiese podido realizar el trabajo experimental en Colombia. Muchas gracias Martucha.

A José Villa por la ayuda en la automatización del piloto. Gracias negro (Fausto) por el lodo y la enlodada.

A mi papá a quien debo lo que soy. A mi mami, manantial permanente de amor. A Silvana, Andrew e Ivancho. A Eva, Miguel, Olguilla y Touyis.

Gracias Morito y Germancho. Gracias Nina.

A Anne Marie y Maty por llenar la vida con millones de nuevos colores y aromas.

Final y muy especialmente te doy gracias chiquitonia, por absolutamente todo.
Un beso.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	2
INTRODUCTION GENERALE	4
I. BIBLIOGRAPHIE	
I.1. LA DIGESTION ANAÉROBIE	7
I.1.1. <i>Introduction</i>	7
I.1.2. <i>Description du procédé anaérobie</i>	7
I.1.2.1. Mécanismes biologiques	10
I.1.2.2. Stoechiométrie	12
I.1.2.3. Agrégats biologiques: flocs, biofilms, granules	12
I.1.2.4. Paramètres opératoires	14
I.1.3. <i>Configurations</i>	15
I.2. LE BAM ANAÉROBIE	17
I.2.1. <i>Introduction</i>	17
I.2.2. <i>Configuration des BAM anaérobies</i>	19
I.2.2.1. Le bioréacteur	19
I.2.2.2. Membrane	21
I.2.2.2.1. Géométrie	21
I.2.2.2.2. Matériaux des membranes utilisées	23
I.2.2.2.3. Taille des pores	24
I.2.3. <i>Performance et conditions opératoires</i>	25
I.2.3.1. Température	26
I.2.3.2. Charge organique	26
I.2.3.3. Concentration en biomasse	27
I.2.3.4. Structure et activité de la biomasse	29
I.2.4. <i>Colmatage et conditions de filtration</i>	31
I.2.4.1. Définition du colmatage	31
I.2.4.2. Flux de perméat	32
I.2.4.3. Influence de la concentration et de la structure de la biomasse sur le colmatage	34
I.2.4.4. Influence des substances organiques	36
I.2.4.5. Influence des substances inorganiques	38
I.2.5. <i>Prévention du colmatage et nettoyage de la membrane</i>	39
I.2.5.1. Prévention du colmatage	39
I.2.5.1.1. Modifications des propriétés de la membrane	39
I.2.5.1.2. Procédés Hybrides	40
I.2.5.2. Méthodes d'élimination du colmatage de type dépôt	42
I.2.5.2.1. Rétrolavages	42
I.2.5.2.2. Utilisation de gaz	44

I.2.5.2.3. Périodes de relaxation	44
I.2.5.3. Méthodes d'élimination du colmatage irréversible: nettoyages chimiques	45
I.3. CONCLUSION	46
II. MATERIEL ET METHODES	
II.1. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ PILOTE	48
II.1.1. <i>Pilote BAnMI</i>	48
II.1.1.1. Description du pilote	48
II.1.2. <i>Membranes</i>	52
II.1.2.1. Membrane fibres creuses	52
II.1.2.1.1. Nettoyage du faisceau des fibres	52
II.1.2.1.1.1. Nettoyage à l'eau	52
II.1.2.1.1.2. Nettoyage chimique	53
II.1.2.2. Membrane plane	53
II.1.3. <i>Conditions Opératoires</i>	54
II.2. EFFLUENT SYNTHETIQUE	54
II.3. BOUE GRANULAIRE	56
II.4.1. <i>Caractéristiques</i>	56
II.4.2. <i>Acclimatation de la biomasse</i>	57
II.4. CARACTERISATION DU COLMATAGE	58
II.4.1. <i>Détermination des flux critiques et des flux limites</i>	58
II.5. CARACTERISATION DES BOUES ET D'EFFLUENTS	59
II.5.1. <i>Caractérisation des effluents</i>	59
II.5.1.1. Méthodes Standard	59
II.5.1.2. Acides Gras Volatils – AGV	61
II.5.2. <i>Caractérisation des boues</i>	62
II.5.2.1. Activité Méthanogène	62
II.5.2.2. Granulométrie Laser	64
II.5.2.3. Distribution de taille de la boue granulaire	65
III. CARACTÉRISTIQUES HYDRAULIQUES DU BIOREACTEUR ET REPARTITION DE LA BIOMASSE	
III.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE	68
III.1.1. Répartition de la biomasse dans le bioréacteur	68
III.1.2. Caractéristiques hydrauliques	71
III.1.3. Concentrations et tailles des matières en suspension	72
III.1.4. Activité Méthanogène	80
III.2. EFFET DE LA CHARGE ORGANIQUE SUR LE COMPORTEMENT DES PARTICULES DANS LE BIORÉACTEUR	81

III.3. CONCLUSION	83
IV. PERFORMANCES ET DYNAMIQUE DU SYSTÈME BAnMI	
IV.1. EVOLUTION GLOBALE DES PARAMETRES DE CONDUITE	86
IV.1.1. <i>Evolution du pH et des AGV</i>	86
IV.1.2. <i>Alcalinité et rapport AGV/Alcalinité</i>	90
IV.1.3. <i>Discussion</i>	94
IV.2. ELIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE	94
IV.2.1. <i>Evolution de la DCO</i>	94
IV.2.2. <i>Rendement d'élimination</i>	96
IV.2.2.1. DCO et COT: rendement global	96
IV.2.2.2. Contribution de la filtration	99
IV.2.3. <i>Conclusions</i>	101
IV.3. ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DU SYSTEME	101
IV.3.1. <i>Dynamique générale sous des conditions d'instabilité</i>	102
IV.3.2. <i>Augmentation ponctuelle de la charge organique</i>	107
IV.3.3. <i>Augmentation échelon de la charge organique</i>	108
IV.3.4. <i>Discussion</i>	111
IV.4. SUIVI DES NUTRIMENTS ET DES MINERAUX DANS LE PROCÉDE	112
IV.4.1. <i>Ammonium et phosphates</i>	112
IV.4.2. <i>Calcium et magnésium</i>	115
IV.5. CONCLUSION	117
V. INFLUENCE DU PROCÉDÉ MEMBRANAIRE SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA BIOMASSE	
V.1. TAILLE DES PARTICULES	118
V.2. ACTIVITÉ MÉTHANOGENÈ	123
VI. ANALYSE DU PHÉNOMÈNE DE COLMATAGE DANS LE SYSTEME BAnMI	
VI.1. EVOLUTION GLOBALE DU COLMATAGE	127
VI.1.1. <i>Comportement du flux instantané de perméat</i>	128
VI.1.1.1. Colmatage irréversible	131
VI.1.1.2. Colmatage réversible	135
VI.1.2. <i>Effet du bullage naturel du biogaz sur le colmatage</i>	137
VI.1.3. <i>Effet du lavage de la membrane sur le colmatage</i>	139

VI.2. EFFET DES COMPOSÉS ORGANIQUES SUR LE COLMATAGE DE LA MEMBRANE	141
VI.2.1. <i>Effet de la charge organique appliquée</i>	142
VI.2.1.1. Charge organique sur du long terme	142
VI.2.1.2. Variations brusques de la charge organique	144
VI.2.2. <i>Effet de la taille de particule</i>	146
VI.2.3. <i>Effet de la performance du procédé méthanogène</i>	147
VI.2.4. <i>Conclusions</i>	152
CONCLUSION	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	156

NOMENCLATURE

ABREVIATIONS

ABR	<i>anaerobic baffled reactor</i>
AGV	acides gras volatils
ATP	adénosine triphosphate
BAM	bioréacteur à membranes
BAnMI	bioréacteur anaérobie à membranes immergées
C.N.	conditions normales
EGSB	<i>expanded granular sludge bed</i>
EPS	exopolymères
f_d	fraction biodégradable de la biomasse
f_s^0	fraction de l'énergie initiale transformée en biomasse
f_e^0	fraction de l'énergie initiale transformée en autre type d'énergie
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
LCFA	acides gras de longue chaîne (en anglais)
PCB	polychlorobiphényles
PE	polyéthylène
PES	polyéthersulfone
PMMA	polyméthylmetacrilate
PMS	produits microbiens solubles
PP	polypropylène
PS	polysulfone
UASB	<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>

LETTRES LATINES

COT	carbone organique total	$M.L^{-3}$
C_v	charge volumique	$M.L^{-3}.T^{-1}$
DCO	demande chimique en oxygène	$M.L^{-3}$
d_{p50}	taille moyenne non pondérée des particules de la boue	L
k_d	constante de décès	T^{-1}
k_s	constante de demi saturation (Monod)	$M.L^{-3}$
MES	matières en suspension	$M.L^{-3}$
MVS	matières volatiles en suspension	$M.L^{-3}$
NTK	azote total Kjeldahl	$M.L^{-3}$
ORP	potentiel de oxydoréduction	

PTM	pression transmembranaire	$M.L^{-1}.T^{-2}$
Q	débit	$L^3.T^{-1}$
$r_{AGV\ cons}$	taux de consommation de AGV	$M.T^{-1}$
$r_{AGV\ prod}$	taux de production de AGV	$M.T^{-1}$
$r_{N\ ammonification}$	taux de production de NH_4^+ à partir des protéines	$M.T^{-1}$
$r_{N\ croissance}$	taux de consommation de NH_4^+ par synthèse cellulaire	$M.T^{-1}$
$r_{N\ précipités}$	taux de consommation de NH_4^+ par formation de précipités	$M.T^{-1}$
$r_{N\ volatil}$	taux de perte de NH_3 par volatilisation	$M.T^{-1}$
R_a	résistance par adsorption	L^{-1}
R_d	résistance du dépôt en surface	L^{-1}
R_m	résistance de la membrane	L^{-1}
R_{IRR}	résistance irréversible	L^{-1}
R_p	résistance due au blocage interne des pores	L^{-1}
R_R	résistance réversible	L^{-1}
R_T	résistance totale à la filtration	L^{-1}
TSB	temps de séjour de la boue	T
TSH	temps de séjour hydraulique	T
V	volume du réacteur	L^3
X	concentration en biomasse	$M.L^{-3}$

LETTRES GRECQUES

ϕ	diamètre de particule	L
ϕ_{P1}	diamètre moyenne de petites particules de la boue	L
ϕ_{P2}	diamètre moyenne de grandes particules de la boue	L
ΔG^0	énergie libre de Gibbs	
θ_c	âge de boue	T

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La digestion anaérobie pour le traitement des eaux résiduaires industrielles et urbaines, est un procédé largement répandu, en raison de ses intérêts énergétiques et économiques (faible coût de traitement et production de biogaz comme une énergie alternative), et génère un intérêt très fort en particulier dans les pays en voie de développement, comme la Colombie.

Les bioréacteurs anaérobies classiques (UASB – *upflow anaerobic sludge bed*, EGBS – *expanded granular sludge bed*) ont de bonnes performances, notamment pour le traitement des eaux résiduaires à fortes charges organiques. Ces types de systèmes utilisent de la biomasse granulaire, ce qui permet d'une part de limiter la fuite des microorganismes et d'autre part d'associer dans une même structure différents microorganismes impliqués dans le procédé anaérobie qui travaillent alors dans des conditions synergétiques très spécifiques.

Une des limitations de ce procédé est liée aux dysfonctionnements observés dans le procédé quand de la biomasse est évacuée de l'installation avec l'effluent. Ceci perturbe particulièrement l'activité des organismes anaérobies à faible vitesse de croissance, comme les méthanogènes. Les voies possibles d'amélioration des bioréacteurs anaérobies reposent sur la séparation liquide/solide et sur le découplage entre le temps de séjour hydraulique (TSH) et le temps de séjour de la biomasse (TSB).

Les bioréacteurs à membranes (BAM) mettent en œuvre une synergie entre un procédé biologique et un procédé de séparation membranaire, et permettent de garantir la séparation biomasse/liquide biologique quelles que soient les conditions opératoires. Ils assurent donc un découplage de TSH du TSB. Ce type de réacteurs a été récemment utilisé avec succès pour le traitement aérobie de différents types d'eaux résiduaires et connaît un très fort développement.

Très peu d'études ont concerné les BAM anaérobies, et la plupart d'entre-elles ont mis en œuvre un bioréacteur avec une membrane configurée dans une boucle de recirculation externe. Dans le domaine des bioréacteurs à membrane aérobie, l'intérêt de systèmes à membranes immergées dans le bioréacteur et fonctionnant sous de faibles pressions

transmembranaires à été mis en évidence : faible consommation énergétique et coûts de fonctionnement sont les avantages incontestables apportés par rapport aux BAM à boucle externe.

L'utilisation de ce concept de membranes immergées dans les procédés biologiques anaérobies permettrait de résoudre en même temps le problème de découplage de TSH et TSB, et de maintenance de l'activité biologique de la biomasse, avec des conditions permettant de minimiser la consommation énergétique.

L'objectif de ce travail est de concevoir et faire fonctionner un réacteur anaérobie à membranes immergées pour le traitement d'effluents. Il s'agira de mettre en évidence les intérêts et limitations de ce type de procédé et d'étudier les interactions milieu biologique – membrane dans ce type de réacteur.

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres :

- Le premier chapitre basé sur une étude bibliographique présente les aspects génériques les plus importants de la digestion anaérobie et l'état des connaissances sur le BAM (bioréacteur à membrane) anaérobie, depuis sa conception en 1978 jusqu'à aujourd'hui. Les configurations et performances de divers systèmes, l'effet de la membrane sur les caractéristiques de la biomasse et le phénomène de colmatage dans ces réacteurs ont été spécifiquement analysés. Ceci permettra de dégager des éléments pour le choix des conditions de fonctionnement de notre système et des problématiques scientifiques qui seront étudiées dans la suite du travail.
- Le deuxième chapitre présente les matériels et méthodes employés dans cette étude, et en particulier le bioréacteur à membrane anaérobie, pilote qui a été conçu et réalisé à l'Université des Andes à Bogota.
- Le troisième chapitre présente des caractéristiques opérationnelles de ce bioréacteur très particulier. Il repose sur des observations visuelles et sur une analyse expérimentale de la répartition de la biomasse (nature et granulométrie) et de son activité méthanogène dans les différentes zones du pilote.

- Le quatrième chapitre évalue les performances du BAM anaérobie à membranes immergées ayant fonctionné 300 jours en continu, en termes d'élimination de matière organique, et de nutriments, calcium et magnésium. Une analyse de la réponse du procédé sous des conditions stables et non stables, permet de connaître l'évolution des différents paramètres dans le réacteur, afin de comprendre l'effet de la stabilité du procédé biologique sur les conditions au voisinage de la membrane immergée.
- Le cinquième chapitre analyse l'évolution de la taille des particules de la biomasse et de l'activité méthanogène dans le réacteur, au cours du temps, afin d'évaluer l'effet de la membrane sur ces caractéristiques et la possibilité de maintenir les performances biologiques sur de longues périodes de fonctionnement.
- Le sixième et dernier chapitre analyse le phénomène de colmatage de la membrane dans le système BAM anaérobie à membranes immergées, en relation avec les propriétés accessibles du milieu biologique. Les différentes interactions biomasse – membrane seront discutées.

Enfin, les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont synthétisés dans la conclusion de ce mémoire, qui ouvre la discussion sur les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

I. BIBLIOGRAPHIE

I.1. LA DIGESTION ANAÉROBIE

I.1.1. Introduction

La digestion anaérobie est une des techniques les plus anciennes utilisée par l'homme, pour la dégradation de la matière organique. Aujourd'hui, deux (2) des bioréacteurs les plus connus en l'Amérique Latine (Brésil, Colombie) pour le traitement des déchets de l'agriculture et de l'élevage sont les bioréacteurs *chinois* et le bioréacteur *indien*, qui ont des conceptions très simples et des protocoles d'opération rustiques.

Tout procédé biologique d'épuration des eaux, doit être capable de transformer efficacement la matière organique, les nutriments et en général les contaminants, en d'autres types de substances qui normalement sortent du bioréacteur dans une phase différente de celle dans laquelle elles étaient dissoutes ou suspendues. Par exemple dans la boue activée, la matière organique de l'eau résiduaire est transformée en matière organique en suspension et en CO₂ gazeux. La matière organique effectivement *disparaît* de la phase liquide, en réussit les niveaux d'épuration souhaités. Dans ce procédé la plupart de la matière organique dissoute est transformée en matière organique en suspension, qui doit être périodiquement purgée du système de traitement, afin de maintenir des conditions stables d'opération.

L'un des intérêts de la digestion anaérobie est de minimiser cette production de biomasse et de conserver une source valorisable du carbone: le méthane.

I.1.2. Description du procédé

Les transformations de la matière organique sont intimement liées aux transformations énergétiques. Pour les procédés aérobies l'énergie initialement présente dans les molécules organiques des substrats dissous et particulaires, est transformée en énergie moléculaire de la biomasse organique, soit la boue.

Dans le cas de la digestion anaérobie la quantité d'énergie initiale qui est convertie en énergie-biomasse est très faible, car la plupart de l'énergie est conservée sous forme de méthane (CH₄), comme ceci est présenté dans la figure I.1.

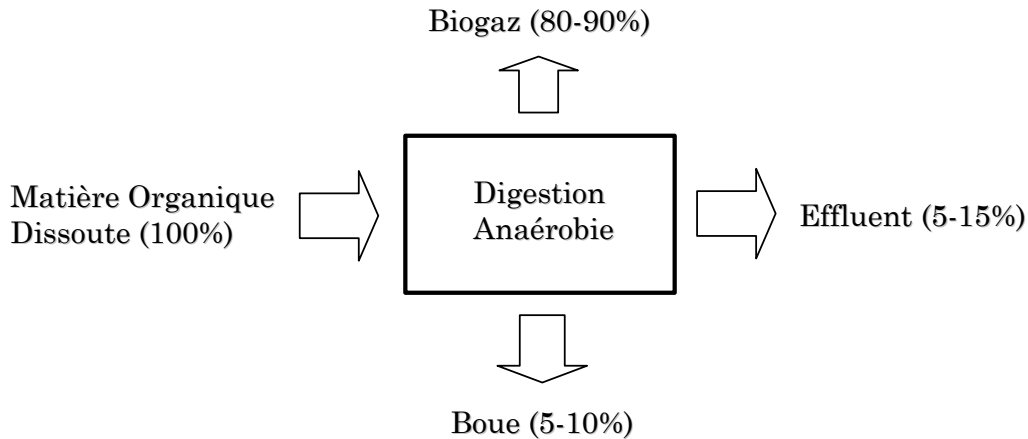


Figure I.1. Bilan général de matière organique dans la digestion anaérobie (carbone)

Ce type de distribution énergétique est lié au métabolisme des microorganismes dans lequel des électrons, de l'énergie et de la matière sont temporellement stockés et échangés. L'énergie initiale transformée en énergie moléculaire ajoutée à l'énergie stockée sous une autre forme, doit être équivalente à l'énergie initiale du système. Ceci peut être représenté par l'équation I.1 (Rittmann et McCarty, 2001).

$$f_s^0 + f_e^0 = 1 \quad \text{Eq. I.1.}$$

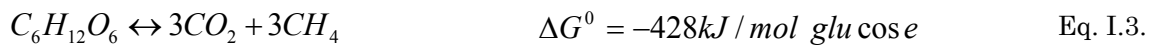
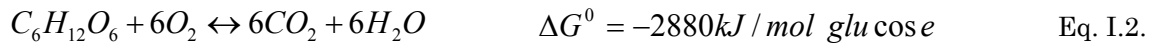
où,

f_s^0 , est la fraction de l'énergie initiale transformée en biomasse

f_e^0 , est la fraction de l'énergie initiale transformée en autre type d'énergie

Pour la digestion anaérobie f_s a des valeurs très faibles, alors que f_e a des valeurs proches de 1,0.

L'énergie libre de Gibbs associé au métabolisme anaérobie est très faible par rapport aux énergies des procédés aérobies. Par exemple pour une même quantité de substrat, l'énergie libre de Gibbs du procédé aérobie est presque sept (7) fois plus grande que l'énergie associée à la dégradation du même substrat pour le procédé anaérobie (voir équations I.2 et I.3). Ceci conduit à des fortes productions de boue dans les procédés aérobies, car la quantité d'ATP formé par chaque molécule de substrat dégradé est plus grande et fournit plus de l'énergie à la synthèse cellulaire.



Les avantages les plus importants de la digestion anaérobie dans le domaine du traitement des eaux sont :

- un coût de traitement faible, car il n'y a pas besoin de systèmes d'aération, ce qui permet de considérer sérieusement ces systèmes pour le traitement des eaux usées dans les pays en voie de développement
- une production de boue très faible, ce qui limite la taille des installations de traitement des boues: entre 20 et 150 kg de biomasse produit par tonne de matière organique dégradée, contre 400 à 600 kg pour les traitements aérobies (Trably, 2002)
- une production de biogaz, potentiellement utilisable comme énergie alternative
- une très bonne capacité à traiter des effluents fortement chargés
- une faible consommation des macronutriments (600:7:1 – C:N:P), malgré la nécessité de quelques oligoéléments comme le nickel, le magnésium, le calcium, le sodium, le baryum, le cobalt et le molybdène (Moletta, 2002)
- une très bonne capacité à traiter des contaminants spéciaux comme les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les PCB (polychlorobiphényles) et les composés organiques azotés (van Lier et al, 2001; Trably, 2002)

Les plus importants inconvénients du procédé anaérobie sont:

- une vitesse de croissance des microorganismes très faible, ce qui nécessite de fixer des temps de séjour de boues élevés et surtout qui rend le procédé très vulnérable dans le cas de perte des microorganismes pendant les chocs hydrauliques
- un potentiel de production d'odeurs, car sous conditions anaérobies le sulfate peut être utilisé comme accepteur d'électrons et se réduire en H₂S; de plus la production de mercaptans augmente fortement
- une forte dépendance du pH et sensibilité aux variations environnementales
- des niveaux d'épuration de la matière organique plus faible en comparaison aux procédés aérobies
- une mise en équilibre relativement longue du procédé
- une écologie microbienne complexe, impliquant différents types de microorganismes, ce qui conduit à n'avoir pas les conditions optimales simultanément pour tous les organismes

I.1.2.1. Mécanismes biologiques

En terme général les flux de transformation de la matière organique lors de la digestion anaérobie peuvent être représentés par la figure I.2. (Moletta, 2002; Batstone et al, 2002). Trois différentes familles de microorganismes sont les principales responsables de la transformation depuis des polymères organiques complexes, jusqu'au méthane, l'eau et le dioxyde de carbone.

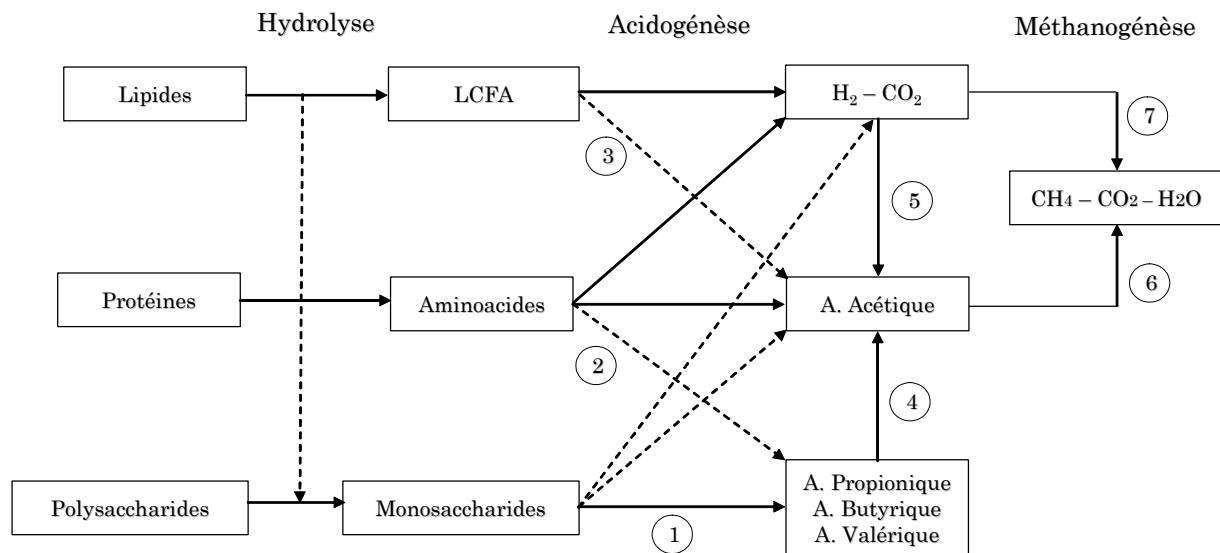
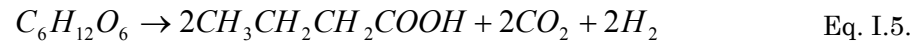
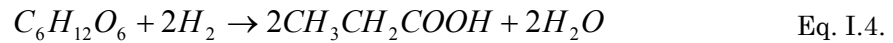


Figure I.2. Flux métabolique de la digestion anaérobie

1. Acidogénèse à partir de monosaccharides
2. Acidogénèse à partir d'aminoacides
3. Acidogénèse à partir d'acides gras à longue chaîne (LCFA en anglais)
4. Acétogénèse à partir de a. propionique, a. butyrique et a. valérique
5. Homoacétogénèse
6. Méthanisation Acétoclaste
7. Méthanisation Hydrogenophile

La première étape de la digestion anaérobie est la phase d'hydrolyse, pendant laquelle la plupart des macromolécules complexes sont transformées en composés plus simples (monomères). Les lipides sont transformés en acides gras et en glycérol ou en autres alcools, les polysaccharides en acides, en aldéhydes et en alcools, après un stade intermédiaire en monosaccharides et glucides, pendant que les protéines sont transformées en acide acétique et azote ammoniacal après un stade intermédiaire comme aminoacides (Edeline, 1993).

Ensuite vient l'étape d'acidogénèse, pendant laquelle la plupart des composés organiques simples et des monomères organiques sont transformés en acides gras volatiles (A. Acétique, A. Propionique, A. Butyrique, A. Valérique), avec dans certains cas, une production d'hydrogène (Eq. I.4 et I.5).



Les organismes responsables de ces deux premières étapes de transformation sont les bactéries acidogènes et fermentaires comme *Clostridium sp* et *Bacillus sp* (Trably, 2002).

La phase suivante correspond à l'acétogénèse où les acides gras volatils, et les substances de petite taille moléculaire, comme quelques alcools et aldéhydes, sont transformés en acide acétique (ou acétate) par des organismes acétogènes producteurs obligés d'hydrogène (OHPA) et des bactéries homoacétogènes (Moletta, 2002). Il est alors possible d'avoir aussi un procédé d'oxydation de l'acétate jusqu'à H₂ et CO₂ par des bactéries spécifiques (Batstone et al, 2002). Les *Syntrobacter sp* et les *Sytrophomonas sp* sont quelques organismes responsables de ces réactions (Trably, 2002).

Finalement à partir de l'acétate (ou de l'acide acétique) ou de l'hydrogène et du CO₂, les organismes méthanogènes acétoclastes et les méthanogènes hydrogénophiles (microorganismes du type *Archaea*) produisent le méthane. Parmi les organismes qui ont ce type de métabolisme, on peut citer *Méthanosarcina*, *Méthanothrix* et *Méthanosaeta* (Madigan et al, 2000).

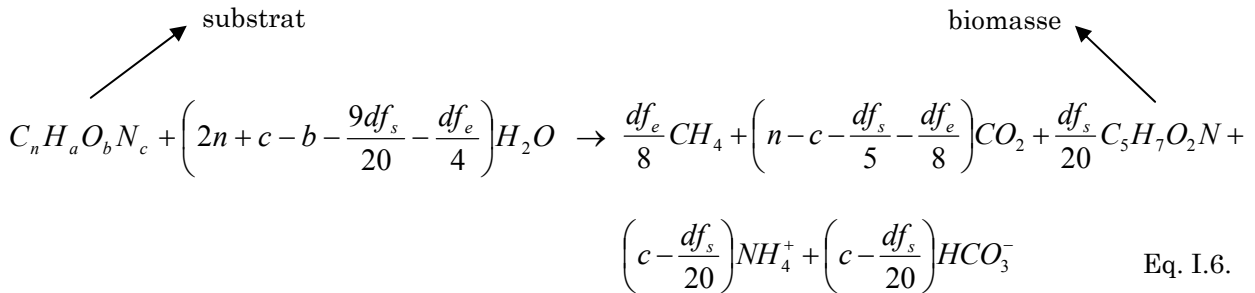
Comme la digestion anaérobie conduit à une très faible transformation de matière organique en biomasse, la principale forme d'élimination réelle de la matière organique initiale est la formation du méthane, qui peut sortir du système sous forme gazeuse. Pour la formation de méthane, il existe donc seulement deux (2) mécanismes, l'un à partir de l'acide acétique, l'autre à partir de l'hydrogène et du CO₂. Les acides jouent un rôle primordial dans le procédé anaérobie, car c'est à partir de ceux-ci qu'est possible la dernière étape de la digestion anaérobie, mais à de fortes concentrations ils peuvent conduire à une diminution importante du pH du système, l'activité méthanogène étant alors sévèrement inhibée.

Pour des substances rapidement biodégradables, l'hydrolyse et la fermentation ont une cinétique relativement rapide, pendant que la phase méthanogène (production de méthane) se développe plus lentement et constitue la phase limitante.

Par contre pour des déchets plus complexes, par exemple la lignocellulose, ayant des cinétiques d'hydrolyse plus lentes, alors c'est la première étape de la digestion anaérobie qui contrôle le taux de dégradation de la matière organique.

I.1.2.2. Stoechiométrie

La stoechiométrie générale du procédé anaérobie peut être décrite par l'équation proposée par Rittmann et McCarty (2001):



où,

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

$$f_s = f_s^0 \left[\frac{1 + (1 - f_d)k_d \theta_c}{1 + k_d \theta_c} \right]$$

Les valeurs de f_s , f_e , k_d (constante de décès) et θ_c (âge de boue) sont fonction des conditions opératoires du système et de la nature de la biomasse. f_d est la fraction biodégradable de la biomasse.

Bien sur, ce modèle relativement simplifié, ne prend pas en compte des substances comme les exopolymères (EPS) ou les produits microbiens solubles (PMS), mais il permet d'avoir des valeurs approchées des substances majeures de la digestion anaérobie.

I.1.2.3. Agrégats biologiques: flocs, biofilms, granules

Les microorganismes anaérobies sont généralement agrégés sous forme de flocs, biofilms ou granules. Il s'agit des structures formées par des microorganismes et leurs exopolymères.

Ce type de configuration a des avantages pour les microorganismes (Rittmann et McCarty, 2002):

- maintien plus facile des organismes dans le procédé

- association de différents types d'organismes qui peuvent vivre conjointement, ce qui peut favoriser le transport et la dégradation des substrats et autres intermédiaires
- meilleur environnement interne pour les microorganismes (plus stable)

Ces aspects sont très importants dans la digestion anaérobie, en raison des différents types de microorganismes impliqués (fermentaires, acidogènes, acétogènes, méthanogènes).

Selon Hulshoff Pol et al (2004) les premiers rapports sur les granules de boue anaérobie ont été réalisés par Young et McCarty (1969) et par des équipes de recherche sud-africaines et néerlandaises (1976-1979). Ce type de structure microbienne permet d'obtenir de très bonnes performances dans les systèmes UASB, en raison des bonnes caractéristiques de décantation (découplage entre le temps de séjour hydraulique et le temps de séjour de la biomasse) et des activités méthanogènes importantes (Hulshoff Pol et al, 2004). Les granules ont une taille de 1 à 4 mm, comme il est possible de le voir sur la figure I.3.



Figure I.3. Granules anaérobies (tamis de 2 mm)

Selon Guiot, cité par Edeline (2002) la structuration des organismes dans une granule est concentrique, ce qui permet la formation d'un consortium stable et efficace, avec un ordre logique des microorganismes:

- les acidogènes producteurs de l'hydrogène se trouveraient à la surface du granule
- en surface et associés aux premières on trouve les méthanogènes hydrogénophiles
- à mi-profondeur il y a des hydrogénophiles et les acétogènes OPHA

- dans la couche centrale il y a seulement des méthanogènes acétoclastes, comme la *Méthanosaeta concilii* (ou *Méthanothrix soehngeni*), considéré par plusieurs auteurs comme un des organismes les plus importants dans le procédé de granulation (Hulshoff Pol et al, 2002)

Selon Hulshoff Pol et al (2004) trois différents groupes de théories ont été formulées par plusieurs auteurs, pour expliquer le phénomène de granulation :

- Physique
 - ✓ Pression de sélection (sélection hydraulique)
 - ✓ Croissance de matières en suspension colonisées
- Microbienne
 - ✓ Physiologique
 - ✓ Croissance progressive
 - ✓ Ecologique
- Thermodynamique
 - ✓ Formation d'un noyau cristallisé
 - ✓ Tension de surface
 - ✓ Translocation – déshydratation de protons

Cependant, la théorie de sélection des agrégats par lessivage de petites particules de boue, est encore la théorie la plus utilisée pour décrire le phénomène de granulation.

I.1.2.4. Paramètres opératoires

Selon Moletta (2002) deux des plus importantes conditions qui permettent la réalisation de la digestion anaérobie sont:

- Un pH entre 6,5 et 8,5
- Un très faible potentiel d'oxydoréduction (ORP) (-300 à -400 mV)

Selon (Edeline, 1993) les dépassements alcalins du pH sont moins graves que les acides, car ces diminutions de pH sont causés surtout par l'accumulation des AGV, ce qui produit l'inhibition du procédé méthanogène par le substrat.

La température joue un rôle très important dans ce type de procédés. Les conditions thermophiles (entre 45 à 65 °C) et mésophiles (entre 25 et 45 °C) sont normalement utilisés dans les procédés anaérobie. Sous conditions psychrophiles (entre 5 à 25 °C), il y

a moins d'applications, mais ces conditions restent comme une option tout à fait intéressante (van Lier et al, 2002).

Cette influence de la température sur la digestion anaérobie est conséquence de plusieurs phénomènes (Batstone, 2002):

- augmentation de la vitesse réactionnelle conformément à la relation d'Arrhenius
- diminution du taux de conversion pour des conditions de température hors des températures optimales (35 °C pour mésophile et 55 °C pour thermophile)
- augmentation du taux de mortalité microbienne en conséquence de l'augmentation de la lyse cellulaire
- changement de la constante d'affinité (k_s)

Classiquement le pH (entre 6,5 et 8,5 unités), l'alcalinité (entre 1000 et 5000 mg/l) et les AGV (au-dessous de 3,0 meq/l) sont les paramètres les plus importants dans le contrôle des procédés anaérobies (Rittmann et McCarty, 2001). Cependant le rapport AGV/Alcalinité (Strohwald, 1993a) et la production d'hydrogène (Guwy et al, 1997) ou de biogaz (Steyer et al, 1999) ont été utilisés aussi comme paramètres de contrôle lors du développement et de la conduite de la digestion anaérobie.

I.1.3. Configurations

Sur la figure I.4 plusieurs configurations de réacteurs anaérobies classiquement utilisés sont présentées. Du fait des faibles taux de croissance des organismes méthanogènes, les procédés anaérobies nécessitent des temps de séjour des boues importants. Un des principaux objectifs de ces différentes configurations est donc le découplage entre le temps de séjour hydraulique et le temps de séjour de la boue. Les procédés à biomasse en suspension sont les plus souvent basés sur la formation de granules (UASB, lit fluidisé), sélectionnés par une vitesse liquide ascensionnelle élevée.

La plupart de ces configurations ne peuvent pas garantir une rétention absolue de la biomasse notamment lors de surcharges hydrauliques. De plus, ces procédés ne peuvent garantir une faible concentration en matières en suspension dans l'effluent traité. Ceci a conduit différents auteurs à considérer les bioréacteurs à membranes (BAM) dans le domaine de la digestion anaérobie comme une nouvelle technologie très intéressante pour découpler le temps de séjour hydraulique et l'âge des boues (van Lier, et al, 2001).

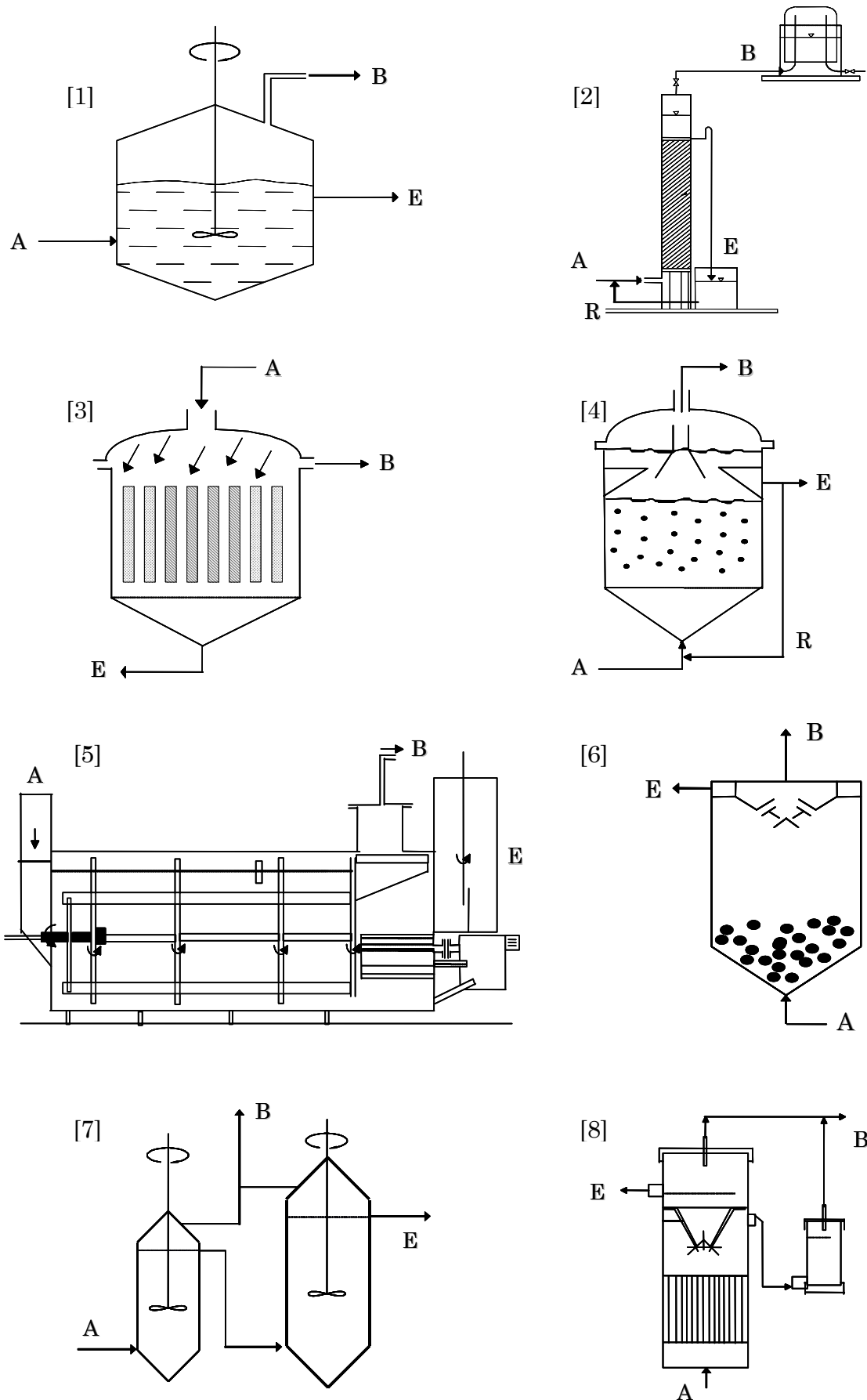


Figure I.4. Réacteurs anaérobies

[1] Infiniment mélangé. [2] Lit bactérien anaérobie. [3] Lit fixé. [4] Lit fluidisé. [5] ABR. [6] UASB
 [7] Digesteur à séparation des phases. [8] Réacteur anaérobie hydride

A (Aliment) – B (Biogaz) – E (Effluent) – R (Recirculation)

I.2. LE BAM ANAEROBIE

I.2.1. Introduction

Les premiers travaux publiés sur le couplage Procédé Anaérobie - Membrane pour le traitement des eaux résiduaires sont apparus dans la fin des années 70 et au début des années 80 (Grethlein, 1978; Choate et al, 1983; Li et al, 1985, Visvanathan et al, 2000).

Les objectifs recherchés dans ces études étaient:

- séparer le temps de séjour hydraulique du temps de rétention de la boue,
- limiter les pertes en biomasse en maintenant toute la biomasse en permanence dans le réacteur, grâce à la séparation membranaire et donc améliorer la qualité de l'eau traitée
- retenir des matériels solubles pas facilement biodégradables
- augmenter la concentration de boue dans le bioréacteur

Aux Etats-Unis, en Afrique du Sud, mais surtout au Japon (au milieu des années 80), ce type de bioréacteurs a connu un développement dans le traitement et la réutilisation des eaux résiduaires urbaines (Kimura, 1991). Les objectifs étaient *de diminuer la consommation d'eau, de résoudre le problème de pollution et de récupérer l'énergie des polluants.*

Le concept de BAM Anaérobie est schématisé sur la Figure I.5. L'effluent à traiter entre dans le bioréacteur et les matières organiques biodégradables présentes dans l'eau sont consommées par les microorganismes anaérobies.

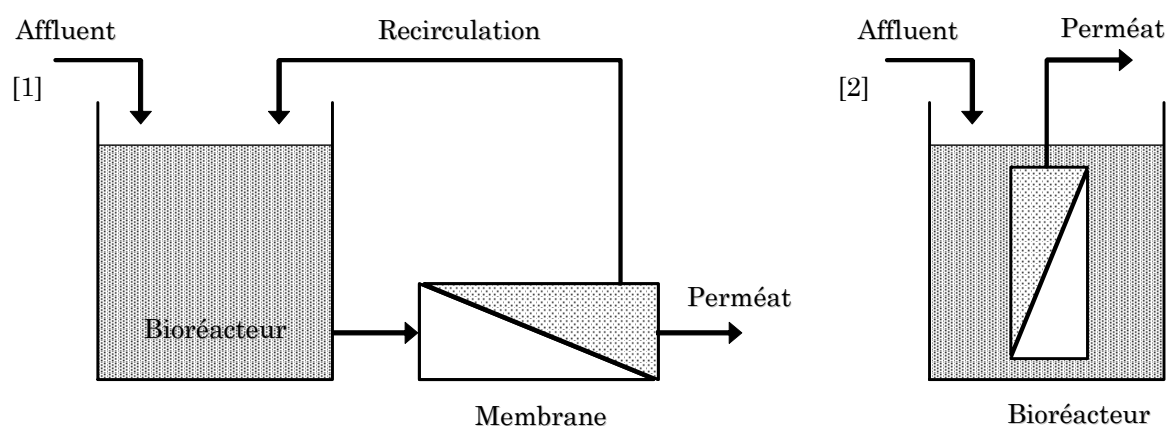


Figure I.5. Concept de bioréacteur à membrane.

[1] Boucle externe. [2] Membrane Immersée

Le milieu biologique est filtré soit dans une boucle externe de filtration tangentielle alimentée sous pression, soit au travers de membranes immergées en créant une dépression par succion du perméat sous vide.

Le procédé à filtration externe et tangentielle a été le plus largement étudié, alors que le procédé anaérobie à membranes immergées n'a fait l'objet que de quelques travaux.

Selon Choate et al (1983) *l'efficacité d'un procédé anaérobie est lié principalement à la concentration élevée de boue dans le réacteur*, et au fait que le BAM peut travailler avec des temps de séjour des boues élevés (van Lier et al, 2001), permettant un bon développement des microorganismes méthanogènes dont le taux de croissance et le rendement de conversion sont faibles.

Parmi les avantages des BAM anaérobies sur les bioréacteurs anaérobies conventionnels, les plus cités sont:

- une très bonne qualité de l'eau traitée
- une dissociation totale des temps de séjour hydraulique et de la biomasse, quelle que soit la taille de la boue et son niveau de granulation
- la compacité des installations
- la désinfection de l'eau par rétention de bactéries et virus par la membrane, ce qui permet d'envisager la réutilisation des eaux traitées
- la rétention des matières difficiles à dégrader et donc l'amélioration de la biodégradation de ces espèces.

Kayawake et al (1991) constatent l'élimination de composés inhibiteurs et l'amélioration de la décomposition des substances difficilement dégradables. Visvanathan et al (2000) mentionnent également l'élimination, à grande vitesse, de toxines intermédiaires et une plus grande production de biogaz (sans identifier le rôle de la membrane dans cette élimination).

Même si Ross et al (1994) affirment que *la digestion anaérobie et l'ultrafiltration sont des procédés admirablement complémentaires, interdépendants et synergiques*, car les bactéries consomment probablement les colloïdes responsables du colmatage (lesquels ne sont pas spécifiés par les auteurs) et la membrane retient des substrats pour les microorganismes, ces synergies sont très complexes et restent encore à vérifier et à caractériser.

I.2.2. Configuration des BAM anaérobies

I.2.2.1. Le bioréacteur

La plupart des configurations de bioréacteurs anaérobies présentées sur la figure I.4 ont été testés en couplage avec un procédé de filtration membranaire. Les *réacteurs parfaitement mélangés anaérobies* sont les plus utilisés comme BAM anaérobies: Nagano et al (1992), Strohwald (1993a), Harada et al (1994), Ince et al (1995, 1997), Choo et Lee (1996a, 1996b, 1998), Kang et al (1996, 2002), Elmaleh et Abdelmoumni (1998), Lu et al (1999), Choo et al (2000), Fuchs, et al (2003).

Des *bioréacteurs à deux étages* (acidogènes et méthanogènes) ont été testés par Anderson et Fernandes (1986a, 1986b), Cadi et al (1994a, 1994b), Lee et al (2001) et par Arros-Alileche et al (2003), dans le but d'une meilleure stabilité du procédé, comme le recommandent Choate et al (1983) et Strohwald (1991).

Les réacteurs anaérobies à boue granulaire de type UASB couplés à une membrane à boucle externe, ont été étudiés par Ross et al (1990), Strohwald (1991), Kimura (1991), Bailey et al (1994), Kiriya et al (1994), Hall et al (1995), Cho et Fane (2002a, 2002b) et Hernández et al (2002).

D'autres systèmes moins conventionnels comme le *Clarigester* (Ross et al, 1992), les *Lits Fluidisés*, les *Lits Fixés* (Kimura, 1991) et les *Réacteur Hybride* (Wen et al, 1999) ont aussi été testés.

Il ressort de ces travaux que, quelle que soit la configuration du bioréacteur, la filtration tangentielle dans des membranes externes et la recirculation des boues conduit à une diminution de la taille des agrégats bactériens du fait des forts effets de cisaillement dans le module de filtration et surtout dans la pompe de recirculation. Cette destruction conduit à une diminution de l'activité biologique (Brockmann et Seyfried, 1996; Ghyyot et Verstratete, 1997; Hernández et al, 2002).

La diminution de la taille des agrégats peut également avoir un impact sur le colmatage. Le maintien d'un agrégat bien structuré avec une forte cohésion constitue un avantage certain puisqu'il génère des résistances moins importantes lors de la filtration.

Le couplage d'une membrane aux réacteurs à boues granulaires constitue donc une perspective intéressante. La structuration des granules ne se justifie alors plus

seulement pour la sédimentation, mais aussi dans ce cas pour minimiser les phénomènes de colmatage.

La structure et la taille idéales pour l'agrégat biologique dans un BAM anaérobie restent donc un point particulièrement important pour simultanément avoir une bonne activité biologique et minimiser les phénomènes de colmatage.

En ce qui concerne le couplage bioréacteur-membrane, à l'exception de quelques publications, tous les travaux sur les BAM anaérobies ont été réalisés sous une configuration de boucle externe avec recirculation.

Les essais réalisés avec des membranes immergées sont relativement récents. Anderson et Fernandes (1986a) qui ont travaillé avec une *membrane macroporeuse* (ou filtre) de 90 μm , immergée dans une phase acidogène, ont été les premiers à étudier un BAM anaérobie avec des membranes immergées. Ils ont testé un système avec séparation des phases acidogènes et méthanogènes, chacune d'elles équipée d'une membrane, dans l'objectif de retenir la biomasse spécifique.

En 1991, Kayawake et al (1991) sont les premiers à publier les résultats d'un système anaérobie, à une phase, avec une membrane céramique immergée, pour le traitement de la liqueur de boue d'égout; *haute consommation énergétique, large surface requise et complexité du procédé BAM à boucle externe avec recirculation*, sont les arguments présentés par cette équipe pour justifier la recherche sur les bioréacteur anaérobies à membranes immergées.

Dix ans après, d'autres travaux sur les membranes immergées dans les bioréacteurs anaérobies sont apparus. Wen et al (1999) ont travaillé sur le traitement des eaux résiduaires urbaines avec un bioréacteur hybride anaérobie avec une membrane type fibres creuses immergées. Lee et al (2001) ont repris la conception du BAM anaérobie à deux phases, mais ils ont seulement étudié leur application pour le traitement des eaux de porcherie, en utilisant une membrane de cellulose pour la phase acidogène.

Hernández et al (2002) ont étudié l'effet d'une cartouche de filtration immergée sur la structure et l'activité de la biomasse anaérobie, alors que Hu et Stuckey (2001) ont travaillé sur la performance d'un système avec une membrane plane immergée.

Concernant les systèmes à boucle externe et à la filtration tangentielle il a été démontré que cette configuration permet d'obtenir des flux élevés (jusqu'à 80 l/m².h), ce qui permet de minimiser la surface membranaire nécessaire pour le procédé.

Dans les systèmes à membranes immergées, les valeurs de flux sont comprises entre 5 et 20 l/m².h, ce qui à première vue semble être un sérieux désavantage pour cette technologie. Cependant, la consommation spécifique d'énergie par volume unitaire d'eau traitée est très inférieure dans les systèmes avec membrane immergée (<1 kW/m³), en comparaison avec les valeurs traditionnelles des systèmes à boucle externe (jusqu'à 3,0 kW/m³).

I.2.2.2. Membrane

I.2.2.2.1. Géométrie

La membrane de type *tubulaire* dans une boucle externe a été la plus utilisée par les différents chercheurs pour le couplage Digestion Anaérobie – Procédé Membranaire. Choate et al (1983), Nagata et al (1989), Shimizu et al (1989), Imasaka et al (1989), Kayawake et al (1991), Kimura (1991), Strohwalde (1991, 1993a, 1993b), Bailey et al (1994), Beaubien et al (1996), Cadi et al (1994a, 1994b), Trouvé et al (1994), Ince et al (1995, 1997), Elmaleh et Abdelmoumni (1998), Choo et al (2000), Kang et al (2002) et Arros-Alileche et al (2003) ont travaillé avec ce type de membrane, chacun avec des matériaux différents comme la céramique, l'acier inoxydable, le polypropylène (PP), la polyéthersulfone (PES) et la polysulfone (PS), et membrane de la microfiltration (tailles de pores de 0,1 µm) pour les plus ouvertes, jusqu'à des seuils de coupure très bas (40 kDa).

Certains auteurs comme Grethlein (1978), Li et al (1985), Kimura (1991), Harada et al (1994), Tanaka et al (1994), Choo et Lee (1996a, 1998), Choo et al (2000), Lu et al (1999), Hu et Stuckey (2001), Cho et Fane (2002) et Yiliang (2002) ont utilisé des membranes *planes* pour les BAM anaérobies. Hu et Stuckey (2001) ont même utilisé des membranes planes immergées dans le bioréacteur.

Enfin, les membranes les moins utilisés, mais peut-être les plus prometteuses, sont les *fibres creuses*, testées par Kimura (1991), Hogetsu et al (1992), Kiriya et al (1994), Wen et al (1999) et sous forme de *cartouches de filtration* utilisés par Anderson et Fernandes (1986b) et Hernández et al (2002). Celles-ci ont en effet des valeurs très élevées de surface spécifique (entre 1,000 et 10,000 m²/m³). Par comparaison les

membranes planes ou tubulaires ont seulement une surface spécifique entre 100 et 400 m²/m³.

Presque la moitié des recherches sur les BAM anaérobies et une configuration de type boucle externe ont été réalisées avec des membranes tubulaires. L'autre moitié a été réalisée avec des membranes planes et de type fibres creuses. Dans les systèmes immergés les trois différents types de membranes ont été utilisées équitablement.

Le Tableau I.1 présente une synthèse des différents types de membranes utilisées dans les études de BAM anaérobies.

Tableau I.1. Caractéristiques des membranes utilisées dans les systèmes BAM anaérobies

	Surface Membrane (m ²)	Type Membrane	Matériel Membrane	Configuration	Taille Pore (µm-Da)	Référence
1	0,007	Plane		EXT		Grethlein, 78
2	144	Tubulaire		EXT		Choate, 83
3		Plane	PS	EXT		Li, 85
4		Cartouche		IMM	90	Anderson, 86a
5	0,01			EXT	0,5	Anderson, 86b
6	0,003	Tubulaire	Céramique	EXT	0,2	Nagata, 89
	0,002	Tubulaire	INOX	EXT	0,2	
	0,002	Tubulaire	PP	EXT	0,2	
7		Tubulaire		EXT		Shimizu, 89
8	0,01	Tubulaire	Oxyde d'aluminium	EXT	0,2 - 0,57	Imasaka, 89
9	0,44	Tubulaire	PES	EXT	40000	Strohwal, 91
10	100	Fibres Creuses	PVA/PS	EXT	15000	Kimura, 91
	54	Fibres Creuses	PE	EXT	0,1	
	50	Fibres Creuses	PVA/PS	EXT	15000	
	54	Fibres Creuses	PE	EXT	0,1	
	10	Plane	Alumina	EXT	0,2	
	12	Plane	PS	EXT	2000000	
	20	Plane	PS	EXT	2000000	
	24	Tubulaire	Alumina	EXT	0,16	
30	Fibres Creuses	PVA/PS	EXT	15000		
11	1,1	Tubulaire	Céramique	IMM	0,1	Kayawake, 91
	1,1	Tubulaire	Céramique	IMM	0,1	
	1,1	Tubulaire	Céramique	IMM	0,1	
12			PS	EXT	2000000	Minami, 91
13	12		PS	EXT	2000000	Nagano, 92
14	3,1	Fibres Creuses	Polyacronitrile	EXT	13000	Hogetsu, 92
15	0,44	Tubulaire	PES	EXT	40000	Strohwal, 93a
16	0,44	Tubulaire		EXT	40000	Strohwal, 93b
17	0,007	Plane	Cellulose	EXT	5	Tanaka, 94
		Plane	Cellulose	EXT	3	
		Plane	Cellulose	EXT	1,2	
		Plane	Cellulose	EXT	0,80	
		Plane	Cellulose	EXT	0,45	
		Plane	PS	EXT	0,45	
18	1,40			EXT	0,2	Beaubien, 94
19	0,2	Tubulaire	Céramique	EXT	0,2	Cadi, 94a

20	0,2	Tubulaire	Céramique	EXT	0,2	Cadi, 94b
21	0,44	Tubulaire		EXT		Ross, 94
	1,8	Tubulaire		EXT		
	9,6	Tubulaire		EXT		
	200	Tubulaire		EXT		
	800	Tubulaire		EXT		
22	4,0	Fibres Creuses	PVA/PS	EXT	8000	Kiriyama, 94
23				EXT	10000	Fakhru'l-Razi, 94
24	0,02	Plane	PS	EXT	3000000	Harada, 94
25		Tubulaire		EXT		Bailey, 94
26	1,40	Tubulaire	Céramique	EXT	0,2	Trouvé, 94
27				EXT	10000	Hall, 95
28	0,02	Tubulaire	Fluoropolymère	EXT	200000	Ince, 95
29	0,03	Plane		EXT	20000	Choo, 96
30	0,20	Tubulaire	Céramique	EXT	0,2	Beaubien, 96
31	0,05	Tubulaire	Fluoropolymère	EXT	200000	Ince, 97
32		Tubulaire	Zirconium	EXT	0,08 - 0,2	Elmaleh, 98
33	0,02	Plane	Fluoropolymère	EXT	20000	Choo, 98
34				EXT	200000	Fakhru'l-Razi, 99
35	0,30	Fibres Creuses	PE	IMM	0,03	Wen, 99
36		Tubulaire	Céramique	EXT	0,14	Choo, 00
		Tubulaire	PP	EXT	0,2	
		Plane	DDS	EXT	0,1	
37			Cellulose	IMM	0,5	Lee, 01
38	0,11	Plane	PE	IMM	0,4	Hu, 01
39		Plane	PVDF	EXT	0,22	Cho, 02
40	0,05	Cartouche	PP	IMM	10-100	Hernández, 02
41	0,01	Tubulaire	PP		0,2	Kang, 02
	0,01	Tubulaire	Céramique		0,14	
42	0,64	Plane	PES	EXT	20000	Yiliang, 02
43	0,045		Céramique	EXT		Arros-Alileche, 03
44	0,13		Céramique	EXT	0,2	Fuchs, 03

EXT. Membrane en configuration boucle externe

IMM. Membrane immergée

I.2.2.2.2. Matériaux des membranes utilisés

La plupart des travaux de recherche sur les couplages BAM anaérobies ont porté sur des membranes organiques hydrophobes. *Polysulfone* (PS), *Polyethersulfone* (PES) et *PVA/PS* ont été utilisés par Li et al (1985), Strohwalde et al (1991), Kimura (1991), Minami et al (1991), Nagano et al (1992), Strohwalde (1993a), Kiriyama et al (1994), Harada et al (1994) et Yiliang (2002). Hogetsu et al (1992) ont utilisé le *Polyacronitrile*; le *Fluoropolymère* a été utilisé par Ince (1995, 1997), Choo et Lee (1998) et Cho et Fane (2002a); des membranes en *Polyéthylène* et *Polypropylène* ont été utilisées par Kimura (1991), Choo et al (2000), Wen et al (1999), Hu et Stuckey (2001), Hernández et al (2002) et Kang et al (1996); des membranes en acétate de *Cellulose* par Lee et al (2001).

D'autres publications citent l'utilisation de membranes inorganiques comme l'*oxyde d'aluminium* (Imasaka et al, 1989; Kimura, 1991; Fuchs et al, 2003) et l'*oxyde de zirconium* (Elmaleh et Abdelmoumni, 1998; Kang et al, 2002; Arros-Alileche et al, 2003).

La majorité des travaux ont donc été réalisés avec des membranes organiques, sans doute à cause du coût trop élevé des membranes inorganiques pour de applications à faible valeur ajoutée comme le traitement d'eau.

I.2.2.2.3. Taille des pores

Toute la gamme des tailles de pores des membranes, a été testée dans les différents travaux de recherche. Des membranes de taille de pore moyen (*entre 0,08 et 0,5 μm*) ont été testées par la plupart des auteurs: Anderson et al (1986a), Nagata et al (1989), Imasaka et al (1989), Kimura (1991), Kayawake et al (1991), Beaubien et al (1996), Cadi et al (1994b), Trouvé et al (1994), Elmaleh et Abdelmoumni (1998), Choo et al (2000), Lee et al (2001), Hu et Stuckey (2001), Kang et al (1996), Cho et Fane et al (2002b) et Fuchs et al (2003).

Des barrières filtrantes avec un grand seuil de coupure (*90 μm*) ont été utilisées par Anderson et Fernandes (1986b), Hernández et al (*10 et 100 μm*), Tanaka et al (*5 μm*), Kimura, Minami et al et Nagano et al (*2.000.000 Dalton*) et Harada et al (*3.000.000 Dalton*).

Enfin, des membranes avec un seuil de coupure très faible, entre 8.000 et 40.000 Dalton, ont été utilisées par Strohwalde (1991, 1993a, 1993b), Kimura (1991), Hogetsu et al (1992), Kiriya et al (1994), Fakhru'l-Razi (1994), Hall et al (1995), Choo et Lee (1996a, 1998), Wen et al (1999) et Yiliang (2002).

La sélection de la taille des pores dépend naturellement du type de composés que l'on cherche à retenir avec la membrane. Si l'objectif est de retenir principalement la biomasse et de garantir une bonne qualité de l'effluent (faible concentration en matières en suspension et en microorganismes), une membrane de microfiltration avec une taille moyenne des pores entre 0,1 et 0,45 μm semble la plus adaptée. Par contre si l'objectif est de retenir des substances dissoutes, difficilement dégradables et à haut poids moléculaire, une membrane d'ultrafiltration est préférable, mais elle va par ses effets de rétention modifier fortement les propriétés du surnageant biologique (Massé, 2004).

I.2.3. Performances et conditions opératoires

Le Tableau I.2 présente une synthèse des principaux paramètres opératoires et des performances obtenues dans les différents travaux de recherche sur les BAM anaérobies.

Tableau I.2. Performance des BAM Anaérobies

	V (m ³)	Surf. Memb. (m ²)	(m ² Memb/m ³ R)	Type d'eau	TSH (h)	Temp. (°C)	DCO _i (g/l)	Cv (kg DCO/m ³ .j)	Boue (g/l)	% DCO	Flux (l/m ² .h)	Reference
1	0,1	0,007	0,07	L'eau urbaine						85-95	25	Grethlein, 78
2	300	144	0,5	Amidon	108	26-36	17				25	Choate, 82
3	37			Amidon	45-178	35	28-62	8-16	22-32	95-99		Li, 84
4	0,01			Synthétique	185	35		1-12	11,5	98-99	1	Anderson, 86a
5	0,02	0,01	0,6	Brasserie		35			15,8		30	Anderson, 86b
6						37			3			Shimizu, 89
7		0,01				52			5			Imasaka, 89
8	0,10	0,44	4,4	Brasserie	19-80		6,8	17	50	98	6-10	Strohwal, 91
9	5,4	100	18,5	L'eau urbaine		26	1,1			94	16	Kimura, 91
	1,0	54	54,0	L'eau urbaine		26	2,2			98	24	
		50		Graisse et Protein		33	9,7			91	8	
		54		Amidon		37	36			75	16	
		10		Amidon		33	29			80	10	
	8,3	12	1,4	Alcool Ferm		30	18			39	14	
	7,0	20	2,9	Pulpe et Papier		35	28			96	12	
	7,0	24	3,4	Pulpe et Papier		48	19			92	27	
0,4	30	75,0			30	26			92	7		
10	0,2	1,1	5,3	Boue d'égout	48	37	11	4	10	79	3	Kayawake, 91
	0,2	1,1	5,3	Boue d'égout	24	37	9,2	8	10	83	5	
	0,2	1,1	5,3	Boue d'égout	12	37	10	16	20	80	8	
11	5,0			Pulpe et Papier		53	11	4-20 ¹	2-7	92 ²		Minami, 91
12	5,5	12	2,2	Distillerie		37		2-10	6,3	98		Nagano, 92
13	4,5	3,1	0,7			37-57	102 ³	20		89 ⁴	17	Hogetsu, 92
14	0,10	0,44	4,4	Jus des Fruits				0,5-1,5	20-38	95	20-25	Strohwal, 93a
15	0,05	0,44	8,8	Acide Acétique				1,0	29	94	20-30	Strohwal, 93b
16	0,05	0,44	8,8	Brasserie	19	35	6,7	17	30-50	97	10-40	Ross, 94
	2,4	1,8	0,7	Distillerie	79	35	37	12	30-50	93	40-80	
	3,0	9,6	3,2	Malt	19	35	3,5	5	10	77	20-40	
	80	200	2,5	Oeufs	31	30	8,0	6	10-30	95	15-30	
	2610	800	0,3	Mais	125	35	4,0-15	3	23	97	10-70	
17	30,4	4,0	0,1	Egout		18	0,3	2,8	58	95 ²		Kiryiyama, 94
18	0,1			Industriel	87-96	35	46-84	12-20	31-38	96-99		Fakhru'l-Razi, 94
19	0,01	0,02	2,0	Industriel	48-120	35	5,0	1,0-2,5	15	98	62	Harada, 94
20	0,009			Synthétique		30	5,0			92-98	15	Bailey, 94
21	0,008	0,2	26,7	Amidon	6-135	35		2-24	40	80	10-20	Cadi, 94
22	0,005			AOX	24	35			10-20		61	Hall, 95
23	0,12	0,02	0,2	Brasserie		36	80-90	1-28		98		Ince, 95
24	0,004	0,03	8,4	Distillerie	240-360	55	23		0,9-2,4		10	Choo, 96
25	0,01	0,20	28,6		24	35			10	95	29-65	Baeaubien, 96
26	0,12	0,05	0,4	Brasserie		36		2,5	10	98		Ince, 97
27	0,01			Acide Acétique		35				95 ²	72	Elmaleh, 98
28	0,004	0,02	4,2	Distillerie		55	35	1,5	1,6-2,8		15	Choo, 98
29	0,05			Huile de Palme	68-76	35	39-68	14-22	50-57	92-94	28	Fakhru'l-Razi, 99
30	0,018	0,30	16,9	L'eau urbaine	4-6		2,6	0,5-12,5	16-22,5	97	5	Wen, 99
31	0,005					55						Choo, 00
	0,005					55						
	0,005					55						
32	3,0			Porcherie	24-48	35	6,0			50-80	10-20	Lee, 01
33	0,003	0,11	36,7	Synthétique	10-30	35	0,4			68		Hu, 01
34	0,005	0,05	10,0	Mélasse	36	20		0,3-10		50-60	80-100	Hernandez, 01
35	0,01	0,01	2,0	Distillerie		55	38,4		2	90		Kang, 02
36	0,50	0,64	1,28	Mais	50	37	2-15	2-5		70-90		Yiliang, 02
37	0,009	0,05	5,23	Laitière	27,0	30,0	4,1	3-12		19	5-8	Arros-Alileche, 03

La plupart des travaux (plus de 60%) ont été effectués sur des petits bioréacteurs (entre 3 à 400 l), presque un quart des études ont été réalisées avec des installations pilotes de taille moyenne (entre 1,0 et 8,3 m³) et seulement un peu plus de 10% a été réalisé à

grande échelle (entre 30,4 et 2610 m³). Cette situation permet de voir que ce type de technologie reste encore aujourd'hui essentiellement dans le domaine de la recherche.

I.2.3.1. Température

Presque 70% des travaux de recherche ont été effectués sous conditions mésophiles, avec des températures entre 30 et 37 °C, ceci étant une des meilleures gammes pour les procédés anaérobies. Un cinquième des publications reportent des températures thermophiles (48 - 57 °C) de travail et uniquement un peu plus de 10% ont travaillé dans la gamme psychrophile avec des températures entre 18 et 26 °C.

Ross et al (1990) obtiennent une amélioration de 2% sur le flux de perméat par degré supplémentaire dans le bioréacteur. Les mêmes conclusions ont été obtenues par Hogetsu et al (1992), qui ont mesuré une augmentation du flux de perméat depuis 32 l/m².h à 40 °C jusqu'à 43 l/m².h à 47 °C.

Cette amélioration du flux avec la température est liée essentiellement à deux phénomènes:

- la diminution de la viscosité dans le surnageant du BAM
- une augmentation de l'activité biologique et donc peut-être une consommation plus forte de substances organiques responsables du colmatage de la membrane.

Cependant une activité biologique plus forte peut aussi produire une quantité plus grande de matière organique lentement biodégradable, comme les produits microbiens solubles (PMS), qui peuvent augmenter le colmatage de la membrane. Alors, si les conditions mésophiles et thermophiles sont plus performantes pour l'élimination de la matière organique de l'eau à traiter, elles entraînent aussi une plus forte production de PMS et d'autre type de substances microbiennes. On peut donc se demander quelle est la température optimale dans le domaine des BAM anaérobies si on cherche un compromis entre activité biologique forte et colmatage faible

I.2.3.2. Charge organique

Plus de la moitié des travaux de recherche sur le BAM anaérobie (56%) ont été réalisés dans une gamme de charge de 0,5 à 8,0 kg DCO/m³.j, c'est à dire une charge organique relativement faible pour un réacteur anaérobie, avec des concentrations en DCO entre 3,5 et 35,0 g/l (dans l'effluent à traiter).

Seulement 22% des travaux ont été conduits avec une forte charge organique (entre 20 et 28 kg DCO/m³.j), avec un fort abattement de DCO (89 - 99%) et des conditions opératoires stables (Minami et al, 1991; Hogetsu et al, 1992; Cadi et al, 1994a; Fakhru'l-Razi, 1994; Ince et al, 1995; Fakhru'l-Razi et Noor, 1999). Les autres publications reportent une élimination de la DCO comprise entre 80 et 99% pour des charges organiques maintenues entre 8 et 17 kg DCO/m³.j.

70% des publications rapportent une efficacité d'élimination de la DCO supérieure à 90%, un quart entre 75 et 89% et seulement 11% des études observent un abattement de DCO inférieur à 74%. Pour les BAM anaérobies à membrane immergée l'efficacité a été évaluée entre 50 et 99% (Anderson et al, 1986a; Kayawake, 1991; Lee et al, 2001; Hu et Stuckey, 2001; Hernández et al, 2002).

Clairement l'efficacité du procédé est fortement liée au type de configuration et de membrane utilisés, mais surtout aux conditions opératoires, au type d'eau à traiter et aux charges organiques appliquées.

En ce qui concerne les paramètres de dimensionnement comme la température, le temps de séjour hydraulique et la charge organique, les conditions utilisées par les chercheurs sont très variées.

I.2.3.3. Concentration en biomasse

Une large gamme de concentrations en biomasse a été utilisée dans les BAM anaérobies. Près de 40% des chercheurs, profitant de la rétention totale de biomasse offerte par la membrane ont travaillé à des concentrations en microorganismes élevées, comprises entre 20 et 50 g/l (Li et al, 1985; Strohwalde (1991, 1993a, 1993b), Ross et al, (1994), Cadi et al, 1994a et Fakhru'l-Razi, 1994); Kiriyaama et al (1994) ont essayé la plus haute concentration de biomasse reportée, 58 g/l.

Toutefois si une plus haute concentration en biomasse dans le réacteur peut conduire à une meilleure capacité de traitement, ceci conduit également à une augmentation de la viscosité apparente de la suspension. Ceci peut occasionner une diminution du flux et des difficultés pour évacuer le biogaz produit, alors que la production de substances métaboliques est plus élevée. Certains auteurs comme Rittmann et al (1987) et Hao et Lao (1988) ont montré que de hautes concentrations de biomasse dans un bioréacteur conduisent à une plus forte production de PMS. Il peut donc être nécessaire de limiter la

concentration de biomasse dans un BAM dans l'objectif de maintenir un niveau plus faible de colmatage de la membrane.

Beaubien et al (1996) ont obtenu une relation entre la concentration en biomasse et la viscosité de la suspension, présentée sur la Figure I.6, qui confirme l'augmentation de la viscosité apparente de la suspension en fonction de la concentration en biomasse dans le bioréacteur.

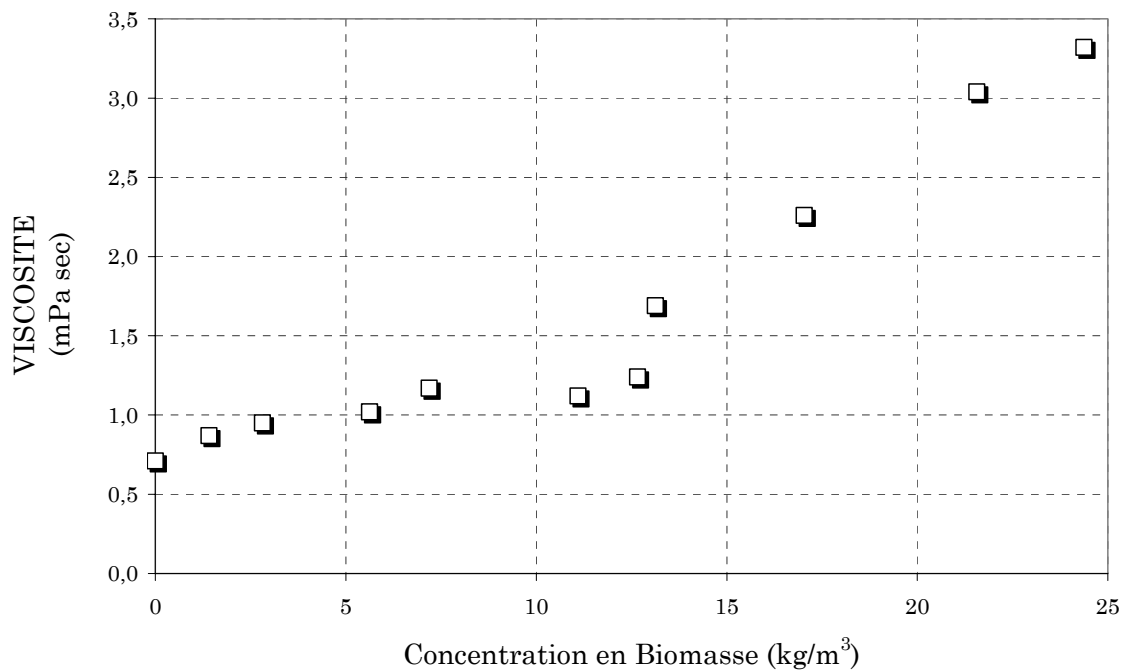


Figure I.6. Influence de la concentration en biomasse sur la viscosité (Adapté de Beaubien et al, 1996)

Choo et Lee (1996a) ont observé une diminution de la concentration en biomasse dans un BAM anaérobie à membrane externe de 3000 mg/l jusqu'à 300 mg/l, dans un période de 20 jours. Ce résultat a été expliqué par *le stress mécanique exercé sur les flocs biologiques pendant la recirculation des microorganismes*, ce qui peut être responsable d'un procédé de lyse cellulaire.

On peut déplorer l'absence d'une étude de fond sur l'effet de la concentration en biomasse dans un bioréacteur anaérobie sur des paramètres importants comme: la production de PMS et d'EPS et le potentiel de colmatage de la membrane.

I.2.3.4. Structure et activité de la biomasse

En ce qui concerne la macrostructure de la biomasse, la plupart des travaux ont été effectués sur des biomasses floculées de petite taille de particules, sans justifier la raison de ce choix.

Choo et Lee (1998) ont observé que lorsque la taille de la biomasse diminue, la résistance à la filtration est plus grande (Figure I.7). Ce comportement peut être décrit par le modèle de résistance de dépôt de Carman-Kozeny et conduit à conforter l'idée que maintenir une biomasse avec des tailles de particules importantes n'est pas seulement important pour avoir une forte activité biologique, mais aussi en terme de maîtrise du colmatage.

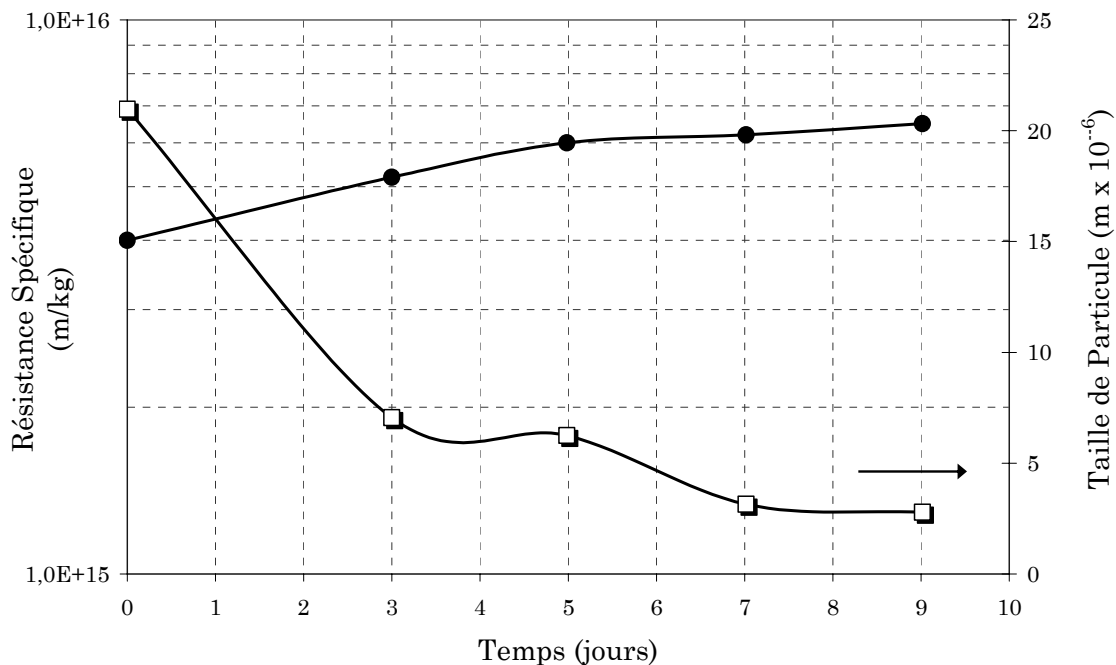


Figure I.7. Influence de la taille de la biomasse sur la résistance spécifique (Adapté de Choo et Lee, 1998)

Elmaleh et Abdelmoumni (1998) observent une taille moyenne de la biomasse constante de 13 μm pendant des essais de longue durée (300 j) avec une membrane en configuration boucle externe. Cependant, Wisniewski et al (2000) ont observé une faible diminution de la gamme des tailles de la biomasse du fait de la vitesse de cisaillement sur la membrane en configuration boucle externe, pour des essais de dénitrification avec une boue d'une usine de traitement des eaux municipales. Cette diminution de la taille des floes et la présence d'une concentration plus importante de biopolymères sont responsables d'une augmentation de la résistance totale à la filtration (Wisniewski et Grasmick, 1998).

Beaubien et al (1996) ne constatent pas de perte d'activité de la biomasse, pour une configuration boucle externe et une courte période d'essai. Cependant, Brockmann et Seyfried (1996) assurent que *le stress mécanique ... peut briser facilement les relations étroites nécessaires pour le transfert d'hydrogène entre des espèces* et ont trouvé que *si toute la biomasse du réacteur est recirculée à travers la membrane vingt fois par jour, 50% de l'activité de la boue se perdrait*. De même, Ghyoot et Verstraete (1997) ont reporté que *le déplacement de la boue anaérobie à travers l'unité de filtration perturbe les interactions entre les différents types d'espèces dans le consortium anaérobie, à cause des contraintes de cisaillement dans les parties mécaniques de l'unité de filtration*.

Nagano et al (1992) travaillant avec un BAM à boucle externe observent *la perte de l'activité méthanogène de la biomasse pour des essais en utilisant l'acétate comme substrat, mais une amélioration quand l'essai est réalisé avec le formate*. Harada et al (1994), également observent une *perte d'activité méthanogène et l'attribuent à une dégradation endogène des cellules*. De même Ince et al (1995) ont observé une petite augmentation de l'activité méthanogène, suivie par une forte diminution (50%) de l'élimination de la DCO dans un bioréacteur anaérobie parfaitement mélangé couplé une membrane en configuration boucle externe.

Pour finir Hernández et al (2002) ont caractérisé l'évolution de la structure et de l'activité de la biomasse anaérobie pour un bioréacteur anaérobie type UASB couplé à une cartouche de filtration immergée. Ils ont observé une faible augmentation de la taille des granules (Figure I.8) et une amélioration de l'activité méthanogène (Tableau I.3), expliquées par l'absence de stress physique sur les microorganismes dans la configuration à membrane immergée.

La plupart des études ont été orientées sur l'effet de la biomasse (taille, structure, morphologie) sur le colmatage de la membrane, mais il existe très peu d'études de l'effet de la membrane sur l'activité et la structure de la biomasse. Il apparaît clairement que les procédés à membranes immergées présentent moins d'effets négatifs sur la structure de la biomasse. Mais est-ce que l'hydrodynamique associée à une membrane immergée est plus efficace pour la maintenance de l'activité méthanogène de la boue? A long terme la membrane immergée affecte t-elle la taille moyenne de la biomasse et son niveau de granulation? Voire son écologie?

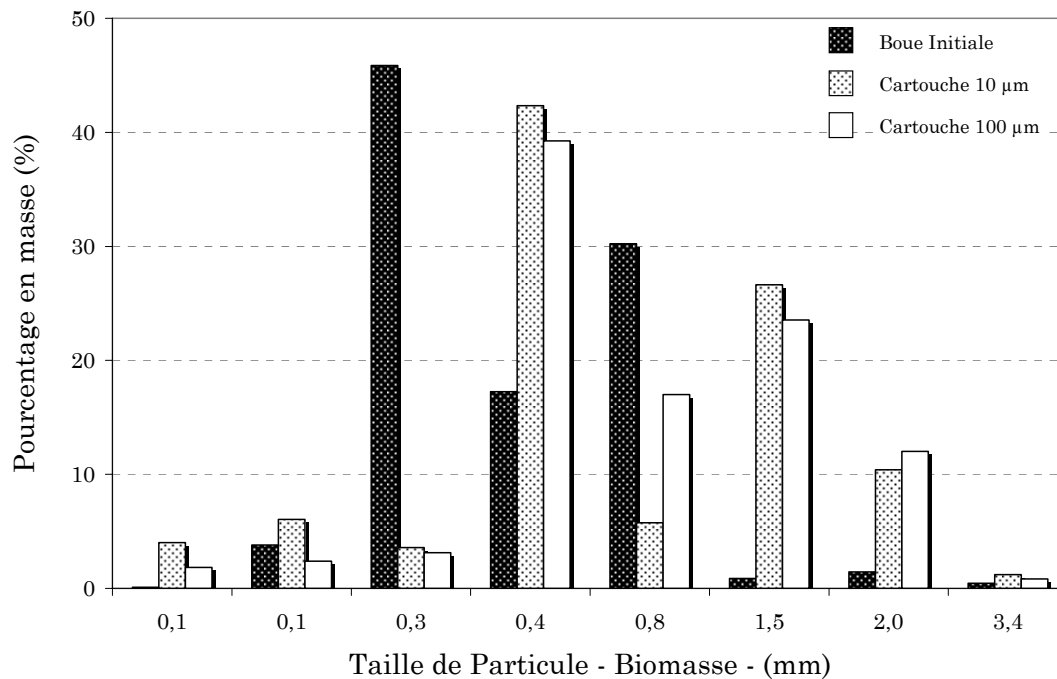


Figure I.8. Evolution de la granulométrie dans un BAM anaérobie à membrane immergée (Adapté de Hernández et al, 2002)

Tableau I.3. L'évolution de l'activité méthanogène dans un BAM anaérobie avec cartouches de filtration immergées (Adapté de Hernández et al, 2002)

Biomasse	Activité Méthanogène (kg DCO/kg MVS.j)	Temps d'opération (j)	Cv (kg DCO/m ³ .j)
Boue Initiale	0,85	0	
Réacteur 10 µm	0,99	40	0,6
Réacteur 10 µm	0,96	80	1,0
Réacteur 100 µm	1,13	40	0,6
Réacteur 100 µm	1,05	80	1,0

I.2.4. Colmatage et conditions de filtration

Nous verrons dans ce paragraphe que parmi les paramètres dont l'influence a été étudiée sur le flux transmembranaire, on peut distinguer des paramètres opérationnels (temps de séjour hydraulique, vitesse de circulation liquide, insufflation de gaz), et des paramètres physico-chimiques et biologiques du fluide biologique (concentration en biomasse, granulométrie des agrégats).

1.2.4.1 Définition du colmatage

Le colmatage des membranes rassemble l'ensemble des phénomènes responsables d'une diminution du flux de perméat: dépôt en surface des colloïdes et particules, dépôt à l'intérieur des pores par des particules ou par formation de substances insolubles (p.e. struvite, calcite, magnésite, etc) dans le cas de membranes de microfiltration, adsorption

dans la surface membranaire ou dans les pores de composés organiques, dont les exopolymères (EPS) et les produits microbiens solubles (PMS). Cette liste rassemble les phénomènes qui peuvent être les plus importants dans le colmatage de membranes couplées à des bioréacteurs anaérobies.

Tous ces effets sont responsables du colmatage global de la membrane et différents auteurs ont décrit cet ensemble de phénomènes par le modèle de résistances en série, comme le présente la Figure I.9. L'influence des différents mécanismes est discutée dans la suite de ce chapitre.

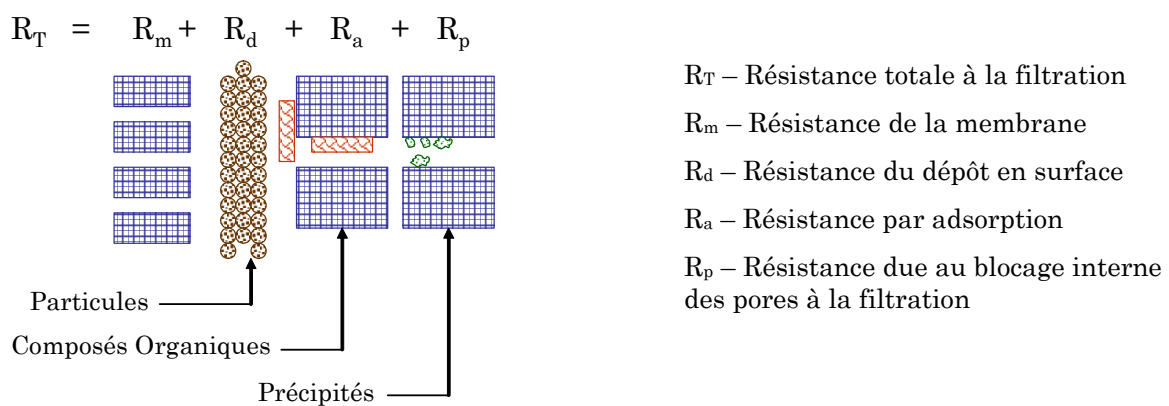


Figure I.9. Modèle conceptuel de résistances au flux

Plus spécifiquement pour les BAM un modèle local de l'évolution du colmatage sous conditions au-dessous de flux critique été développé par Ognier et al (2004), où deux différentes étapes du phénomène de colmatage sont proposées.

I.2.4.2. Flux de perméat

Une large gamme de valeurs du flux de perméat a été testée dans les travaux de recherche sur les BAM anaérobies. Dans presque la moitié des travaux publiés les valeurs moyennes du flux obtenues varient entre *10 et 30 l/m².h*, alors que dans l'autre moitié des flux plus faibles, inférieurs à *10 l/m².h*, et des flux très hauts, supérieurs à *30 l/m².h* sont observés. Le plus haut flux reporté (*80-100 l/m².h*), a été obtenu avec des cartouches de filtration immergées, avec un seuil de coupure élevé de 10 à 100 μm (Hernández et al, 2002).

Suivant les études, deux types de mode de conduite peuvent être distingués. Soit le flux de perméat diminue au cours du temps car il est la conséquence d'une pression transmembranaire imposée de manière constante et d'un niveau de colmatage croissant, comme par exemple dans les travaux avec des systèmes externe de filtration tangentielle. Soit le flux est fixé par une pompe volumétrique en filtration frontale et la pression transmembranaire augmente avec l'augmentation du colmatage.

Les flux transmembranaires obtenus en filtration frontale sont compris entre 1 et 20 l/m².h, alors que les flux obtenus dans les systèmes à filtration tangentielle (majoritaires) varient de 6 à 80 l/m².h.

Plusieurs auteurs ont observé une diminution du flux de perméat, quand la concentration en microorganismes dans le bioréacteur a augmenté. Choo et Lee (1998) suggèrent de travailler à des conditions inférieures au flux critique, pour maintenir le flux de perméat constant pendant de longues périodes, affirmation contradictoire au phénomène observé par Ognier et al (2004). Le flux critique, dont le concept a été au départ défini par Howell (1995) est défini comme le flux de perméat à partir duquel un colmatage devient mesurable, c'est-à-dire qu'un écart à la droite de Darcy devient détectable. Ce flux critique est une caractéristique des interactions fluide/membrane/conditions hydrodynamique au voisinage de la membrane.

Dans les systèmes à boucle externe, le flux critique dépend de la vitesse de circulation dans le module. Par exemple, Strohwalde (1991, 1993a) et Imasaka et al (1989) dans des systèmes à boucle externe reportent *des flux plus grands à des vitesses de circulation plus élevées*.

Peu d'études sont encore disponibles en ce qui concerne l'étude des valeurs de flux critiques ou de flux de transition dans les bioréacteurs anaérobies à membrane.

Ross et al (1994) pour un système à boucle externe ont conclu que *le flux de perméat est fonction de la pression, de la vitesse de circulation, de la température, de la concentration des microorganismes, de la viscosité, de la rhéologie de la boue, de l'activité biologique et du niveau de biodégradabilité de l'effluent*.

Cependant, le flux de perméat dépend également de nombreux facteurs dont la quantité de matières colmatantes, et du niveau de concentration en matière organique. Par exemple, Cadi *et al.* (1994b) remarquent que le flux de perméat diminue quand le temps de séjour hydraulique diminue. Par conséquent, le flux transmembranaire soutenable est certainement variable suivant le niveau de concentration de l'effluent à traiter, ce qui rend encore relativement difficile le choix d'un rapport surface membranaire - volume de bioréacteur pour une configuration donnée.

I.2.4.3. Influence de la concentration et de la structure de la biomasse

La plupart des auteurs ont observé une diminution du flux de perméat, quand la concentration en microorganismes dans le bioréacteur augmente. Cependant, les profils de diminution sont très variables suivant les études.

Ross et al (1990) observent une diminution dans le flux d'une membrane tubulaire couplée à un réacteur anaérobie, de 47 à 15 l/m².h, en réponse à une augmentation de la concentration de biomasse de 37,5 à 62,5 g/l (Figure I.10). De même Strohwald (1991), Strohwald et Ross (1992) et Ross et al (1994) et Choo et Lee (1996a), reportent une amélioration du flux de perméat avec une diminution de la concentration des boues dans des bioréacteurs avec membrane tubulaire externe. Le même phénomène est cité par Li et al (1985), (pour des concentrations de microorganismes entre 10 et 50 g/l) qui suggèrent de fonctionner avec une plus faible concentration de microorganismes pour améliorer le flux. Strohwald (1993b) a réussi à augmenter de 50% le flux, en diminuant la concentration de biomasse de 38 à 20 g/l.

Pour un BAM à boucle externe, Beaubien et al (1996) expliquent cette diminution du flux avec l'augmentation de la concentration de biomasse, *par les phénomènes d'adsorption, de colmatage des pores et de concentration de polarisation*. Selon Harada et al (1994) l'augmentation de la concentration de biomasse dans le bioréacteur, *augmente le dépôt des cellules dans la couche de gel ou membrane dynamique*.

Anderson et Fernandes (1986b) avec un réacteur anaérobie à deux phases séparées observent que la relation *entre la concentration de biomasse et le flux de perméat est de type semi-logarithmique*. Dans la zone de concentration moyenne de biomasse (jusqu'à 16 g/l), la diminution du flux est plus importante que dans la zone des hautes concentrations (supérieures à 16 g/l) où la diminution du flux semble relativement faible (Figure I.11). De plus, la résistance à la filtration de la biomasse acidogène est plus

importante que celle de la biomasse méthanogène. Ceci n'est pas expliqué par les auteurs, mais peut être une conséquence des différences des tailles moyennes de particules et du type d' EPS et de PMS liés à ces différents groupes de microorganismes.

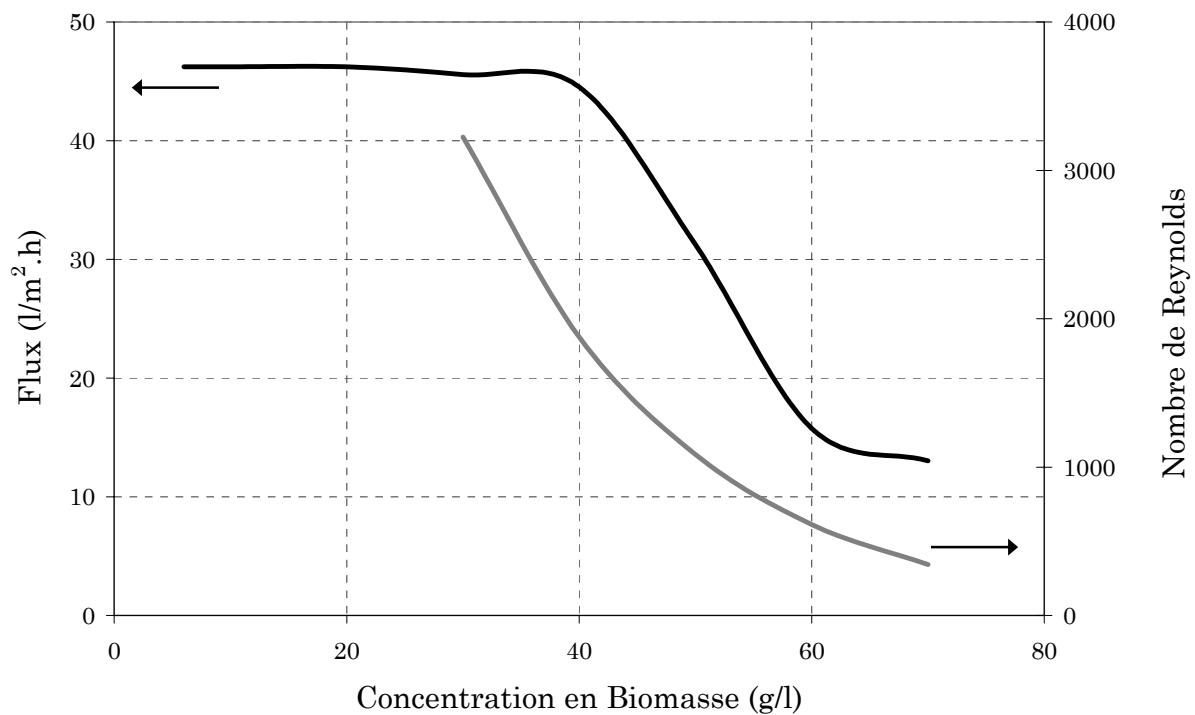


Figure I.10. Relation entre le Flux, le nombre de Reynolds et la Concentration en Biomasse (Adapté de Ross et al, 1990)

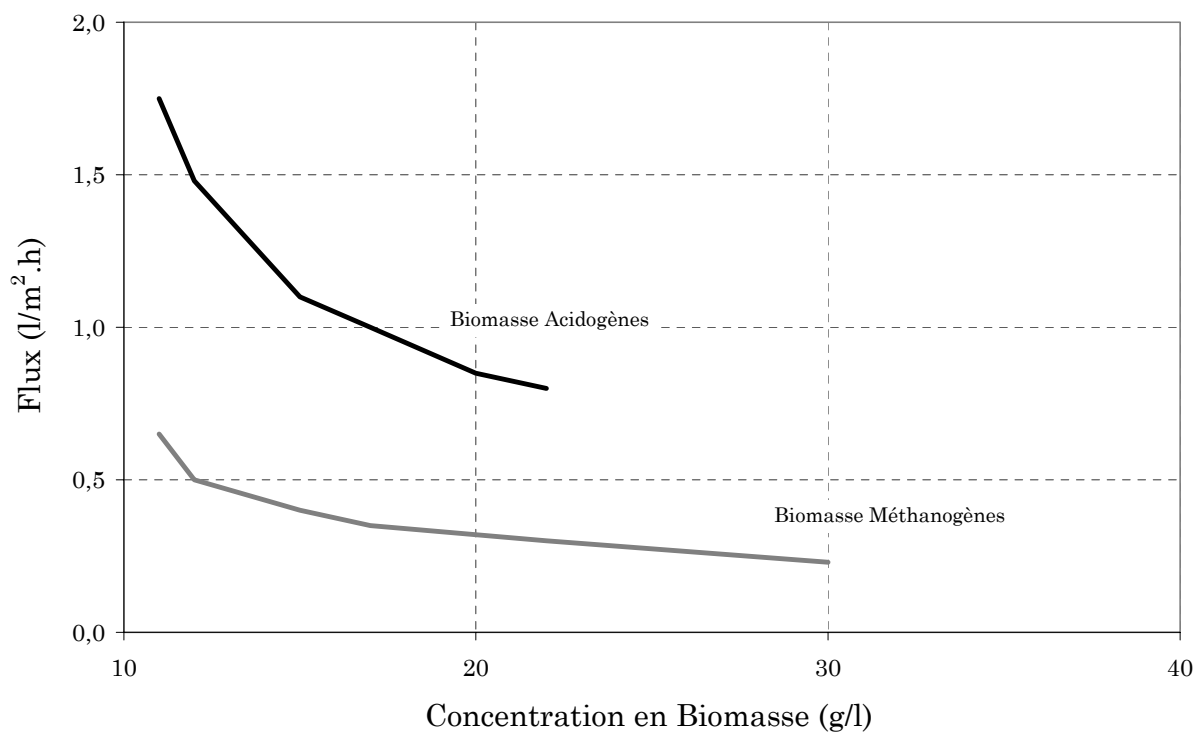


Figure I.11. Variation du Flux avec la Concentration en Biomasse (Adapté de Anderson et Fernandes, 1986)

Avec une membrane à boucle externe, Choo et Lee (1998) observent que la diminution de la taille des floccs de la boue anaérobie (de 16 à 3 μm), conduite à une augmentation de la résistance à la filtration. Ce résultat est cohérent avec le modèle de flux en couches de particules de Carman et Kozeny: une taille de particule plus faible conduit à une diminution de la porosité du gâteau formée, ce qui conduit à une plus forte résistance à la filtration. Cependant, ces mêmes auteurs (Choo et Lee, 1996b) observent et expliquent que l'effet des microorganismes sur le colmatage de la membrane est faible, en comparaison avec celui des colloïdes. Malgré tout cet aspect est controversé puisque Kang et al (1996) par exemple, observent que les principaux responsables du colmatage sur une membrane organique à boucle externe sont les microorganismes.

I.2.4.4. Influence des substances organiques

Ross et al (1992) , avec un réacteur UASB couplé à une boucle externe ont observé que *les valeurs les plus fortes de flux de perméat (jusqu'à 62 l/m².h) ont été obtenues quand le système présente les niveaux les plus élevés de purification biologique. De plus, des faibles valeurs de flux sont observées pendant les augmentations brutales de charge organique dans le réacteur.* Des résultats équivalents ont été reportés par Strohwalde (1993b), qui observe que des surcharges organiques dans les bioréacteurs causent une diminution du flux de perméat. Cependant aucune explication plus approfondie sur le mécanisme exact de colmatage n'a été suggérée. Alors, on peut se poser les questions suivantes: la charge organique peut-elle produire de plus hautes valeurs de matières en suspension? De plus fortes concentrations en molécules organiques? Lesquelles?

Afin de mieux comprendre ces mécanismes, plusieurs auteurs ont cherché à différencier l'impact des matières solubles, colloïdales et particulaires dans le colmatage organique. Choo et Lee (1996b, 1998) ont comparé pour différentes fractions du milieu biologique, l'évolution du flux relatif, c'est à dire le rapport entre le flux mesuré à différents temps et le flux initial (J_v/J_{wi}) présenté sur la figure I.12. Ces résultats montrent que *les colloïdes sont responsables du colmatage de la membrane: 83% de la résistance totale à la filtration a été causée par le surnageant, formé principalement par des colloïdes, alors que les microorganismes (floculés) sont responsables de seulement 18% de la résistance totale* (Figure I.12).

D'autre part de nombreux auteurs affirment que les substances organiques jouent un rôle principal dans le colmatage de la membrane, pour les systèmes de BAM anaérobies.

Harada et al (1994), affirment que *les principaux responsables de la formation de la couche de gel, sont les composés organiques solubles et pas la biomasse.*

Strohwald et Ross (1992) avec un BAM anaérobie pour le traitement d'eau de brasserie, ont observé un colmatage de la membrane par des carbohydrates et des tanins non digérés, sans présenter cependant l'ordre de grandeur de la résistance causée par ces substances. Beaubien et al (1996) proposent un mécanisme de colmatage de la membrane par différents mécanismes successifs: *adsorption des macromolécules, formation de la première couche, construction des couches multiples, densification des couches et augmentation de la viscosité en masse.* Ross et al (1994) suggèrent que les *composés récalcitrants*, non dégradés par la digestion anaérobie, sont probablement responsables du colmatage de la membrane. Kasapgil et al (2000) reportent que la DCO dissoute dans le réacteur (peut-être des colloïdes) augmente avec la DCO de l'eau d'entrée, la charge organique et la diminution du temps de séjour des boues. Enfin, Imasaka et al (1989) rappellent également que *le liquide interstitiel peut être responsable du colmatage interne des pores.*

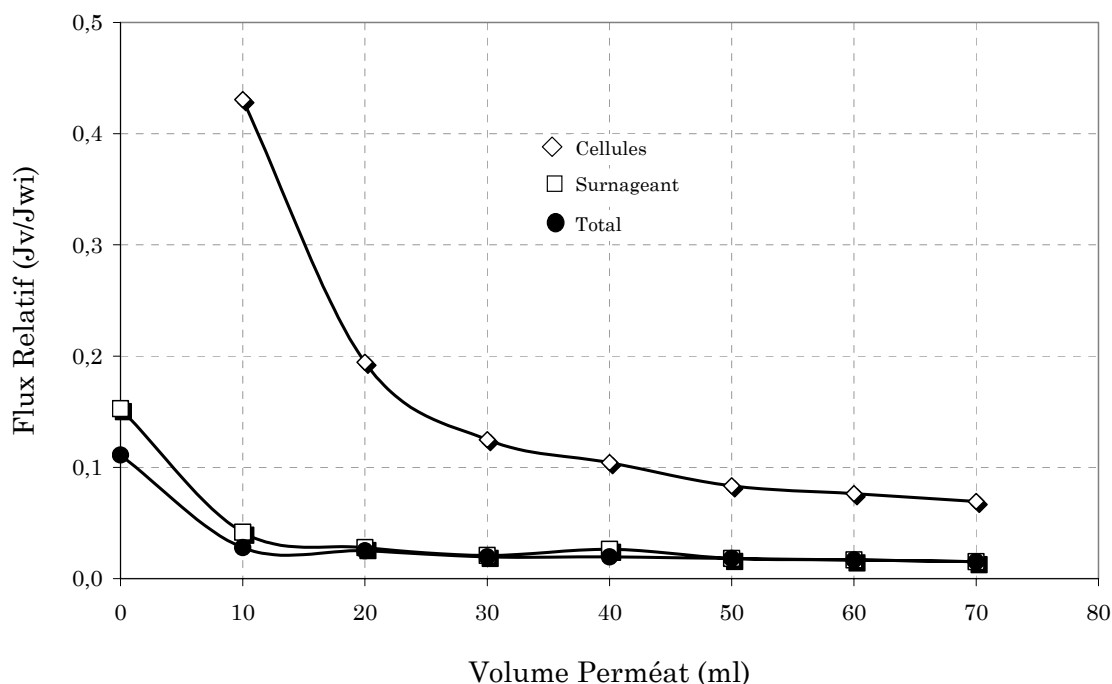


Figure I.12. Effet de la composition de la suspension sur le Flux (Adapté de Choo et Lee, 1996b)

Cependant il manque encore beaucoup d'informations sur l'identification du type de molécules les plus importants dans le colmatage: les acides gras? Les produits microbiens solubles? Les exopolymères?

I.2.4.5. Influence des substances inorganiques

De par les plus fortes concentrations en ions et molécules organiques des effluents traités par voie anaérobie, les phénomènes de précipitation prennent plus d'importance dans ces procédés que dans les procédés aérobies. L'analyse des formes minérales précipitées sur les membranes constitue donc un thème de recherche important pour les BAM anaérobies.

Par exemple, Kang et al (2002) ont montré que 90% du colmatage sur une membrane minérale a été causé par des *précipités inorganiques*. Hogetsu et al (1992) ont observé des précipités de *sulfure de fer* sur une membrane fibres creuses externe, couplée à un bioréacteur anaérobie. Choo et Lee (1998) citent la précipitation de *struvite* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), comme une des causes du colmatage de la membrane, cependant Elmaleh et Abdelmoumni, avec une membrane à boucle externe, n'ont pas observé la précipitation de la struvite.

La localisation des phénomènes de précipitation et la contribution exacte de ce mécanisme sur le colmatage de la membrane reste cependant encore peu étudiées. Bien que les conditions de formation de précipités sous conditions anaérobies soient connues (fortes valeurs de pH, concentrations importantes de NH_3 , Mg, Ca, Mg et PO_4), il reste encore beaucoup de questions sur le colmatage des membranes par ces substances. Est ce qu'il s'agit d'un phénomène de blocage de pores ou une contribution à la formation d'un gâteau sur la surface membranaire?

Selon cette bibliographie, trois grands mécanismes de colmatage des membranes se dégagent dans les BAM anaérobies:

- la formation d'un gâteau, contenant des matières en suspension: biomasse et/ou des matières non solubles présentes dans l'eau à traiter ou formées par la digestion anaérobie
- l'adsorption des substances organiques de l'eau à traiter ou associées aux microorganismes et à leur activité, comme les AGV, les PMS et les EPS
- la précipitation, comme une conséquence de l'environnement concentré et réducteur de la digestion anaérobie.

I.2.5. Prévention du colmatage et nettoyage de la membrane

En termes de maîtrise du colmatage, on distingue les méthodes permettant:

- de limiter le colmatage (prévention), basées sur des modifications des propriétés de la membrane ou des modifications des propriétés du fluide en utilisant par exemple des procédés hybrides
- d'éliminer un dépôt interne ou externe, basées sur des techniques faisant appel à l'hydraulique ou à l'utilisation de gaz
- d'éliminer un colmatage dit irréversible, c'est-à-dire non éliminé par les techniques hydrauliques. Il faut alors faire appel à un nettoyage chimique

Nous allons dans la suite de ce chapitre faire un bilan des différentes méthodes utilisées dans les BAM anaérobies.

1.2.5.1 Prévention du colmatage

1.2.5.1.1 Modifications des propriétés de la membrane

Shimizu et al (1989) ont évalué l'effet du *Potentiel Zêta* de la surface membranaire sur le flux de perméat, avec un BAM à membrane tubulaire externe. Ils ont trouvé les résultats suivants:

- *les membranes avec un potentiel zêta négatif, permettent un flux plus grand à plus forte vitesse de circulation (Figure I.14). Elles présentent également une meilleure récupération du flux de perméat après un procédé de nettoyage*
- *les membranes avec un potentiel zêta positif, ont montré une plus forte augmentation de la résistance à la filtration, à cause des charges négatives des bactéries (dues notamment aux protéines extracellulaires)*

L'adhésion des colloïdes et l'adsorption des matières organiques sur une membrane polymérique, peuvent être diminuées par un changement des propriétés de surface de la membrane, en utilisant une technique de polymérisation de type greffage à l'HEMA (2-hydroxiéthyl méthacrylate); une membrane hydrophobe en polypropylène a été rendue plus hydrophile (Choo et al, 2000). Ces auteurs ont essayé différents degrés de polymérisation, et obtenu un point pour lequel le flux est maximal (Figure I.15). Les deux explications à ce phénomène sont:

- *avec le greffage les pores de la membrane se rétrécissent*
- *la densité des chaînes de HEMA collées à la surface de la membrane permet une rétention des substances colmatantes de la membrane par un effet stérique*

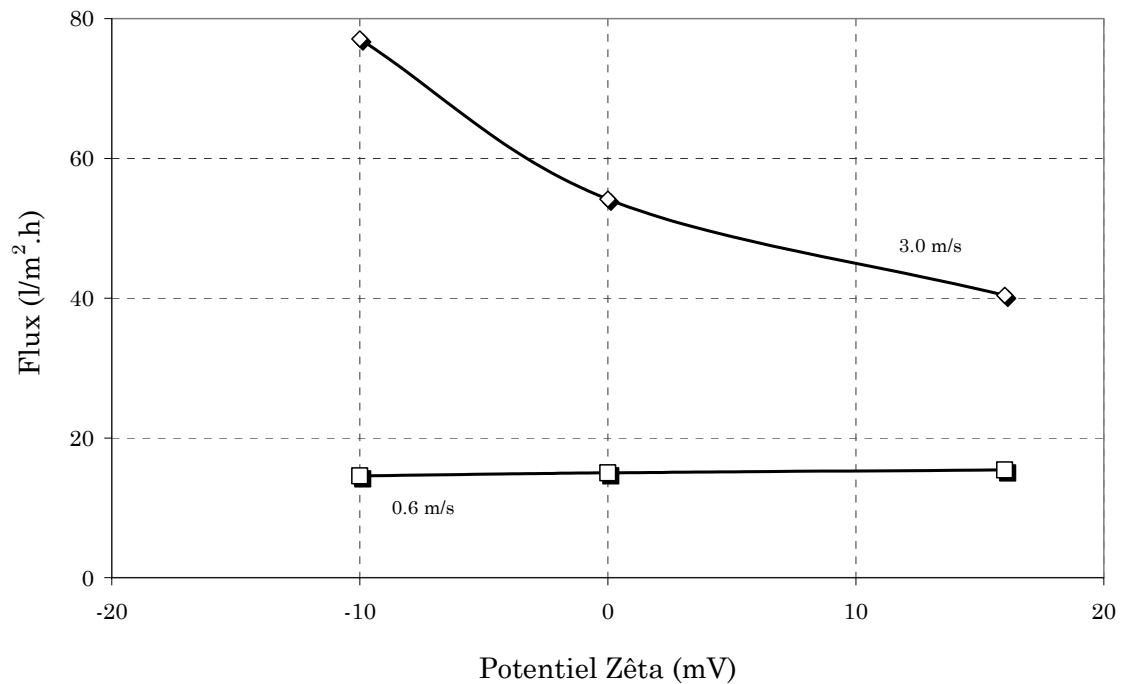


Figure I.14. Effet du Potentiel Zêta sur le Flux de perméat (Adapté de Shimizu et al, 1989)

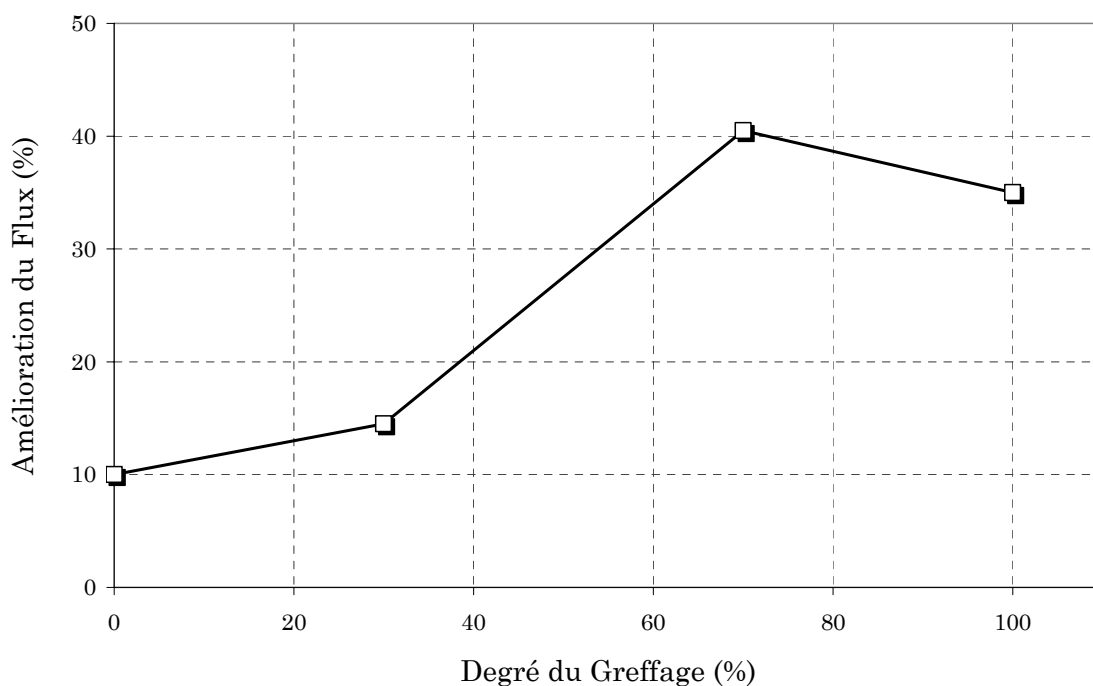


Figure I.15. Effet du Degré de Greffe sur le Flux (Adapté de Choo et al, 2000)

1.2.5.1.2 Procédés hybrides

Choo et al (2000) ont testé différentes stratégies pour réduire le colmatage sur une membrane couplée à un bioréacteur anaérobie. Ils ont trouvé une amélioration du flux par couplage avec une unité de dialyse/zéolite, pour l'élimination du NH_4^+ dans le

bioréacteur afin d'éviter la formation de struvite. Une faible amélioration du flux de perméat a été obtenue pour le système couplé au module de dialyse/zéolite (Figure I.17).

Les mêmes auteurs ont obtenu une faible amélioration du flux, *en ajoutant du charbon actif en poudre (CAP) au BAM, afin d'éliminer des substances organiques par adsorption, pour augmenter la taille des petites colloïdes par coagulation hétérogène et pour diminuer la résistance spécifique du gâteau par la présence des particules rigides de CAP (Figure I.18).* La faible efficacité obtenue peut être liée aux particules utilisées. Parallèlement, Lesage (2005), pour un procédé aérobie a clairement montré l'intérêt d'un procédé hybride BAM/CAP en terme d'activité biologique, de colmatage et de qualité épuratoire pour certains composés organiques toxiques.

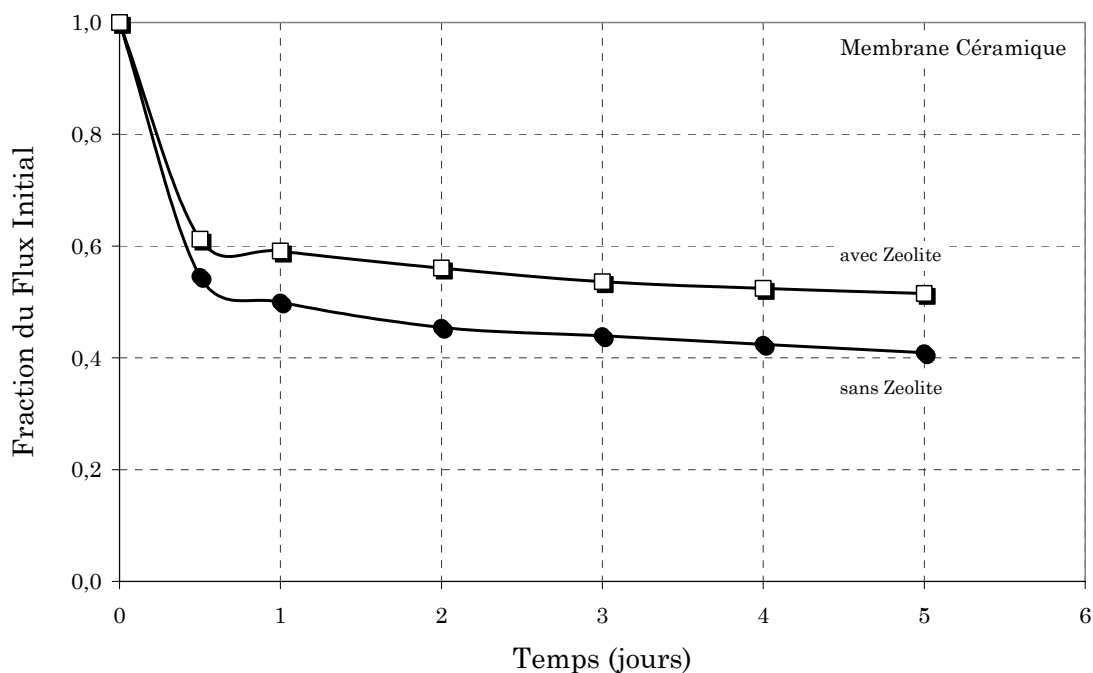


Figure I.17. Effet du Dialyse/Zéolite sur le Flux (Adapté de Choo et al, 2000)

En 1984 Li et al (1985) ont été les premiers à proposer un *procédé de précipitation de PO_4^- et Ca^{2+} présents dans l'eau à traiter, avant l'alimentation du BAM, avec l'objectif d'éviter la précipitation sur la membrane de ces composés.* De même Choo et Lee (1996a), ont suggéré *l'élimination du Mg^{2+} pour limiter la précipitation de struvite sur la membrane.*

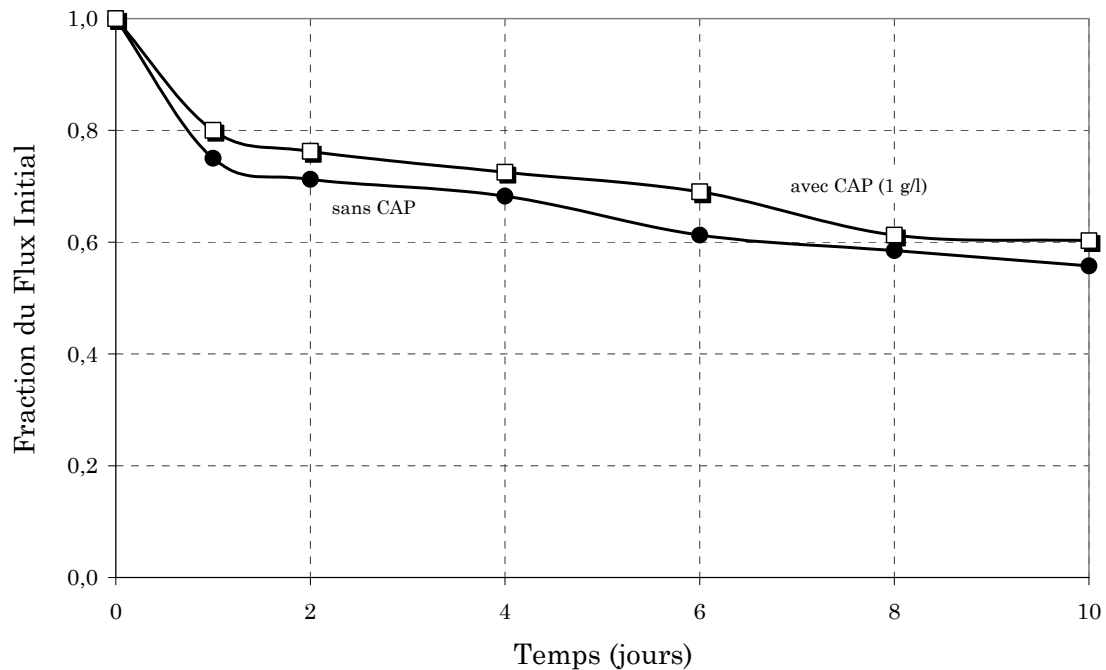


Figure I.18. Effet du CAP sur le Flux (Adapté de Choo et al, 2000)

I.2.5.2. Méthodes d'élimination du colmatage de type dépôt

1.2.5.2.1 Rétrolavages

Les rétrolavages à l'eau semblent d'une efficacité limitée dans les BAM anaérobies, ce qui laisse à penser que la limitation essentielle est plutôt un colmatage irréversible par voie hydraulique. Par exemple Hogetsu et al (1992) ont testé des rétrolavages à l'eau propre pendant 15 secondes, après 30 minutes de filtration externe, et ont trouvé que des matières grasses, des microorganismes et des précipités inorganiques ne sont pas facilement éliminés.

Choo et al (2000) ont utilisé le rétrolavage avec le perméat faiblement acidifié (type d'acide et valeur de pH non reportés), pour prévenir la formation de précipités notamment de struvite. Ces auteurs ont montré que *le rétrolavage périodique permet d'obtenir un flux deux fois plus grand en comparaison à l'opération sans rétrolavage, pour une membrane organique. Pour des membranes céramiques, le même effet a été observé pour les premières 100 jours d'opération* (Figure I.13). Selon Doyle et Parsons (2002) la struvite présente un pK_s compris entre 12,3 et 13,2, ce qui conduit à une absence de précipitation pour un pH inférieur à 7,5 unités (PO_4^{3-} est alors la forme minoritaire des phosphates), dans les conditions de la digestion anaérobie. Les solutions acides utilisées par les auteurs ont donc probablement dissous la struvite, si ce sel était présent sur la membrane.

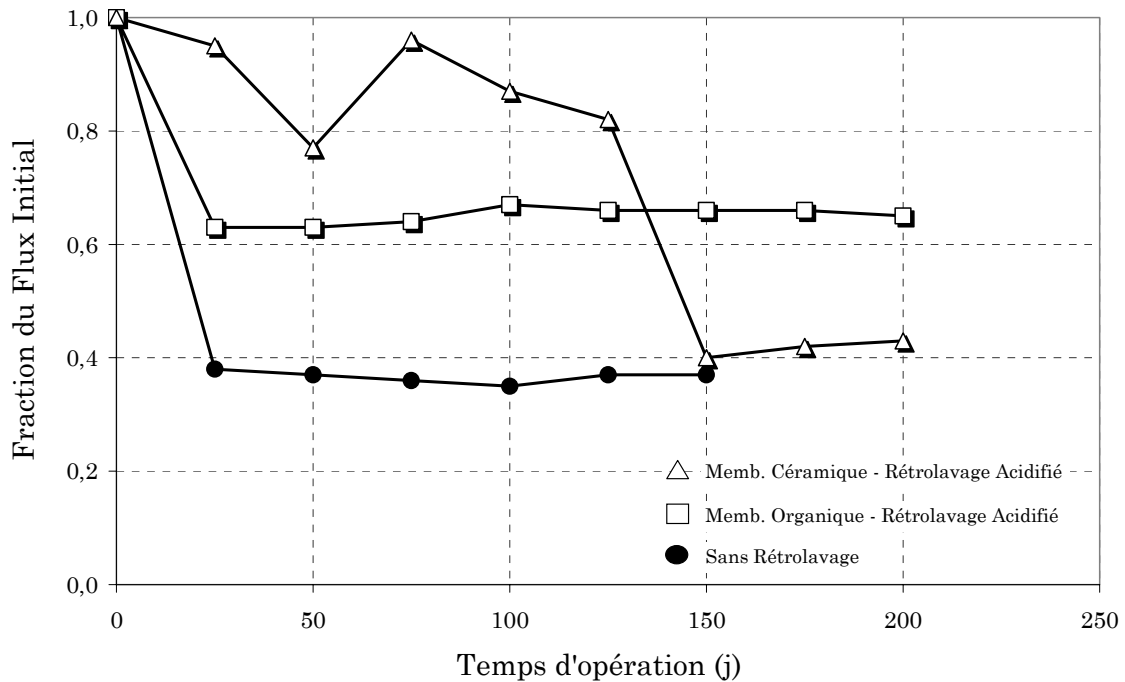


Figure I.13. Effet du Rétrolavage Acidifié sur le Flux (Adapté de Choo et al, 2000)

D'autre part Kang et al (2002) ont travaillé avec un cycle d'opération de 2 heures de filtration, suivi par 90 secondes de rétrolavage avec le perméat et une solution acidifiée (pH près de 4,0). Le rétrolavage améliore le flux de 30% pour une membrane organique, mais sur la membrane inorganique les résultats n'ont pas été satisfaisants. Cependant, ces résultats ne sont pas confirmés par Choo et al (2000) qui considèrent le nettoyage acide aussi efficace sur une membrane organique et sur une membrane céramique mais expliquent les différences par la nature ou la quantité des formes précipitées.

Chaque sel précipite sous des conditions particulières. En précipitation hétérogène, l'un des paramètres les plus importants est la propriété de la surface de précipitation. La rugosité et la nature chimique de la membrane jouent donc un rôle très important dans la formation de sels comme la struvite (Doyle et Parsons, 2002). Selon les résultats de Choo et collaborateurs (2000) la struvite est plus facilement formée sur des membranes céramiques, pendant que pour Kang et son équipe (2002), la cristallisation est plus forte sur des membranes organiques.

Certains auteurs ont testés des rétrolavages au gaz sans résultats vraiment satisfaisants. Par exemple, Lee et al (2001) ont essayé le rétrolavage avec de l'air sur une membrane immergée (0,5 μm ; cellulose) dans un bioréacteur acidogène; chaque 10 minutes et pendant 5 secondes de l'air à 4 atm a été soufflé dans la membrane. Ils ont

trouvé une amélioration du flux et aussi que des durées supérieures à 10 secondes de rétrolavage à l'air inhibent l'activité des bactéries acidogènes. Kayawake et al (1991) ont essayé de nettoyer une membrane céramique tubulaire immergée (0,1 μm ; Kubota®) avec un rétrolavage au N_2 (0,1 kg/cm^2). Ils ont observé une chute du flux de perméat de 7,5 à 2,5 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ et considèrent que l'effet de la vitesse de circulation de liquide autour de la membrane, a été plus efficace que celui de l'azote.

1.2.5.2.2 Utilisation de gaz

Kayawake et al (1991) ont été les premiers à utiliser l'insufflation du biogaz produit pendant la digestion anaérobie, pour améliorer le flux de la membrane (tubulaire), dans un BAM à membrane céramique immergée. Ils ont obtenu des résultats satisfaisants et suggèrent de faire recirculer le biogaz pour obtenir de meilleurs résultats. Le flux de perméat a été augmenté de 4,6 à 8,3 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ pour une vitesse de biogaz de 0,000002 m/s .

Imasaka et al (1989), avec un système à boucle externe (membrane externe), reportent *un plus grand flux liquide, une plus faible consommation énergétique et un plus faible colmatage de la membrane, quand la filtration s'effectue avec deux phases: une phase liquide et une phase gazeuse*. Ce milieu diphasique est obtenu par l'insufflation d'azote, dans des membranes tubulaires en oxyde d'aluminium. *Le flux augmente avec le débit de gaz injecté (entre 0,12 et 5,12 l/min C.N.), mais quand le flux est plus élevé, il diminue plus rapidement en fonction du temps*. Aussi, ils observent, que *si la vitesse de circulation dans la boucle externe est très haute cela peut éliminer la membrane dynamique (formée par la biomasse) et causer une détérioration plus rapide de celle-ci*. Choo et Lee (1996b) suggèrent de limiter le colmatage en augmentant la vitesse linéaire (membrane à boucle externe), en utilisant des rétrolavages et un flux polyphasique.

1.2.5.2.3. Périodes de relaxation

De courtes périodes de relaxation (arrêt de la filtration) peuvent dans certains cas limiter l'accumulation de dépôt sur les membranes.

Par exemple, Choo et Lee (1996b) ont testé l'arrêt périodique de la filtration et la dépressurisation d'une membrane à boucle externe et ont trouvé les résultats présentés sur la Figure I.16. Sur cette figure chaque point correspond aux résultats d'amélioration du flux de perméat obtenus après un arrêt de filtration ou une dépressurisation du système (ouverture de la ligne de filtration), pendant une durée inscrite à chaque point. Les résultats montrent que la dépressurisation est plus efficace que l'arrêt périodique de

la filtration. La dépressurisation conduit à une perte partielle de la force motrice à travers la membrane, ce qui permet la limitation des dépôts et leur remise en suspension si la circulation liquide est maintenue.

I.2.5.3. Méthodes d'élimination du colmatage irréversible: nettoyages chimiques

Choate et al (1983) sont les premiers à avoir testé différents produits chimiques pour le lavage d'une membrane tubulaire à boucle externe. Ils trouvent une faible efficacité des tensioactifs pour la restauration du flux et obtiennent de meilleurs résultats avec un mélange $NaOH/NaOCl$ (utilisé 4 heures par mois).

Strohwald (1993a) a obtenu des bons résultats de nettoyage, sur une membrane tubulaire externe en polysulfone, avec un lavage avec une solution de $NaOH/NaOCl$ suivi d'un lavage avec une solution de H_2SO_4 . Ce type de protocole a été choisi pour éliminer le colmatage organique et aussi le colmatage produit par des sels cristallisés sur la surface membranaire. De même, Lee et al (op. cit.) observent que *le nettoyage avec une solution de $NaOH$ suivie par une solution de HCl , est plus efficace en comparaison avec un lavage seulement avec une solution de $NaOH$* . Ils expliquent que *le $NaOH$ élimine le colmatage biologique, alors que le HCl élimine le colmatage minéral*. Il s'agit maintenant d'un consensus largement répandu pour les BAM aérobies comme anaérobies.

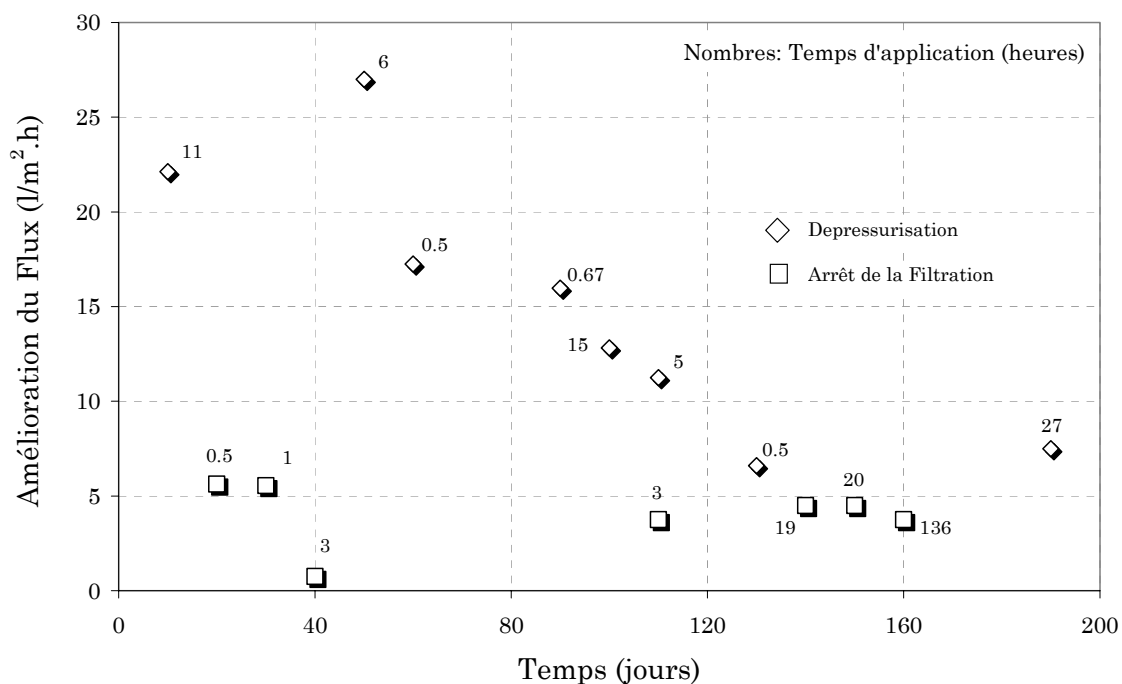


Figure I.16. Effet de l'arrêt de l'écoulement et de la dépressurisation de la membrane sur le Flux (Adapté de Choo et Lee, 1996b)

I.3. CONCLUSION

La digestion anaérobie est une technologie très intéressante pour le traitement des eaux résiduaires urbaines dans les pays de l'Amérique Latine, car le coût du traitement plus faible, lié à la faible production de boues et à l'absence de aération, rendent possible la dépollution des eaux en minimisant la consommation énergétique globale du procédé et l'ensemble des coûts de fonctionnement, ce qui est très important pour des régions où les budgets affectés à des préoccupations environnementales sont limités. De plus la production de biogaz et aussi de l'hydrogène comme énergies alternatives, font de la digestion anaérobie une technologie très importante pour l'Amérique Latine dans un futur proche.

Au Colombie pas forcément tous les régions ont de températures très élevées, ceci oblige au développement des procédés biologiques sous conditions psychrophiles. Ce conditionnement, en même temps, permet d'avoir les conditions peut-être les moins favorables pour le procédé du bioréacteur anaérobie à membranes immergées, en terme de colmatage de la membrane, car sous ces conditions opératoires la cinétique des bactéries méthanogènes est plus faible et il existe une très haute possibilité d'avoir des accumulations de matériel organique dans le bioréacteur, ce qui peut conduire à procédés de colmatage, voie adsorption, très importants.

Dans les nouvelles perspectives de la digestion anaérobie, quelques des plus importantes optimisations à faire sont l'amélioration du transfert de matière et l'amélioration de l'hydrolyse de substances complexes sans permettre la fuite de biomasse du système. Clairement le BAM avec la dissociation absolue entre le temps de séjour hydraulique et le temps de séjour de la biomasse, sans relation avec le type de biomasse, ni son degré de granulation, est une technologie qui peut aider à améliorer la performance de la digestion anaérobie.

Aussi la réutilisation en applications agricoles, de l'eau résiduaire traitée en systèmes anaérobies, est très possible dans les BAM car ce type des systèmes produisent de l'eau clarifiée et désinfectée, avec en teneur en nutriments intéressante.

Cependant, selon ce chapitre bibliographique, les BAM à boucle externe anaérobies ont un fort coût énergétique et produisent une perte de l'activité biologique de la biomasse,

ce qui conduit à augmenter l'intérêt sur les bioréacteurs anaérobies à membrane immergée, sur lesquels il n'y a pas trop des études.

Dans cette étude nous allons nous focaliser sur les résultats de performance d'un bioréacteur anaérobie à membrane immergée (BAnMI) particulièrement conçu, sur lequel le bullage du biogaz produit a été évalué comme alternative pour diminuer le colmatage sur la membrane.

Alors plusieurs questions restent donc en suspense: Est-ce que la membrane immergée peut maintenir la structure et l'activité de la biomasse? Qui sont les plus forts responsables du colmatage de la membrane dans la digestion anaérobie? Les substances organiques? Lesquelles (AGV, PMS, EPS)? Quelle est la taille optimale des agrégats bactériens pour maintenir une forte activité biologique mais aussi un faible colmatage de la membrane? Est-ce que les surcharges massiques et hydrauliques sur le bioréacteur conduisent à un très important colmatage? Est possible d'avoir un seul paramètre qui permet de prédire le colmatage de la membrane en fonction de la performance de la digestion anaérobie?

Les chapitres suivants ont pour but d'amener des éléments de réponse à ces questions.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II. MATERIEL ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes méthodes expérimentales mises en oeuvre dans cette étude. Dans la première partie est présentée la description du pilote dans lequel ont été réalisées les expériences. Ce pilote a été conçu et réalisé à l'Université des Andes à Bogotá.

La deuxième partie présente les caractéristiques les plus importantes de l'eau synthétique utilisée pour alimenter le bioréacteur et la troisième partie présente les caractéristiques de la boue granulaire utilisée dans ce travail.

Les deux dernières parties de ce chapitre sont consacrées aux protocoles employés pour les essais de caractérisation du colmatage et aux méthodes d'analyses utilisées dans cette étude.

II.1. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ PILOTE

II.1.1. Pilote BanMI

Ce pilote a été construit pour permettre de visualiser et d'analyser l'évolution du procédé anaérobie en termes de stabilité et de performances, pendant des essais de longue durée.

De plus sa conception a eu pour objectif de mettre, les effets les plus importants de ce type de configuration bioréacteur-membrane sur la structure et l'activité de la biomasse anaérobie et sur le colmatage de la membrane lié au procédé biologique.

II.1.1.1. Description du Pilote

Le pilote est constitué d'un réacteur, d'un faisceau de membranes fibres creuses, de systèmes d'alimentation, de succion et de recirculation et d'un logiciel de commande automatique des différentes pompes utilisées. L'ensemble de ce système est schématisé dans les Figures II.1 et II.2.

La structure principale du bioréacteur a été fabriquée en Plexiglas™ transparent de forme cylindrique, d'une hauteur de quarante centimètres (40 cm) par dix centimètres de diamètre (10 cm), pour un volume utile de 3,0 litres.

Ce cylindre est fermé dans la zone inférieure et ouvert dans la partie supérieure, sur laquelle un bouchon fileté a été mis en place. Dans la zone inférieure du cylindre, une connexion avec le système d'approvisionnement d'eau à traiter est installée. Cet élément de distribution de l'eau a la forme d'un autre cylindre creux en polypropylène et a une dimension de six centimètres (6 cm) de longueur par un centimètre (1 cm) de diamètre. La partie supérieure de ce cylindre est fermée.

Sur le côté du bioréacteur quatre (4) points d'échantillonnage ont été installés chaque dix centimètres (10 cm), afin d'obtenir des échantillons à différentes hauteurs du BAnMI. Le système de recirculation a été connecté entre le plus haut et le plus bas de ces points d'échantillonnage.

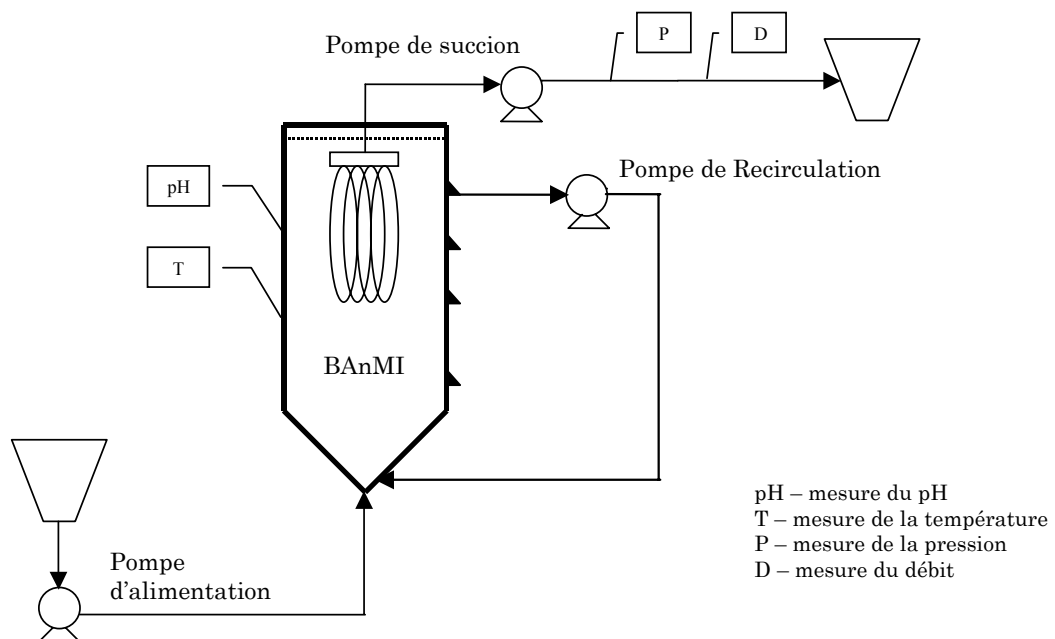


Figure II.1. Schéma du pilote BAnMI

Dans le bouchon hermétique fileté supérieur une sortie avec un tuyau permet la sortie du biogaz produit. Ce cylindre est recouvert avec du papier aluminium, afin d'éviter la croissance des algues dans le système.

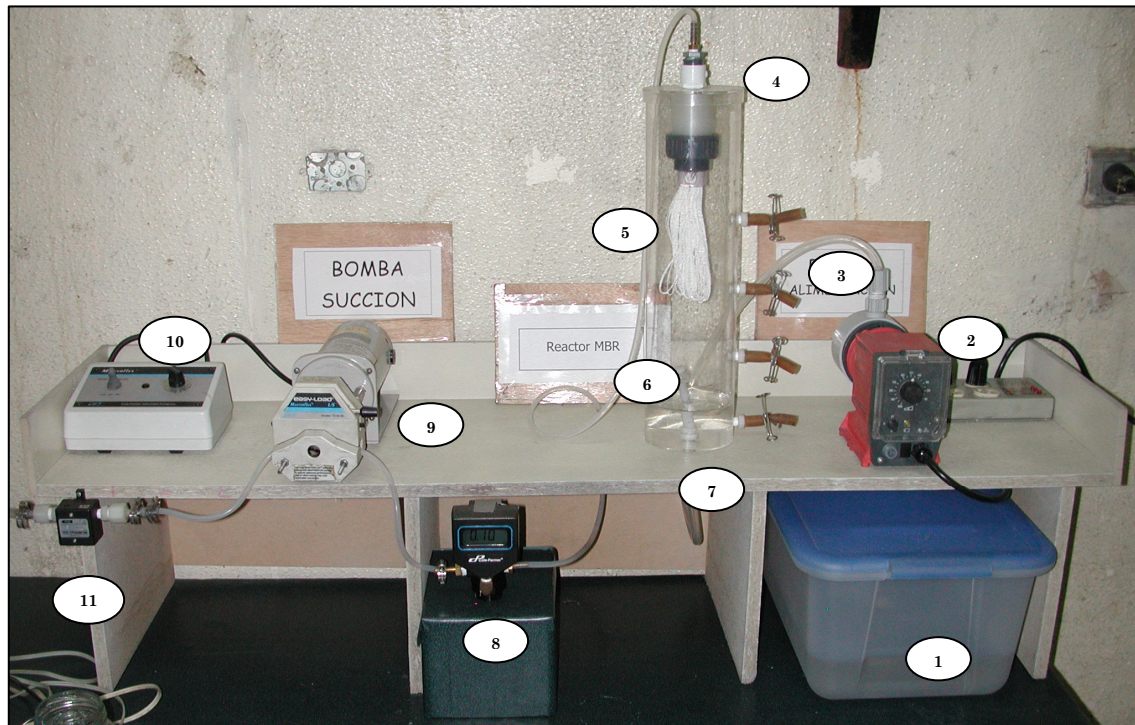


Figure II.2. Photo du pilote BANMI

Légende

1. Réservoir d'Alimentation
2. Pompe Solénoïde d'Alimentation
3. Points d'échantillonnage
4. Bouchon Fileté avec sortie pour biogaz
5. Membrane Fibres Creuses
6. Corps du Bioréacteur
7. Système de distribution
8. Capteur digital de pression de succion
9. Pompe péristaltique de succion
10. Contrôle pompe péristaltique
11. Débitmètre

Le système d'alimentation est constitué d'un réservoir hermétique de 5 litres de volume et d'une pompe solénoïde (PROMINENT™ Modèle Alpha-0419). Cette pompe alimente le bioréacteur dans la zone inférieure. Le fonctionnement de cette pompe, de la même façon que les autres pompes du pilote est commandé par un logiciel de contrôle. Le niveau d'eau dans le bioréacteur est maintenu constant grâce au logiciel de supervision renseigné par un capteur de niveau.

La Figure II.3 visualise un écran du logiciel de contrôle du pilote, dans lequel sont indiquées en temps réel des conditions de fonctionnement du procédé (température et débits). De la même façon, le cycle de filtration/relaxation de la membrane est géré par le logiciel de contrôle.

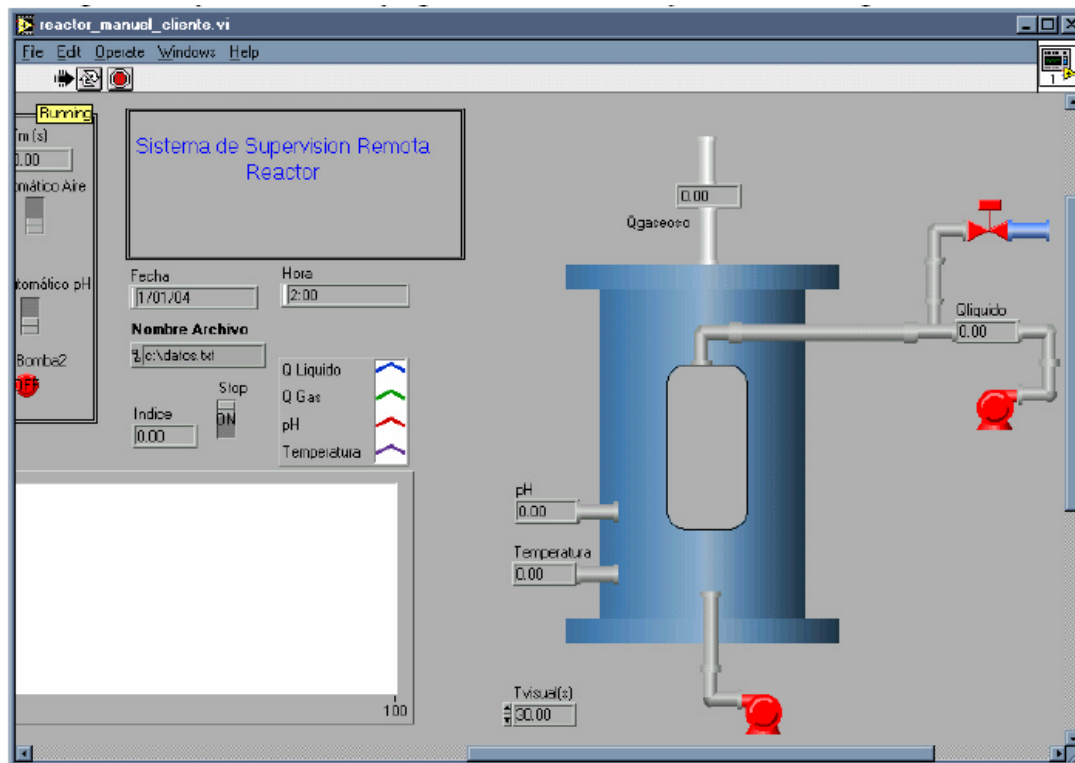


Figure II.3. Détail du logiciel de contrôle

L'eau traitée dans le bioréacteur a été aspirée au travers de la membrane par un système composé par une pompe péristaltique (COLE PARMER Modèle 07553-70), un débitmètre liquide (COLE PARMER Modèle U-32703-50), un capteur de pression (COLE PARMER Modèle U-68950-02) avec une précision de 0,01 bar. Le perméat est stocké dans un réservoir.

Le système de recirculation a eu pour objectif de maintenir une vitesse ascensionnelle de liquide entre 1,8 et 2,0 m³/m².h. Ce système est constitué essentiellement par une pompe péristaltique de caractéristiques similaires à celle employée dans le circuit de suction du perméat.

Le Tableau II.1 présente les caractéristiques les plus importantes des différents équipements utilisés sur ce pilote BAnMI.

Pour ce travail deux différents types de membranes ont été utilisées: Un module construit avec des fibres creuses pour les essais à échelle pilote des performances et l'étude du colmatage à long terme et une membrane plane pour caractériser le comportement d'un milieu biologique par ses aptitudes au colmatage.

Tableau II.1. Caractéristiques techniques des équipements utilisés dans le pilote BAnMI

Equipe	Fabricant	Type	Gamme Fonctionnement	Précision
Pompe d’Alimentation	PROMINENT	Solénoïde	Jusqu'à 21,5 l/h	
Pompe de Succion	COLE PARMER	Péristaltique	0,0006 – 45 l/min	
Capteur de Pression	COLE PARMER	Digital	-1,0 – 9,99 bar	± 2%
Débitmètre	COLE PARMER		13 – 100 ml/min	± 3%
Pompe Recirculation	COLE PARMER	Péristaltique	0,0006 – 45 l/min	

II.1.2. Membranes

II.1.2.1. Membrane Fibres Creuses

Le module de filtration a été fourni par POLYMEM® (Toulouse, France). C'est un module fibres creuses, les fibres étant disposées en U. Les caractéristiques les plus importantes de ce module sont présentées dans le Tableau II.2. Le rapport surface membranaire/volume du bioréacteur est de 30 m²/m³.

Tableau II.2. Caractéristiques du module de fibres creuses

Paramètre	Valeur	Unités
Matériel	Polysulfone	
Taille moyenne des pores	0,2	µm
Perméabilité* (20°C)	308	l/m ² .h.bar
Résistance de la Membrane*	1,6 x 10 ¹²	m ⁻¹
Surface de Filtration	0,1	m ²
Diamètre externe des fibres	0,75	mm
Diamètre interne des fibres	0,40	mm
Arrangement	en U	

II.1.2.1.1. Nettoyage du faisceau de fibres

II.1.2.1.1.1. *Nettoyage à l'eau*

Ce protocole a été réalisé hors du bioréacteur, c'est-à-dire en prélevant le faisceau de fibres et en le nettoyant à l'extérieur du bioréacteur. Une fois que le bouchon fileté a été séparé du corps du bioréacteur, le protocole de nettoyage a été le suivant :

- a. Nettoyage du faisceau de fibres par jet d'eau, produit par la chute naturelle vers une éprouvette (quantité d'eau utilisée entre cinq et huit litres – durée de 10 minutes)

- b. Immersion du faisceau dans un récipient de cinq litres d'eau, pendant 10 minutes
- c. Nettoyage final par jet d'eau (quantité d'eau utilisée près de cinq litres)

Une fois le faisceau de fibres nettoyé, il a été réinstallé dans le bioréacteur.

II.1.2.1.1.2. *Nettoyage chimique*

Le protocole de nettoyage chimique a été réalisé hors du bioréacteur de la manière suivante:

- a. Nettoyage complet à l'eau
- b. Immersion du faisceau (10 min) dans une solution d'Acide Oxalique (5,0 g/l)
- c. Immersion du faisceau dans de l'eau propre (10 min)
- d. Immersion du faisceau pendant dix minutes dans une solution de chlore (1000 ppm), préparée à partir d'Hypochlorite de Sodium
- e. Nettoyage complet à l'eau

L'eau utilisée pour ces deux protocoles a été obtenue à partir d'un système Millipore Direct-Q® (eau avec une résistivité de 18.2 MΩ.cm), alimenté avec de l'eau distillée.

II.1.2.2. Membrane Plane

La membrane plane utilisée dans ce travail provient du fournisseur MEMBRANA® (Wuppertal, Allemagne). Les caractéristiques les plus importantes de cette membrane sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Caractéristiques de la membrane plane

Paramètre	Valeur	Unités
Référence	MicroPES®	
Matériel	PES	
Taille moyenne des Pores	0,2	µm
Perméabilité (20°C)	210	l/m ² .h.bar
Résistance de la Membrane	1,1 x 10 ⁻¹²	m ⁻¹
Epaisseur	110	µm

II.1.3. Conditions opératoires

Le logiciel de contrôle du système a été programmé avec un cycle de fonctionnement de dix (10) secondes de filtration (suction) suivi d'une phase de relaxation de 10 minutes. Si le capteur de niveau dans le bioréacteur indique encore un niveau haut après dix minutes d'opération normale, la pompe d'alimentation ne démarre pas, pour maintenir le niveau d'eau dans le bioréacteur.

Ce cycle de suction a été choisi en accord avec les résultats reportés par certains auteurs. Yamamoto et al (1989) ont travaillé avec un système aéré et une membrane immergée et ont montré l'intérêt d'avoir un cycle de suction et de relaxation du système. Avec un cycle entre un et deux (1-2) minutes de suction, chaque dix (10) minutes, ils ont vérifié que la pression de suction doit être stoppée périodiquement pour éviter une chute sévère du flux. De façon similaire Choo et Lee (1996a) ont démontré qu'une dépressurisation de la membrane ou l'arrêt séquentiel de la filtration, conduisent à une amélioration du flux de perméat (Figure I.16).

La température choisie pour ce travail est de 20°C, la température moyenne de la ville de Bogotá, comme cela a été discuté dans le chapitre précédent.

Le débit d'alimentation est contrôlé par le taux de perméation au travers de la membrane, par conséquent ce débit a varié en fonction du temps. De part ces variations du débit d'alimentation et de la composition de l'eau synthétique, la charge organique appliquée sur le BAnMI a été également variable dans une gamme de 0,5 à 1,5 kg DCO/m³.j

II.2. EFFLUENT SYNTHETIQUE

La composition de l'eau synthétique utilisée pendant cette étude expérimentale est présentée dans le Tableau II.4. Cette composition fournit les composés essentiels pour le développement des processus biologiques.

Cette solution a été préparée tous les jours en utilisant de l'eau distillée. Pour le week-end deux fois plus de solution a été préparée et est restée stockée dans le réservoir d'alimentation pendant presque 48 heures.

Avec cette composition, les caractéristiques les plus importantes de cette eau synthétique sont présentées dans le Tableau II.5. Chacune de ces substances a été préparée préalablement pour former des solutions mères, lesquelles ont été stockées à 4°C. Les solutions mères de Glucose, Peptone, Extract de Levure et de Chlorure de Ammonium ont été changées tous les mois.

Tableau II.4. Composition de l'eau synthétique

Substance	Concentration (mg/l)
Glucose	1 400
Peptone	400
Extract de Levure	250
NH ₄ Cl	200
KH ₂ PO ₄	45
Na ₂ S.9H ₂ O	35
CaCl ₂ .2H ₂ O	30
MgSO ₄ .7H ₂ O	25
FeSO ₄ .7H ₂ O	20
MnSO ₄ .7H ₂ O	0,5
H ₃ BO ₃	0,05
ZnCl ₂	0,05
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,05
NiCl ₂	0,05
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,03

Tableau II.5. Caractérisation de l'eau synthétique

Paramètre	Unités	Moyenne	Gamme	Ecart type
pH		6,0		0,7
ORP	mV	213,7	125,2 – 327,1	80,7
Alcalinité	mg/l CaCO ₃	2125	1236 – 3752	1074
DCO	mg/l	1935	918 – 3971	669
COT	mg/l	626	522 – 832	138
NH ₄	Mg P/l	98,5	54,3 – 206,3	68,3
PO ₄	mg/l	31,1	22,3 – 43,6	8,2
Turbidité	NTU	3,3	1,7 – 5,1	1,2
Conductivité	µS/cm	943	860 – 1168	141
Calcium	mg/l	4,4	3,9 – 4,7	0,3
Magnésium	mg/l	2,3	1,7 – 2,9	0,6

La variabilité typique de la DCO de l'eau synthétique est présentée sur la Figure II.4. Ces variations de la concentration ont probablement été causées par des erreurs

inhérentes à la préparation de l'eau synthétique, à la méthode de mesure de la DCO et par le stockage pendant le week-end.

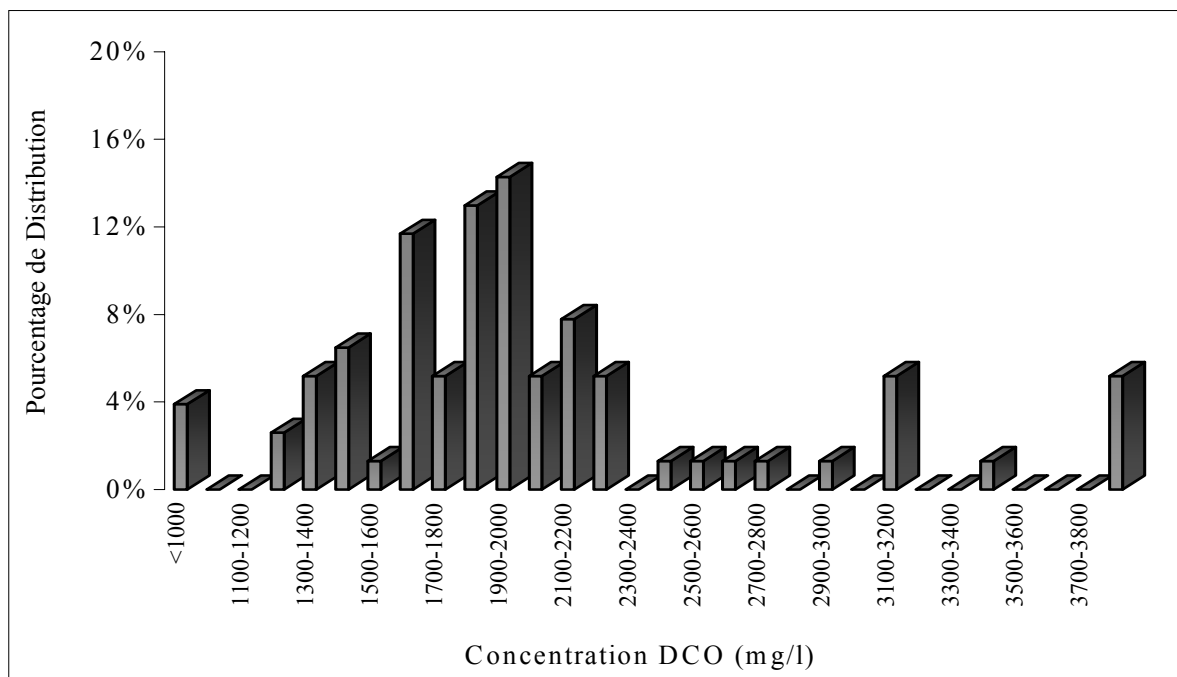


Figure II.4. Concentration de la DCO dans l'eau synthétique

II.3. BOUE GRANULAIRE

II.3.1. Caractéristiques

La boue utilisée dans ce travail a été prélevée dans un bioréacteur du type UASB à échelle industrielle, qui effectue le traitement des eaux résiduaires d'une entreprise de production de jus de fruits à Bogotá (Colombie).

Une photo de la boue granulaire utilisée dans ce travail est présentée sur la Figure II.5. L'activité méthanogène initiale de la biomasse a été estimée expérimentalement à 0,85 kg DCO/kg MVS.j. Cette activité maximale permet d'avoir une idée de la cinétique de dégradation des AGV par les organismes méthanogènes.

La distribution de tailles de particules dans la boue inoculée dans le BAnMI a été mesurée expérimentalement. Les résultats de cette mesure sont présentés dans la Figure II.6.



Figure II.5. Photo de la Biomasse Granulaire Anaérobie

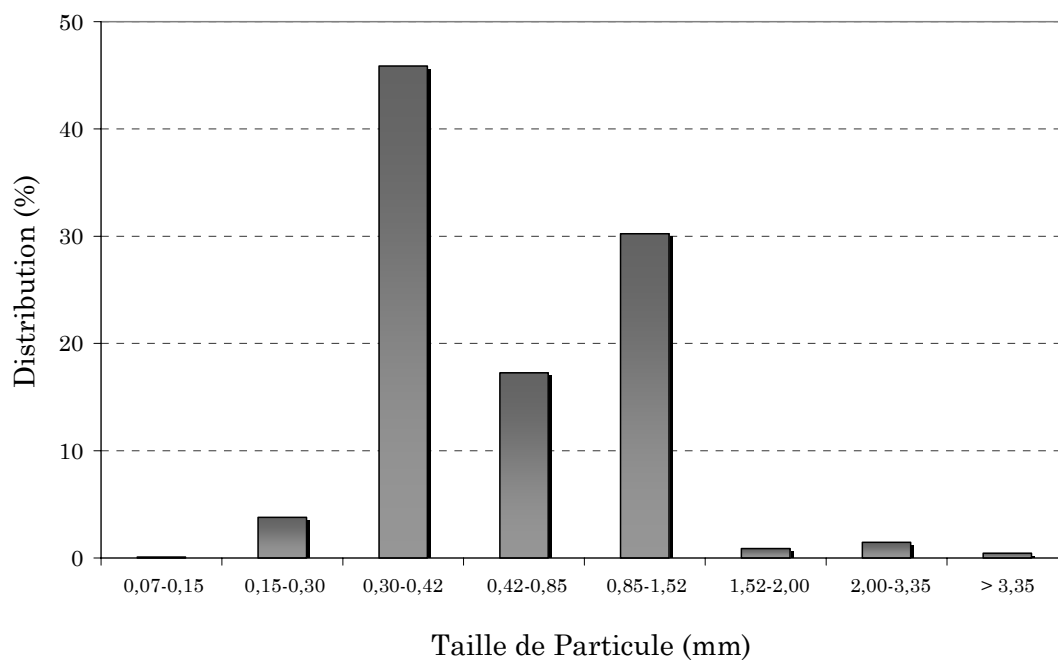


Figure II.6. Distribution de Tailles de granules dans la boue initiale

II.3.2. Acclimatation de la biomasse

Une quantité initiale de 2,0 litres de biomasse granulaire a été placée dans un autre bioréacteur et alimentée tous les deux (2) jours avec une solution préparée à partir de l'eau synthétique utilisée. Des échantillons ont été pris chaque jour pour évaluer le comportement du pH du système et les concentrations en acides gras volatils (AGV). La charge organique appliquée sur ce réacteur a été progressivement augmentée à partir

d'une valeur initiale de près de 0,6 kg DCO/m³.j à 1,5 kg DCO/m³.j en 35 jours. Ensuite la boue a été transférée dans le pilote BAnMI et l'opération normale a démarrée.

II.4. CARACTERISATION DU COLMATAGE

II.4.1. Détermination des flux critiques et des flux limites

a. Principe d'Analyse

Le flux critique et le flux limite sont des paramètres globaux qui peuvent être utilisés soit pour caractériser le degré de colmatage d'une membrane, soit pour caractériser le caractère colmatant d'un liquide. Dans ce dernier cas, cette mesure peut être utilisée pour mettre en évidence des variations de comportement et donc de composition de fluides complexes, comme les milieux biologiques. Pour une eau propre, (au sens de « non colmatante »), la relation flux de perméat /pression transmembranaire est linéaire, conformément à la relation de Darcy. Pour une eau propre, toute augmentation de la pression de succion au travers de la membrane, conduit à une augmentation proportionnelle du flux de perméat. Pour un fluide colmatant, il existe un point à partir duquel la relation flux/pression n'est plus linéaire et le flux de perméat devient inférieur au flux obtenu à la même pression pour de l'eau propre. Ce point est caractérisé par ce qui est appelé le « Flux critique », qui est donc le flux de perméat à partir duquel il y a un colmatage mesurable de la membrane, même si auteurs comme Ognier et al (2004) ont observé que au-dessous de ce flux il y a un colmatage graduel de la membrane. Au delà de ce point quand la pression est augmentée, on peut dans certains cas observer un flux constant, indépendant de la pression de succion appliquée. Nous appellerons ce flux, le flux limite (Figure II.7).

b. Equipements

Ces mesures sont réalisées dans le pilote BanMI, dans lequel, pour la mesure, on connecte la sortie de la pompe de succion dans la partie supérieure du bouchon fileté du bioréacteur, pour réinjecter le perméat dans le BAnMI et maintenir les concentrations et le niveau constants

c. Protocole

La courbe flux/pression est obtenue en utilisant la méthode des paliers de pressions. Une fois le perméat connecté au bouchon fileté du bioréacteur, la pompe de succion est réglée de manière à maintenir la plus faible pression de succion. Chaque 30 secondes et pendant 10 minutes une lecture de la pression et du flux de perméat est

réalisés. Toutes les 10 minutes on fixe une nouvelle valeur de la pression supérieure à la valeur précédente. Cette variation de la pression de succion est réalisée jusqu'à ce que pendant trois variations consécutives de pression, le flux de perméat reste le même. Ce point est considéré comme le flux limite.

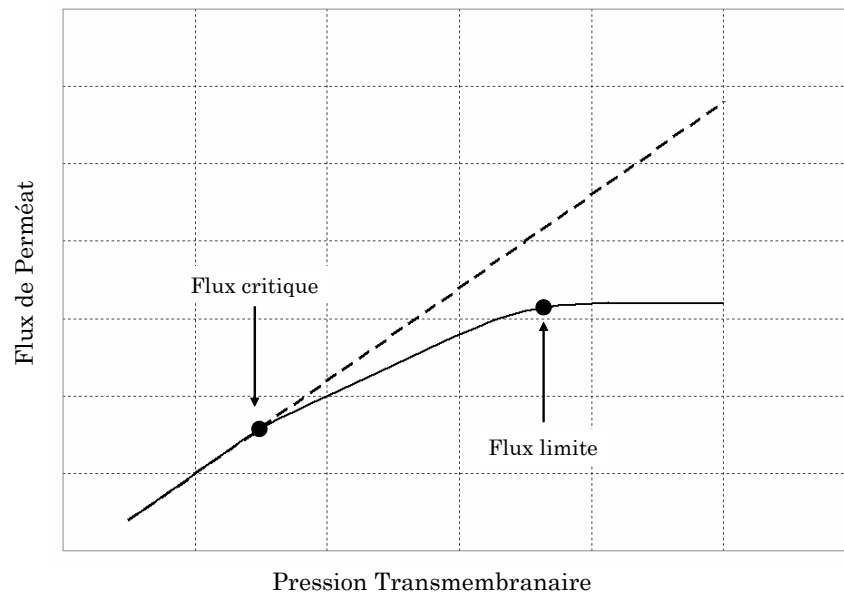


Figure II.7. Définitions du flux critique et du flux limite

Des exemples représentatifs des résultats obtenus sont présentés dans les Figures II.8 et II.9.

II.5. CARACTERISATION DES BOUES ET D'EFFLUENTS

II.5.1. Caractérisation des effluents

II.5.1.1. Méthodes Standard

Le Tableau II.7 présente les méthodes standard employées pour la détermination des différents paramètres opératoires du BANMI.

Tableau II.7. Méthodes Standard

Paramètre	Méthode	Standard Methods
pH	Electrode	4500-H ⁺ B
Conductivité	Conductimètre	2510 B
Alcalinité	Titration	2320 B
Matières en Suspension	Gravimètre	2540 D
Matières Volatiles en Suspension	Gravimètre	2540 D

Demande Chimique en Oxygène	Reflux Fermé	5220 D
Carbone Organique Total	Combustion	5310 B
Ammoniac	Distillation + Titration	4500-NH ₃ C
Phosphates	Colorimètre	4500-P C
Calcium	AA	3500-Ca
Magnésium	AA	3500-Mg

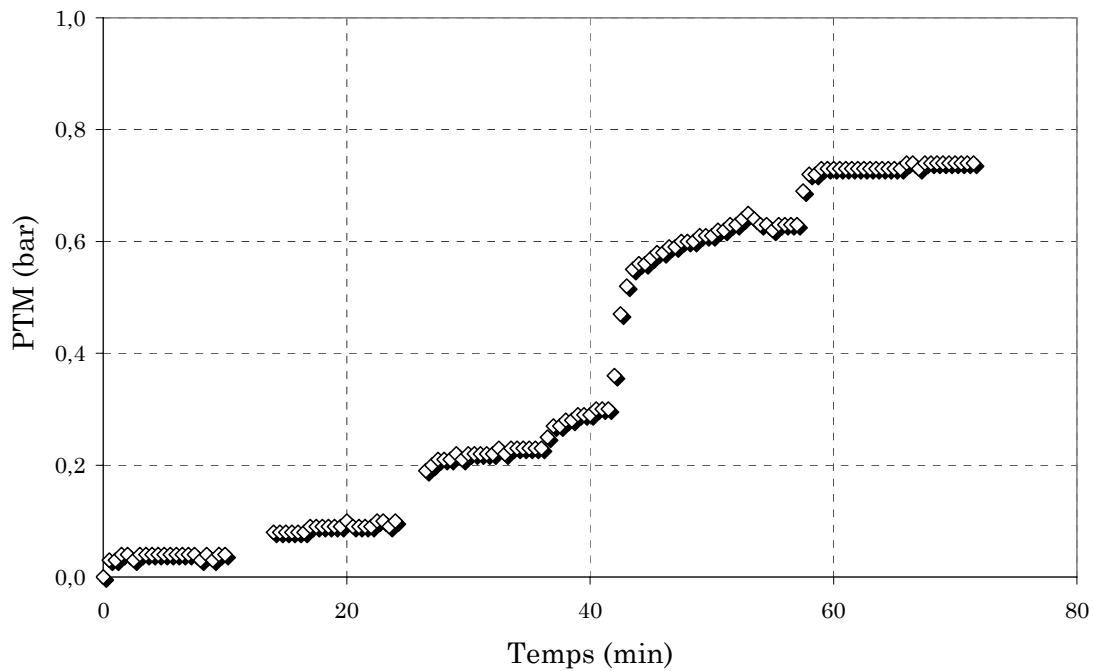


Figure II.8. Comportement de la pression de succion au cours d'un essai de Flux Critique

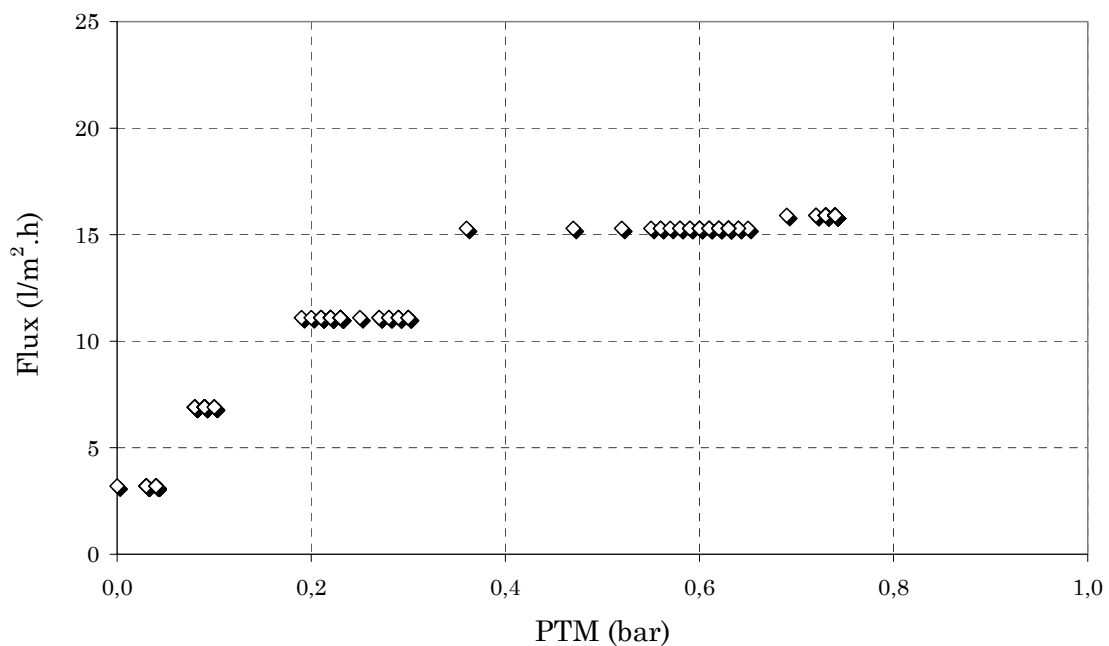


Figure II.9. Courbe de détermination du flux critique et du flux limite

II.5.1.2. Acides Gras Volatils - AGV

a. Principe d'Analyse

Les acides gras volatils (AGV) de faible poids moléculaire (acétique, butyrique, propionique et valérique) sont les substances intermédiaires du procédé de la digestion anaérobie. Une mesure de ces substances permet d'évaluer le comportement de certains microorganismes impliqués dans le procédé. Leur concentration est facilement mesurable à partir d'une titration par hydroxyde de sodium. Cette méthode a été mise au point à partir de méthode de Field (1993).

b. Concentration Minimale Détectable

0,1 meq/l

c. Equipement et Réactifs

pH-mètre

Equipe automatique de titration

Hydroxyde de Sodium 0,02N

Phénophtaléine

Eau distillée

d. Protocole

Cette mesure est réalisée à partir de l'échantillon utilisé pour l'analyse d'alcalinité. Une fois le pH de cet échantillon amené à 3,0, la solution est chauffée et maintenue à ébullition pendant 3 minutes. Cette ébullition permet d'éliminer tout le carbone minéral contenu dans l'échantillon. La solution est refroidie naturellement jusqu'à la température du laboratoire. En suite le pH de cette solution est augmenté jusqu'à 4,0 par ajout d'hydroxyde de sodium. L'échantillon est mis en place dans l'appareillage de titration automatique et la quantité d'hydroxyde de sodium utilisée pour faire varier le pH de 4,0 à 5,1 unités, est déterminée. On estime qu'avec cette analyse 55% des AGV sont mesurés (Field, 1993).

e. Calculs

$$AGV \left[\frac{meq}{l} \right] = \frac{V \times N \times 20000}{550} \quad Eq. II.1$$

où,

V , est le volume (ml) d'Hydroxyde de Sodium utilisé pour porter le pH de 4,0 à 5,1

N , est la normalité (eq/l) de la solution d'Hydroxyde de Sodium

Les résultats de cette méthode ont été comparés aux résultats obtenus par chromatographie gazeuse. Des valeurs de 415 et 432 mg/l ont été obtenues par chromatographie pour une valeur de 454 mg/l mesurée par le protocole décrit.

II.5.2. Caractérisation des boues

II.5.2.1. *Activité Méthanogène*

a. *Principe d'Analyse*

Une quantité connue de substrat et de biomasse sont placées dans des conditions optimales pour le procédé de digestion anaérobie. Les bactéries méthanogènes transforment la matière organique, en biogaz (CH_4 et CO_2 , principalement). Une mesure de la quantité de production de biogaz et de la vitesse de production, permet de connaître la capacité de la boue à transformer le substrat en méthane.

b. *Concentration Minimale Détectable*

Inconnue

c. *Équipement et Réactifs*

Réacteurs de digestion biologique (500 ml)

Système *Mariotte* de mesure de production de méthane

Solution de substrat:

- $\text{CH}_3\text{COO-Na}$ 10 g/l

Solution de Macroéléments:

- NH_4Cl 170 g/l
- KH_2PO_4 37 g/l
- $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 9 g/l
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8 g/l

Solution de Micro-éléments:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2000 mg/l
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2000 mg/l
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 500 mg/l
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30 mg/l
- ZnCl_2 50 mg/l
- H_3BO_3 50 mg/l
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 90 mg/l
- $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 mg/l
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 mg/l
- EDTA 1000 mg/l
- HCl 6% 1,0 ml/l

Solution 4:

- $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2,5 g / 25 ml

Eau distillée exempt de phosphates

d. Protocole

Une quantité de boue anaérobie est ajoutée au réacteur de digestion, de manière à avoir un rapport substrat - biomasse compris entre 0,5 et 4,0 mg DCO/mg MVS. De l'eau distillée est ajoutée pour compléter jusqu'à la moitié du volume du réacteur. Ensuite, la quantité de substrat calculée et des autres solutions est ajoutée. La quantité ajoutée de chacune de ces solutions est de 0,5 ml. La valeur du pH doit être comprise entre $7,0 \pm 0,3$. Le volume du réacteur de digestion est finalement complété et un bouchon fileté hermétique est mis en place. Une préparation similaire est réalisée mais sans ajouter de la boue. Les réacteurs sont posés dans un incubateur à une température de $35 \pm 1^\circ\text{C}$. Un bullage d'azote gazeux est généré dans le réacteur afin d'établir des conditions anaérobies. Chaque bouchon est connecté au tuyau, qui est connecté au système de mesure de production de biogaz du type Mariotte, qui contient une solution au 5% d'hydroxyde de sodium. Cette solution absorbera le dioxyde de carbone (CO_2) contenu dans le biogaz, et le système mesura seulement le méthane produit.

e. Calculs

$$AM = \left[\frac{1}{F.C \times W} \right] \times \left[\frac{dCH_4}{dt} \right] \quad \text{Eq. II.2}$$

où,

AM , est l'activité méthanogène maximale (g DCO/g MVS.j)

dCH_4/dt , est la production maximale de méthane, en millilitres par jour (ml/j), estimée sur une période supérieure à 48 heures

W , est la quantité de biomasse utilisée dans l'essai (g MVS)

$F.C.$, est calculé comme:

$$F.C = \left[350 \frac{\text{ml } CH_4}{\text{g DCO}} \right] \times \left[\frac{298}{T + 273} \right] \times P \quad \text{Eq. II.3}$$

où,

$F.C.$, est le facteur de conversion de DCO en méthane, en millilitres de méthane par gramme de DCO (ml CH_4 /g DCO)

T , est la température à laquelle l'essai s'est déroulé ($^\circ\text{C}$)

P , est la pression à laquelle l'essai s'est déroulé (atm)

Une courbe qui illustre le comportement caractéristique de ces essais, est présentée dans la Figure II.11.

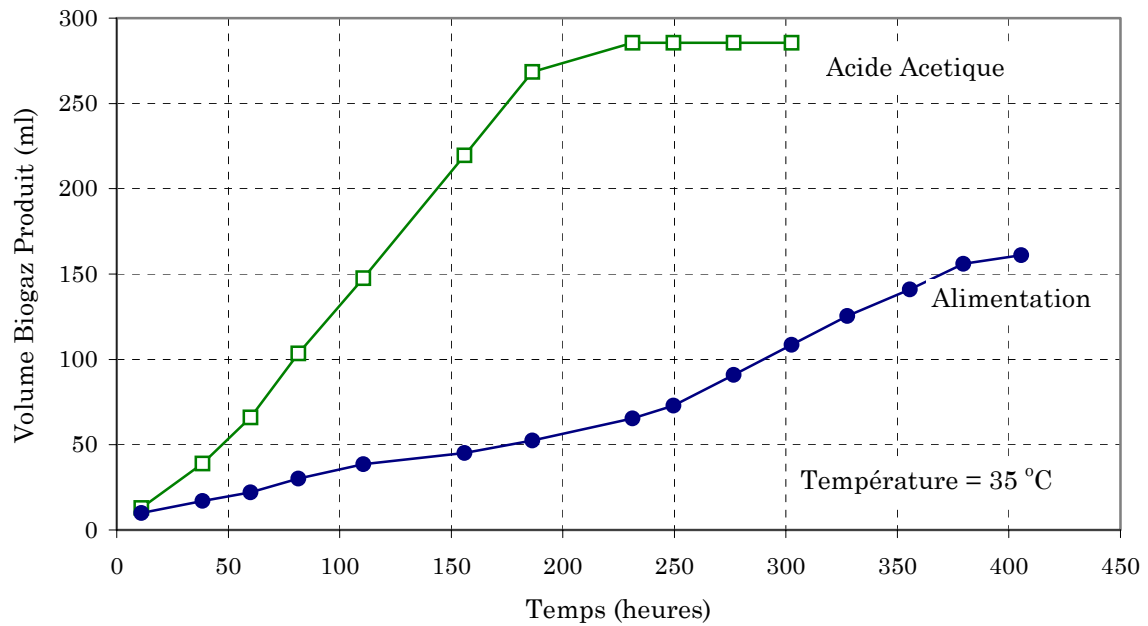


Figure II.11. Essai typique d'activité méthanogène

II.5.2.2. Granulométrie Laser

a. Principe d'Analyse

Un rayon laser est diffracté sous différents angles, en fonction de la taille des particules analysés. Plusieurs capteurs sur l'appareil, évaluent le niveau de cette diffraction et fournissent la distribution de taille des particules entre 0,04 et 500 μm .

b. Concentration Minimale Détectable

Gamme de mesure entre 0,04 et 500 μm . Précision 0,5%

c. Equipement et Réactifs

Granulomètre CILAS 1064 (Orléans, France)

Eau distillée et microfiltrée (0,22 μm)

d. Protocole

Un échantillon de 250 ml est ajouté au réservoir du granulomètre, dans lequel un mixeur mécanique mélange automatiquement la solution et prélève une petite quantité pour faire la mesure de la taille des particules.

Une courbe représentative de ces résultats est présentée sur la Figure II.12.

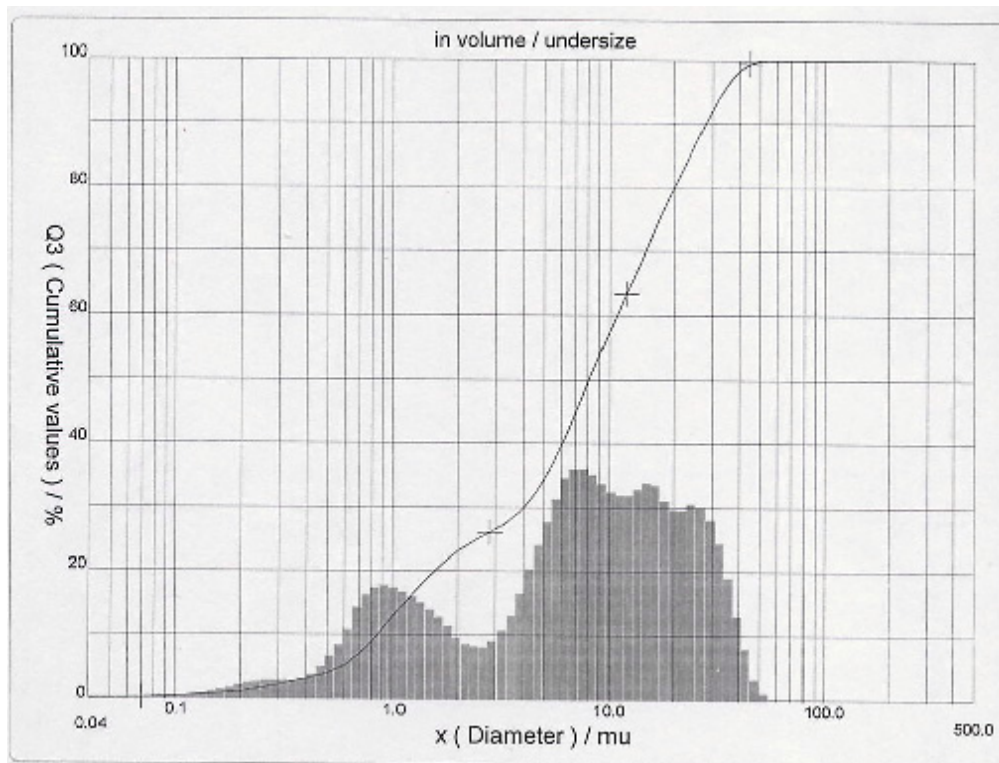


Figure II.12. Exemple de courbe de distribution de taille des particules par granulométrie laser

II.5.2.3. Distribution de taille de la boue granulaire

a. Principe d'Analyse

Cette technique a été adaptée à partir du travail de Laguna et al (1999). Cette procédure utilise un groupe de tamis (figure II.13), normalement utilisés dans le laboratoire des sols de génie civil, pour séparer par taille les particules de la biomasse anaérobie.

b. Equipement

Balance de Précision

Voir section II.4.2.3.

c. Protocole

- i. Une solution isotonique est préparée à partir de l'eau filtrée sur un système Millipore Direct-Q® (Résistivité de 18,2 MΩ.cm) et de Chlorure de Sodium (degré d'analyse), en une concentration de 5 g/l. Cette solution est utilisée pour nettoyer la boue et pour préparer les nouvelles suspensions de boue. La décision de nettoyer la biomasse a été prise pour éliminer toute trace de substances présentées dans la liqueur mixte du bioréacteur. La raison d'utiliser une solution isotonique est de maintenir le même niveau d'eau dans toutes les cellules de la boue. Si de l'eau seulement est utilisée dans ce procédé, la possibilité d'avoir une introduction d'eau dans les cellules est très importante. Dans le même sens, si

une solution très concentrée en sels est employée, un procédé de déshydratation cellulaire pourrait avoir lieu.

- ii. Un échantillon représentatif de un litre de boue est séparé du bioréacteur et transféré dans un récipient plastique.
- iii. Deux litres de la solution isotonique sont ajoutés. Cinq minutes (5 min) après un mélange manuel est réalisés sur la suspension, afin de *nettoyer* la biomasse. Après dix minutes de mélange manuel la suspension se laisse décanter pendant cinq minutes.
- iv. Une fois les granules sont décantés, la solution isotonique est séparée des granules, grâce à un tamis en plastique de seuil de coupure de 0,074 mm.
- v. A l'aide de la solution isotonique la boue est transférée dans le récipient et le protocole (de *c* à *e*) est répété quatre (4) fois.
- vi. A la fin du cinquième nettoyage de la biomasse, celle-ci est séparée en utilisant un tamis métallique (The W.S. Tyler Company® – U.S. Standard Sieve Series. ASTM Specifications) avec une seuil de coupure de 2,0 mm. La biomasse récupérée est stockée dans le récipient plastique. De part de la structure et les caractéristiques de la boue, une quantité importante de granules, avec une taille de particule plus petite que le pores moyennes du tamis, reste collée aux grandes particules qui elle sont réellement retenues par le tamis. Le tamis doit être immergé partiellement dans la solution isotonique avec une agitation par mouvements verticaux: une turbulence est crée pour séparer les petites particules des plus grandes particules.
- vii. Cette biomasse retenue est séparée soigneusement du tamis et stockée dans un flacon en verre fermé, avec de la solution isotonique.
- viii. La biomasse qui n'a été pas retenue dans ce premier tamisage est soumise à nouveau à une séparation au tamis. Cette fois, le tamis employé a une taille moyenne d'orifice de 1,18 mm.
- ix. Cette procédure est réalisée avec des tamis de seuil de coupure de 0,85, 0,60, 0,30 et 0,075 mm. Préparation de l'échantillon (Voir section II.4.2.3.)

d. *Calculs*

$$\%Taille_x = \left[\frac{P_{T1}}{P_{TOTAL}} \right] \times 100 \quad Eq. II.4$$

où,

$\%Taille_x$, est la quantité totale du poids que dont la taille de particules est de valeur x (%)

P_{T1} , est le poids en grammes de granules de taille de particule x (g)

P_T , est le poids total de toute la boue analysée (g)



Figure II.13. Tamisage de boue granulaire

CHAPITRE III

**CARACTERISTIQUES HYDRAULIQUES
DU BIOREACTEUR ET REPARTITION DE
LA BIOMASSE**

III. CARACTÉRISTIQUES HYDRAULIQUES DU BIOREACTEUR ET RÉPARTITION DE LA BIOMASSE

La configuration du pilote BAnMI et son mode de fonctionnement avec les conditions opératoires utilisées dans ce travail ont conduit à des propriétés et à un comportement très particuliers. Avant de développer les résultats obtenus en terme d'activité biologique ou de fonctionnement de la séparation membranaire, il nous a semblé indispensable de présenter dans ce chapitre des observations et mesures importantes pour permettre de mieux comprendre le fonctionnement du pilote BanMI.

III.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE

III.1.1. Répartition de la biomasse dans le pilote

On observe dans le pilote BAnMI quatre (4) zones spécifiques, présentées dans la figure III.1. La partie basse du réacteur, notée zone 3, rassemble presque la totalité de la boue granulaire initialement chargée dans le pilote. Dans cette zone la biomasse reste sous forme granulaire et les granules sont accumulées par sédimentation et forment un lit filtrant granulaire. Cette zone représente environ un quart du volume total du pilote et elle a une hauteur de 10 centimètres en moyenne. La hauteur de la zone 3 a varié légèrement, une expansion étant observée en fonction des valeurs de la vitesse ascensionnelle du liquide dans le réacteur. Cette vitesse ascensionnelle est due à l'alimentation de l'eau résiduaire réalisée au-dessous du réacteur, au point bas de la zone 3 et à la recirculation connectée en zone 3 sur la paroi périphérique du réacteur. La contribution relative de ces deux flux à la vitesse sera présentée au paragraphe suivant (caractéristiques hydrauliques).

Pour des conditions opératoires normales (vitesse ascensionnelle entre 1, 8 et 2, 0 m/h) le lit granulaire a présenté un pourcentage d'expansion de près de 50%, ce qui rapproche plus le comportement du lit bactérien de systèmes type UASB que de systèmes EGSB, pour lesquels le lit est parfaitement fluidisé. Ici le lit granulaire de la zone 3 a fonctionné tout le temps avec une légère expansion.

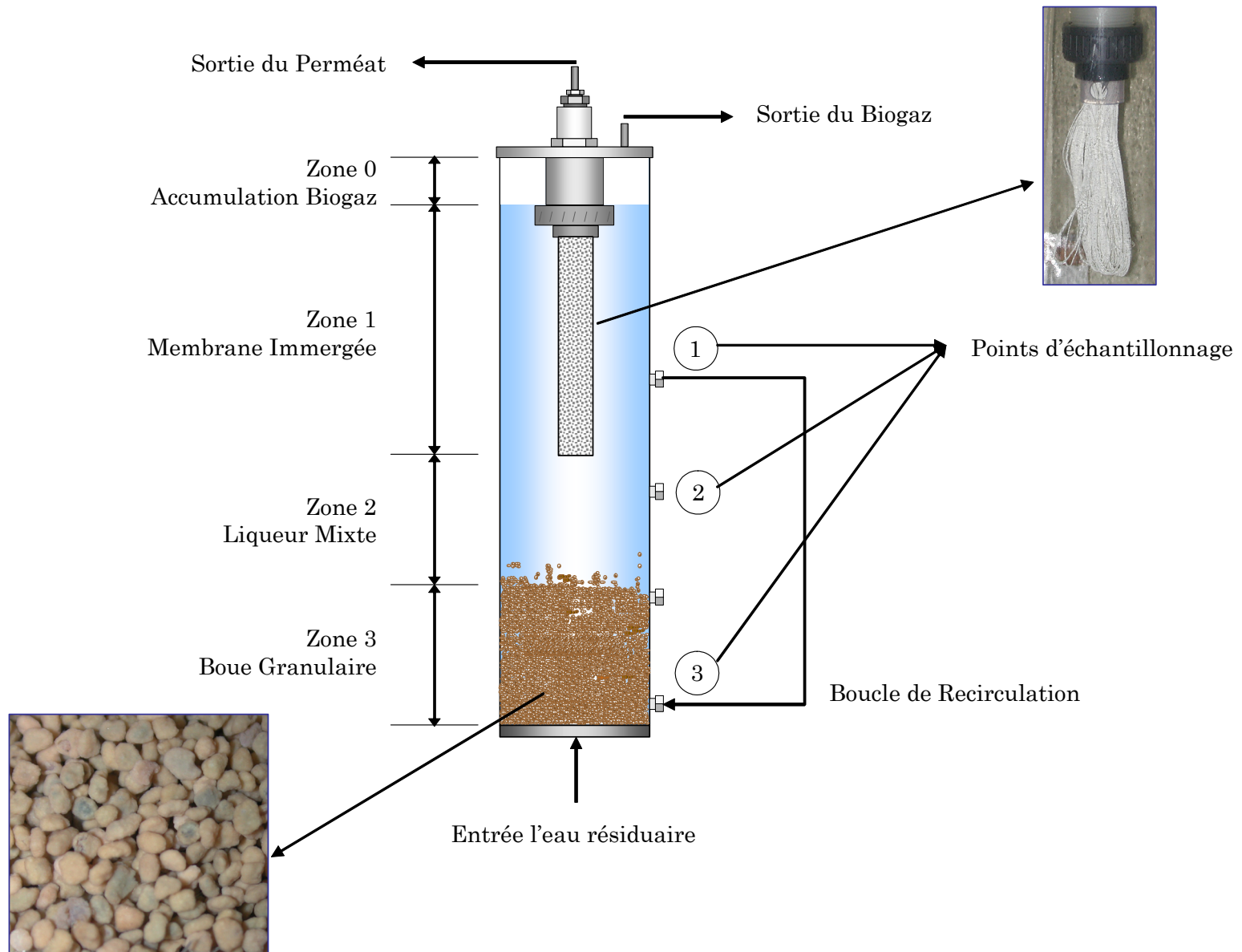


Figure III.1. Zones dans le pilote BANMI

Une stratification naturelle de faible incidence a été observée dans cette zone-là, qui se traduit par la présence des agglomérats bactériens les plus lourds, décantés en permanence, dans la zone plus profonde de ce lit. Dans ce lit de boue il a été possible de vérifier la production de biogaz en observant l'augmentation progressive de la taille de bulles formées, qui lorsqu'elles ont eu un diamètre important (0,5 – 1,5 mm) partent vers la zone 0, pour sortir du pilote.

Quelques petites particules de biomasse s'accrochent temporairement aux bulles de biogaz et sont transportées jusqu'à l'interphase gaz-liquide. Aussi quelques variations brusques de hauteur du lit de boue et de forme de l'interface lit granulaire/zone 2 ont été observées pendant des épisodes de dégazage avec productions de grandes bulles de biogaz (jusqu'à 3 mm). La figure III.2 présente un exemple de l'interface boue granulaire/zone 2 dans le pilote BAnMI et la formation des bulles de biogaz à l'intérieur du lit bactérien. L'activité méthanogène et la distribution de la taille des particules pour cette biomasse seront présentées dans la section II.3 de ce chapitre.



Figure III.2. Interface boue granulaire/zone 2 et formation de bulles de biogaz

La zone 2 du bioréacteur anaérobie est une zone de transition entre la plupart de la boue granulaire anaérobie et la membrane immergée. Dans cette zone la liqueur mixte contient peu de granules et n'est pas en contact avec la membrane immergée.

Comme conséquence de la recirculation continue de l'eau à l'intérieur du pilote, dans cette zone 2 des petites particules qui quittent temporairement la couche supérieure du lit ont des mouvements ascensionnels. Ces petites particules peuvent remonter jusqu'à la

zone 1 du pilote, au voisinage de la membrane. Pendant les épisodes de très haute concentration en AGV dans le pilote, une boue de structure floculée a été observée à la hauteur de cette zone 2. Quand le système atteint un régime avec des conditions stables, ce type de structure disparaît.

La zone 1 a une hauteur correspondant à la hauteur d'immersion de la membrane (1/4 de la hauteur du réacteur). Ici les fibres creuses de la membrane sont librement déplacées par le liquide et la concentration en MES est très voisine de la concentration dans la zone 2, et bien plus faible que dans la zone 3. La membrane a été maintenue pendant la totalité du temps de fonctionnement dans le centre du réacteur sans toucher les parois du réacteur. Dans des conditions opératoires normales on observe une faible couche de MES formée sur quelques parties de la surface membranaire, surtout dans la partie inférieure plus près de la zone 2.

Au-dessus de la zone 1, au niveau de l'interface gaz-liquide, on observe la plupart du temps un film discontinu de particules très fines agglomérées. Ce film a une faible épaisseur et n'est visiblement pas un problème pour la sortie du biogaz.

La partie supérieure du réacteur notée zone 0 est un volume d'accumulation du biogaz produit. Elle est seulement remplie par une phase gazeuse.

III.1.2. Caractéristiques hydrauliques

L'analyse réalisée sur l'hydraulique du système a eu comme objectif principal la détermination du mouvement des particules depuis le lit bactérien vers la zone 1 autour de la membrane, pour fournir des éléments qui permettront de mieux comprendre l'effet de l'aspect hydraulique sur le colmatage de la membrane.

Le procédé anaérobie étant conduit sous conditions psychrophiles la production de biogaz est faible. Pour notre réacteur et notre gamme de conditions opératoires (température et charge) les vitesses superficielles de production de biogaz dans le bioréacteur, calculées à partir de la DCO éliminée, se situent entre 0,0003 m/h et 0,001 m/h (Tableau III.1). Ces vitesses superficielles sont très faibles comparativement aux vitesses superficielles dues au mouvement de la phase liquide. En conséquence l'hydrodynamique dans le pilote est essentiellement contrôlée par le mouvement des phases liquides, c'est-à-dire par

l'alimentation de l'eau résiduaire et la recirculation interne du bioréacteur. Cependant dans les épisodes ponctuels de dégazage, cette influence a changé au cours du temps.

Tableau III.1. Vitesses ascensionnelles superficielles

Vitesse Ascensionnelle (m/h)	Phase Liquide		Phase Gazeuse Production Biogaz
	Alimentation	Recirculation	
Max	0,2	2,0	0,001
Min	0,01	1,8	0,0003

Le débit d'alimentation d'eau synthétique est voisin de 1,5 litres par jour, ce qui correspond à valeurs de vitesses ascensionnelles de $0,01 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$. Dans les cas extrêmes de variations subites de la charge volumique, cette vitesse a pu atteindre des valeurs proches de $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$. Pour la boucle externe de recirculation, la contribution à la vitesse dans le réacteur est située entre 1,8 et $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$. Compte-tenu de ce rapport entre l'alimentation d'eau résiduaire et la recirculation, l'effet de possibles variations de charge hydraulique sur l'hydrodynamique générale de tout le système peut être considéré comme faible. Le comportement des matières en suspension dans le BANMI est peu dépendant des variations de la charge hydraulique d'entrée du pilote et est principalement influencé par l'effet de la recirculation. Cette situation peut jouer un rôle très important sur le colmatage des membranes.

III.1.3. Concentration et tailles des matières en suspension

Le Tableau III.2 présente les valeurs moyennes de taille des particules, et les concentrations moyennes en MES et MVS, par chacune des zones du pilote. Les zones 1 et 2 présentent des distributions de tailles de particules de type bimodal (voir figure III.3). Nous avons donc choisi de présenter l'information sur la taille des particules en utilisant deux valeurs; ϕ_{P1} représente la taille moyenne des particules constituant la population des plus petites particules (population P1), et ϕ_{P2} correspond à la taille moyenne de particules constituant la seconde population (P2) de taille la plus grande. d_{p50} correspond à la taille moyenne non pondérée de toutes les particules de la distribution.

Tableau III.2. Taille des deux populations de particules (ϕ_{P1} - ϕ_{P2}) en fonction du temps

	Point 1				Point 2				Point 3 *		
	ϕ_{P1} (μm)	ϕ_{P2} (μm)	MES (mg/l)	MVS (mg/l)	ϕ_{P1} (μm)	ϕ_{P2} (μm)	MES (mg/l)	MVS (mg/l)	Taille (mm)	MES (mg/l)	MVS (mg/l)
Moyenne	3,6	61,7	107,5	71,8	3,5	62,3	167,0	121,5		67484	64515
Max	7,0	120,0	298,2	246,6	7,0	130,0	301,3	289,2			
Min	0,3	20,0	22,5	18,3	0,2	14,0	56,3	39,1			
Masse Totale MES (mg)**	127 (0,24%)				131 (0,25%)				53001 (99,51%)		

*Taille des particules d'accord à la figure II.7

** Calculé comme la concentration moyenne de MES par le volume de la zone

En termes de concentration de matières en suspension et de taille des particules constitutives de ces suspensions, le BAnMI est clairement séparé en deux zones spécifiques: la zone du lit bactérien et la zone de la liqueur mixte où se trouve la membrane. Les concentrations en MES et MVS (20 – 300 mg/l) sont très voisines dans les zones 1 et 2 (faibles différences de quantité et de taille des particules) et très faibles devant les concentrations dans la zone 3 (64 – 67 g/l). Clairement l'activité correspondant à plus du 99% de la biomasse se trouve donc dans la zone 3.

La variation de la concentration des particules en suspension en fonction de la position dans le BAnMI permet d'avoir des concentrations plus faibles de MES autour de la membrane immergée, mais aussi des particules de plus petite taille. Ces deux effets pourront jouer un rôle opposé sur le colmatage (qui sera étudié au chapitre VI): une faible concentration des particules près de la membrane peut permettre de limiter la quantité de particules déposées et donc la résistance hydraulique du dépôt, alors que les dépôts particuliers formés avec des particules de plus petite taille présentent une plus faible porosité, ce qui augmente la résistance à la filtration.

La distribution granulométrique a été presque la même pour la zone 1 et la zone 2. Les changements de la distribution de taille des particules dans la zone 2 ont été toujours transférés dans la distribution de particules de la zone 1 (voir Figures III.3 et III.4).

La population de taille ϕ_{P1} comprise entre 1 et 7 μm représentent des colonies de quelques organismes, alors que ϕ_{P2} comprise entre 30 et 120 μm correspond à des floes comparables à ceux des procédés à boue activée.

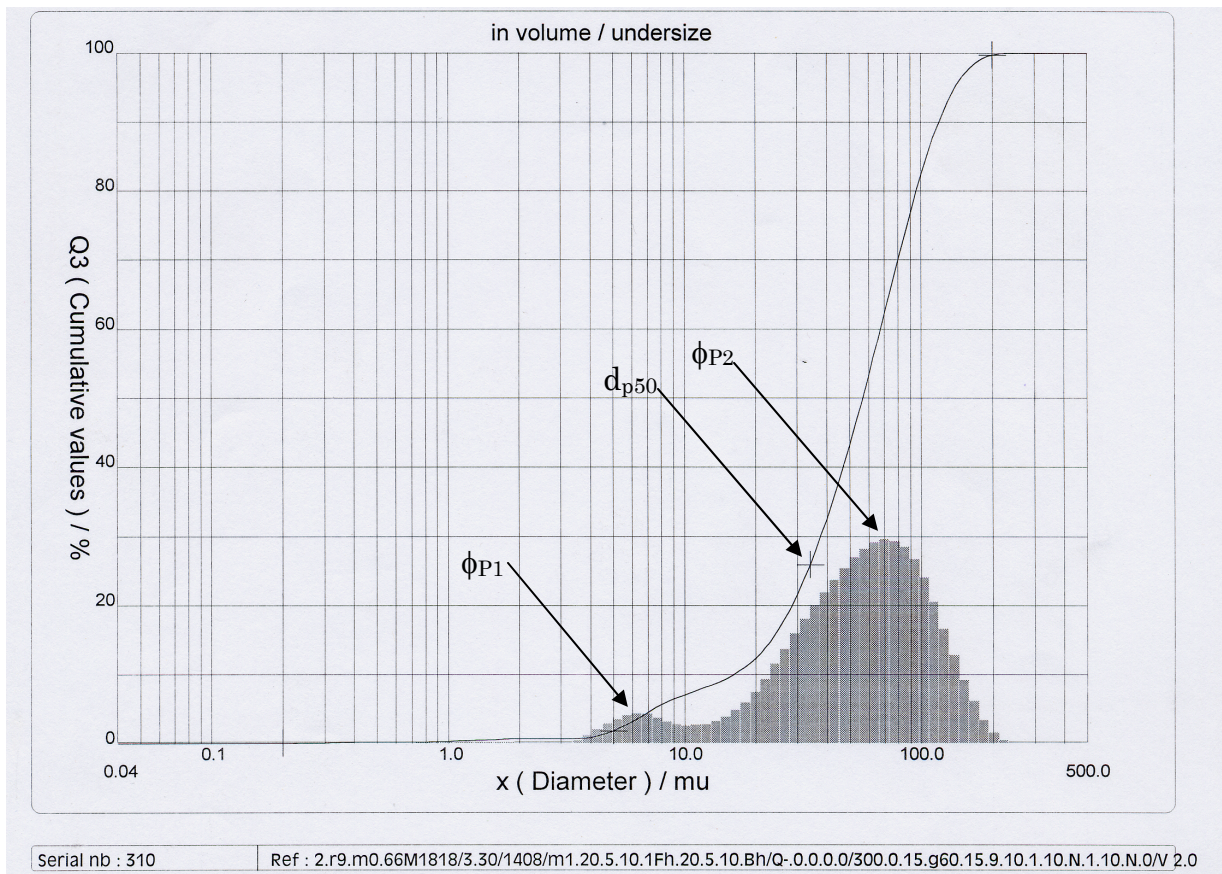


Figure III.3. Distribution bimodale des tailles de particules dans les zones 1 et2 du BANMI
[Distribution de taille des particules Zone 2 – jour 288]

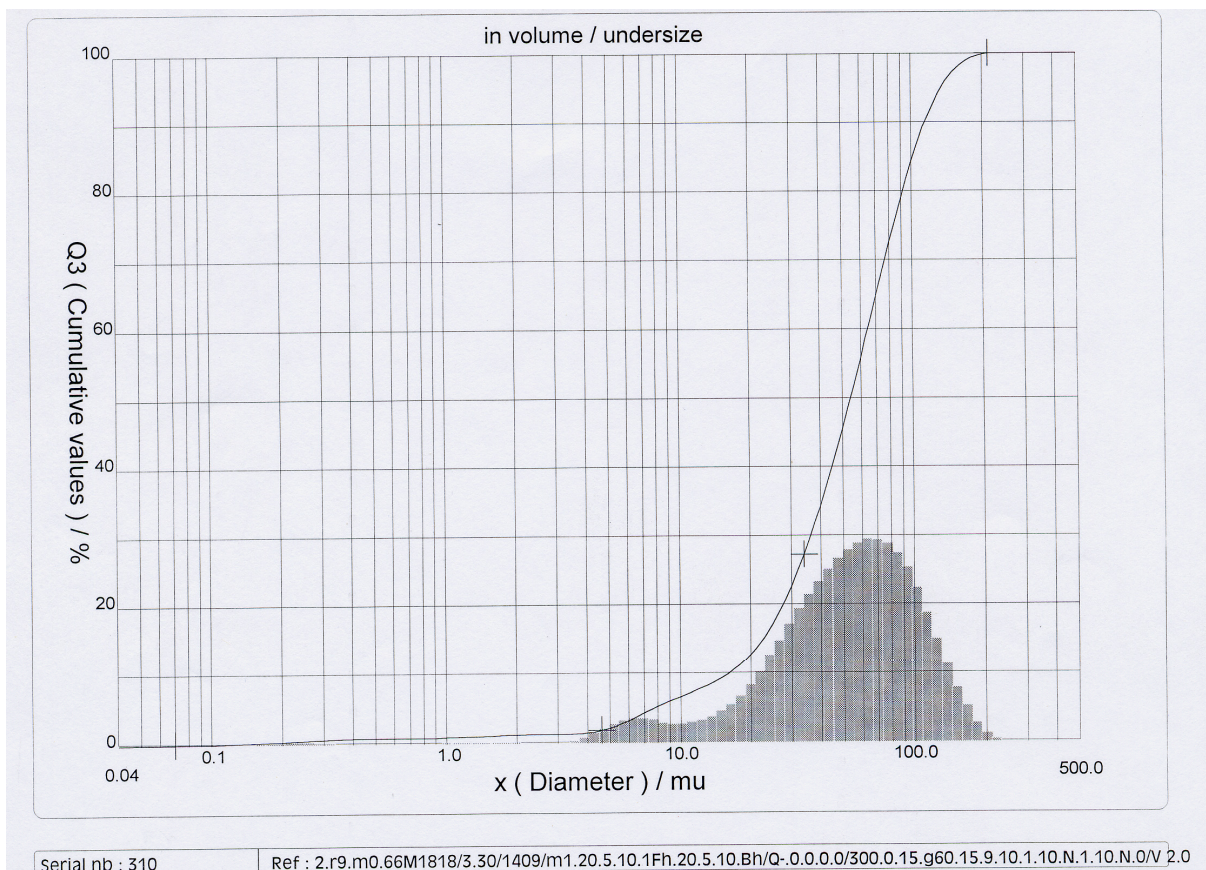


Figure III.4. Distribution de taille des particules Zone 1 – jour 288

Sur la période étudiée, la taille moyenne de particules, des deux distributions, dans les zones 1 et 2 du pilote (ϕ_{P1} - ϕ_{P2}) sont présentées sur la figure III.5. On constate des variations importantes de taille de particules au cours du temps, en particulier pour les floccs de la population P2 qui varient de 15 à 135 μm . Des phénomènes transitoires entraînent une mise en suspension ou une libération de floccs de plus grande taille. Ce type de phénomènes est discuté plus profondément dans le chapitre IV.

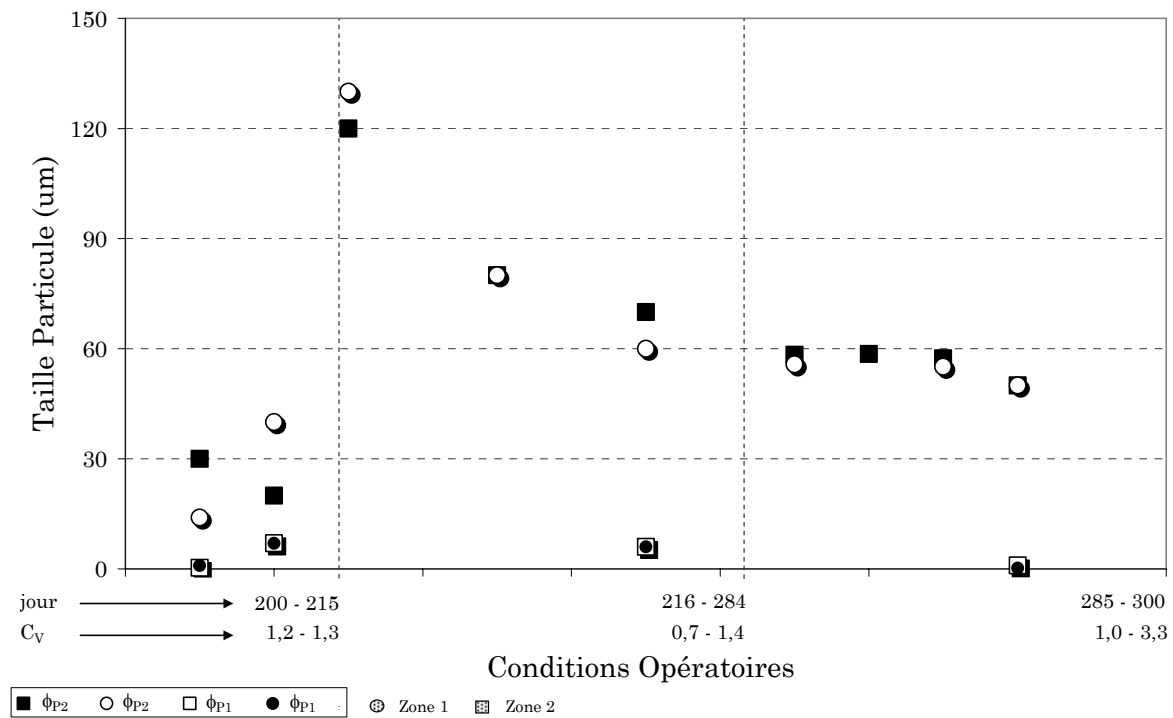


Figure III.5. Taille de particule (ϕ_{P1} - ϕ_{P2}) en fonction du temps et de la charge volumique

La variation du diamètre de particules et de la concentration de MES et MVS en fonction de la hauteur du réacteur a été évaluée à partir de mesures réalisées sur des échantillons prélevés dans les points 1 et 2 au même temps. Les figures III.6 et III.7 présentent une comparaison du diamètre moyen des particules de la zone 2 et la zone 1, pour les particules de la plus grande et de la plus petite population, respectivement. Le couple (diamètre au point 2 – diamètre au point 1) a été établi à partir des échantillons pris en même temps, ce qui permet de comparer la taille des particules dans les zones 1 et 2 au même instant. Le jour correspondant à la prise des échantillons est indiqué à côté de chaque couple.

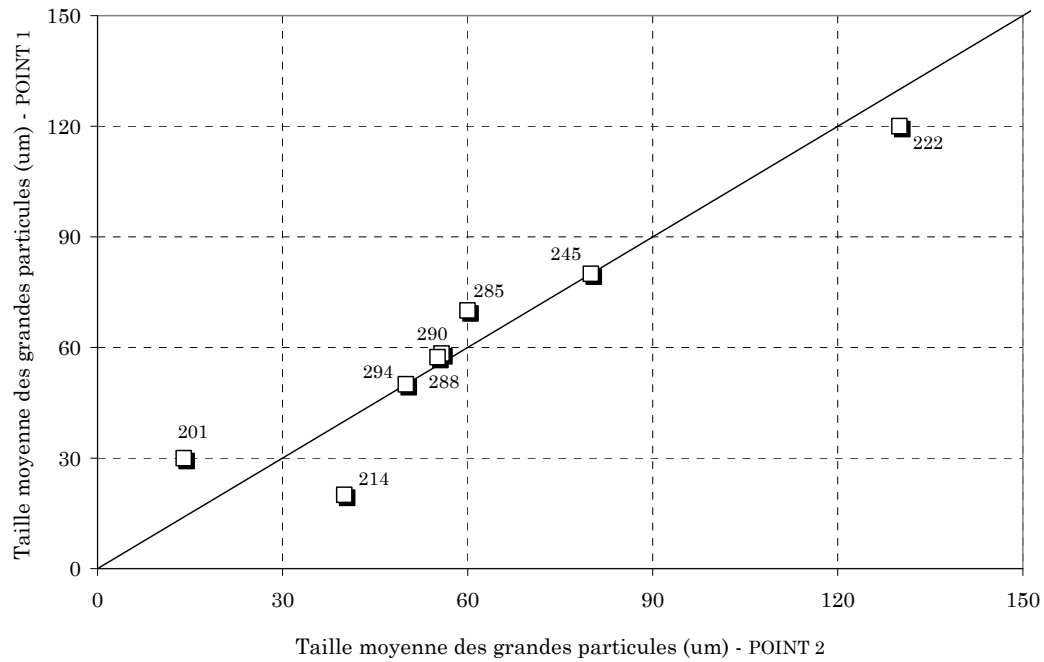


Figure III.6. Comparaison des diamètres moyens des particules de la population de grandes particules au point 2 et au point 1 – BanMI

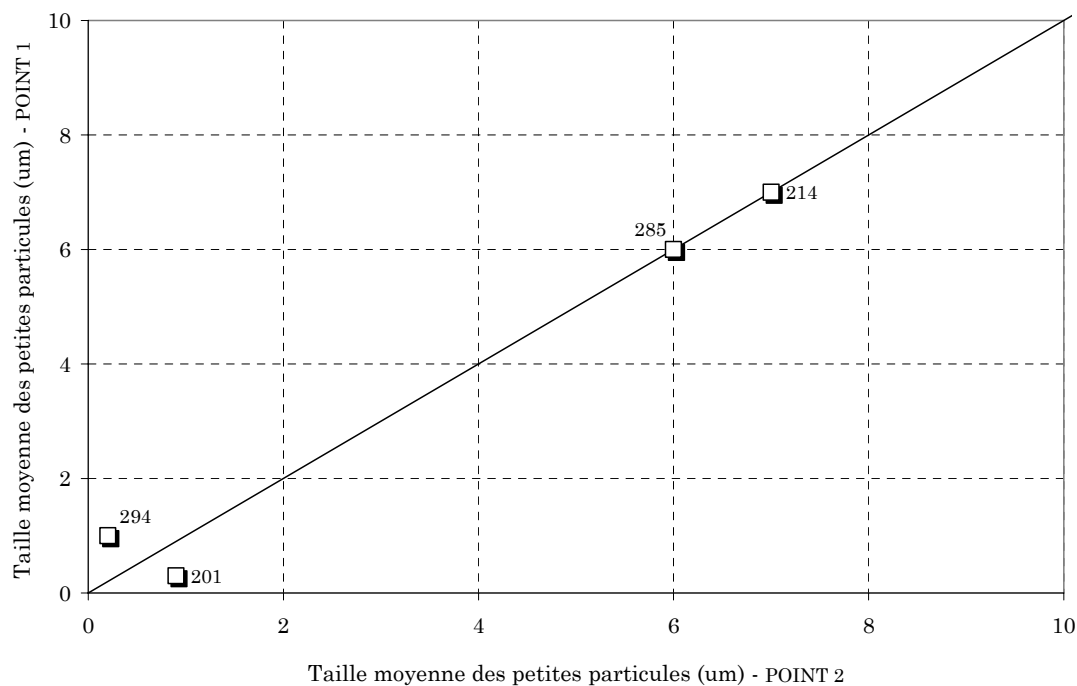


Figure III.7. Comparaison des diamètres moyens des particules de la population des petites particules au point 2 et au point 1 - BanMI

D'après ce rapport, il est possible de voir que la taille des particules dans la zone 1 et la zone 2 sont très proches, même si la distribution de particules dans la zone la plus près du lit bactérien a présenté des tailles moyennes des particules plus importantes. Ce phénomène montre un très faible effet de la vitesse ascensionnelle sur cette légère

stratification des particules à la hauteur du pilote, ce qui a été vérifié à partir des données de concentration en MES et MVS dans ces deux zones (voir Tableau III.2).

Par ailleurs, la figure III.5 montre qu'une évolution identique entre la taille moyenne des particules dans la zone 2 et la taille de particules autour de la membrane est observée, et donc que la présence de grosses particules autour de la membrane est liée à la présence de grandes particules dans les zones plus basses du bioréacteur. Une perturbation du lit bactérien produite par un changement de la vitesse ascensionnelle ou un dégazage brusque du biogaz, peut conduire à une augmentation importante de tailles de particules autour de la membrane qui pourrait modifier le colmatage membranaire (cf chapitre VI).

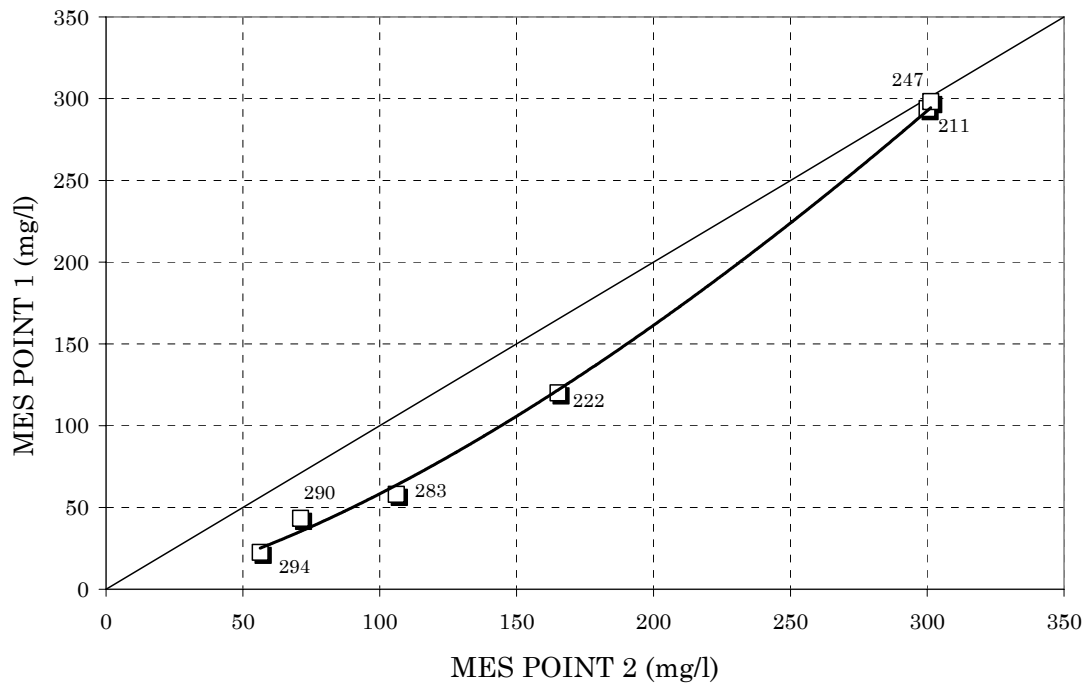
Pour les particules de la plus petite population, on n'observe pas de différence significative entre les zones 1 et 2: la taille moyenne des petites particules dans la zone 1 est similaire à celle de la zone 2, malgré les variations importantes au cours du temps.

Les figures III.8 et III.9 présentent l'évolution respective de MES et de MVS autour de la membrane en fonction des valeurs mesurées dans la zone 2 du pilote. Chaque couple qui forme un point sur ces figures correspond à des mesures de concentration réalisées au même temps sur les points d'échantillonnage 1 et 2.

Ces figures mettent en évidence une relation entre la concentration des MES de la zone 1 et la zone 2 du pilote, avec trois observations particulières:

- les valeurs de concentration de MES et de MVS sont toujours plus élevées dans la zone inférieure (2) donc plus près du lit bactérien
- des valeurs proches de MES entre les zones 1 et 2 sont observées, pour des valeurs fortes de concentration (300 mg/l)
- la concentration en MES est d'autant plus faible dans la zone 1 par rapport à la zone 2 que la concentration en MES est faible

Par contre aucun rapport entre la taille des particules en suspension et la concentration de ces dernières n'a été trouvé dans ce travail.



■
Figure III.8. Rapport entre MES dans le point 2 et le point 1 - BANMI

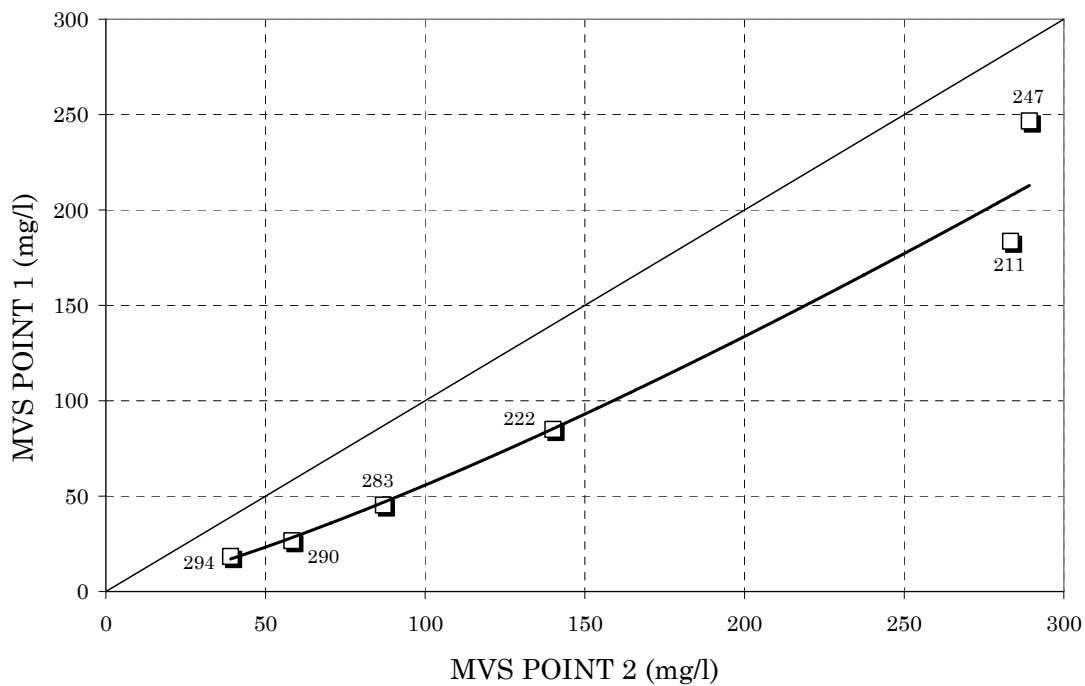


Figure III.9. Rapport entre MVS dans le point 2 et le point 1 - BANMI

Une autre information intéressante obtenue en comparant les caractéristiques des matières particulaires, dans cette distribution de particules concerne le rapport MVS/MES, qui est présenté dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Rapport MVS/MES – BanMI

	MVS/MES		
	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Moyenne*	72,8%	84,8%	95,4%
Écart type	9,4%	9,7%	0,2%
	Matière minérale en suspension		
Moyenne** (mg/l)	35,7	45,5	2.969

*Données à partir de 11 mesures sur chaque point, sauf pour le point 3 (3 mesures)

** Calculé comme la différence entre la moyenne de MES moins la moyenne de MVS

On remarque qu'il y a une variation de la composition des matières en suspension en fonction de la hauteur du pilote et que les particules ont une composition plus riche en matériaux inorganiques dans la partie supérieure du bioréacteur: 5% de matière minérale dans la zone granulaire, 15% et 28% dans les zones supérieures du pilote. Cette situation peut être liée à plusieurs phénomènes.

Dans la zone 3 la majorité des MES a été formée par des bactéries et des exopolymères (EPS) sous forme granulaire, lesquelles sont caractérisées par une forte teneur en matière organique, expliquant ces valeurs si hautes du rapport MVS/MES. Dans la zone 1 les MES comportent une fraction inorganique beaucoup plus importante (rapport MVS/MES voisin de 0,7). Plusieurs hypothèses complémentaires peuvent être émises pour expliquer ce résultat:

- les particules en suspension dans la zone 1 sont comme nous l'avons vu précédemment beaucoup plus petites que les particules de la zone 3. On retrouve donc dans cette fraction de particules toutes les particules générées par la minéralisation de la biomasse et toutes les MES inorganiques de petite taille présentes initialement dans le fluide d'alimentation
- au voisinage de la membrane, il peut y avoir du fait de la rétention et de la polarisation de concentration, générés par l'ensemble membrane + biofilm, une accumulation et une précipitation de composés inorganiques solubles
- les particules à forte proportion organique peuvent être plutôt situées au voisinage (voire adsorbées) sur la membrane, ce qui limite leur proportion dans la liqueur prélevée pour réaliser ces analyses

D'un autre côté les petits flocs trouvés dans la zone 1 et 2, peuvent jouer un rôle important dans les phénomènes de précipitation. Les matières minérales sont formées principalement par précipitation. Si celle-ci a lieu de manière hétérogène, le phénomène peut être fortement influencé par la surface disponible sur les particules organiques.

Celle-ci est d'autant plus grande pour une même masse que les particules sont plus petites.

En synthèse sur la taille et la concentration de particules dans le pilote, une homogénéité a été observée dans la taille des particules dans les zones 1 et 2 du pilote, mais par contre une stratification marquée a été observée pour la concentration en MES et MVS.

D'autre part le rapport direct entre la taille moyenne des particules dans la zone 2 et la taille de particules autour de la membrane a été observé, ce qui montre que l'apparition des grosses particules autour de la membrane est la conséquence de l'apparition de ces mêmes particules dans les zones la plus bas du pilote. Une perturbation du lit bactérien produite par un changement de la vitesse ascensionnelle ou un dégazage brusque du biogaz et un phénomène de flottation, peut conduire à une augmentation de tailles et de concentration de particules autour de la membrane et peut conduire à une variation du type ou de vitesse de colmatage de la membrane.

III.1.4. Activité Méthanogène

Pour analyser l'activité biologique dans les différentes zones du BANMI, l'activité méthanogène maximale de différents échantillons prélevés dans les trois différentes zones du pilote a été mesurée (Tableau III.4). Cette activité méthanogène maximale a été calculée comme la vitesse la plus forte de production de méthane, pendant des essais en utilisant l'acide acétique comme substrat à 35 °C (section II.5.2).

Tableau III.4. Activité méthanogène maximale dans les zones stratifiées du BANMI

Activité Méthanogène Maximale (kg DCO/kg MVS.j)			
	Point 1	Point 2	Point 3
Moyenne	0,06	0,09	1,03
Écart type	0,05	0,08	0,10
Activité Méthanogène Maximale (g DCO/.j)			
	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Moyenne	0,008	0,012	54,59

*Donnes des point 1 et 2 à partir de 3 mesures sur chaque point

Ces analyses montrent que presque la totalité de l'activité biologique est concentrée dans la zone 3. L'activité méthanogène des particules en suspension dans les zones 1 et 2 est vraiment faible, ce qui ajouté aux faibles valeurs de concentration en MVS dans ces zones, permet de conclure que la contribution des zones 1 et 2 sur l'élimination des matières organiques a été négligeable. Par contre ce faible niveau d'activité biologique au voisinage de la membrane (zone 1), peut modifier l'environnement de la membrane. Par exemple il va conduire à une plus faible excrétion d'EPS par les microorganismes dans cette zone là. Des études sur le colmatage en milieu biologique aérobie ont mis en évidence le rôle des EPS et en particulier des protéines et des polysaccharides sur le colmatage (Massé A., 2004). On peut donc supposer qu'une faible activité bactérienne, et donc une faible production d'EPS pourra conduire à un plus faible colmatage par adsorption. Ceci pourra être vérifié à condition que les EPS produits dans la zone 3 par la biomasse granulaire restent localisés dans cette zone.

III.2. EFFET DE LA CHARGE ORGANIQUE SUR LE COMPORTEMENT DES PARTICULES DANS LE BIORÉACTEUR

Conformément aux résultats présentés dans la section III.1.2 la variation subite de la charge hydraulique (par augmentation du débit d'alimentation) n'a pas un effet réel sur le comportement des particules dans le bioréacteur, car l'effet du débit d'alimentation sur l'hydraulique est très faible devant celui de la recirculation interne. Alors pour évaluer l'effet à long terme de la charge volumique ou massique (changement par variation de la concentration de la DCO de l'eau synthétique) sur la taille des particules et la concentration des MES et de MVS à la hauteur du bioréacteur, plusieurs paramètres associés à la charge organique alimentant le pilote (pH, AGV et AGV/Alcalinité) ont été représentés graphiquement en relation avec les valeurs de taille de particule et de concentrations en MES et MVS mesurés au même temps.

Aucune relation n'a pu être établie entre la taille moyenne des particules (grandes, P2, et petites, P1) et la charge massique appliquée, ou indicateurs de stabilité comme le pH ou les AGV. A titre d'exemple, la figure III.10 présente les résultats de la taille moyenne des grandes particules (P2) en fonction du pH.

Cependant, le nombre de données concernant la taille de particules est limitée et ne permet pas de conclure.

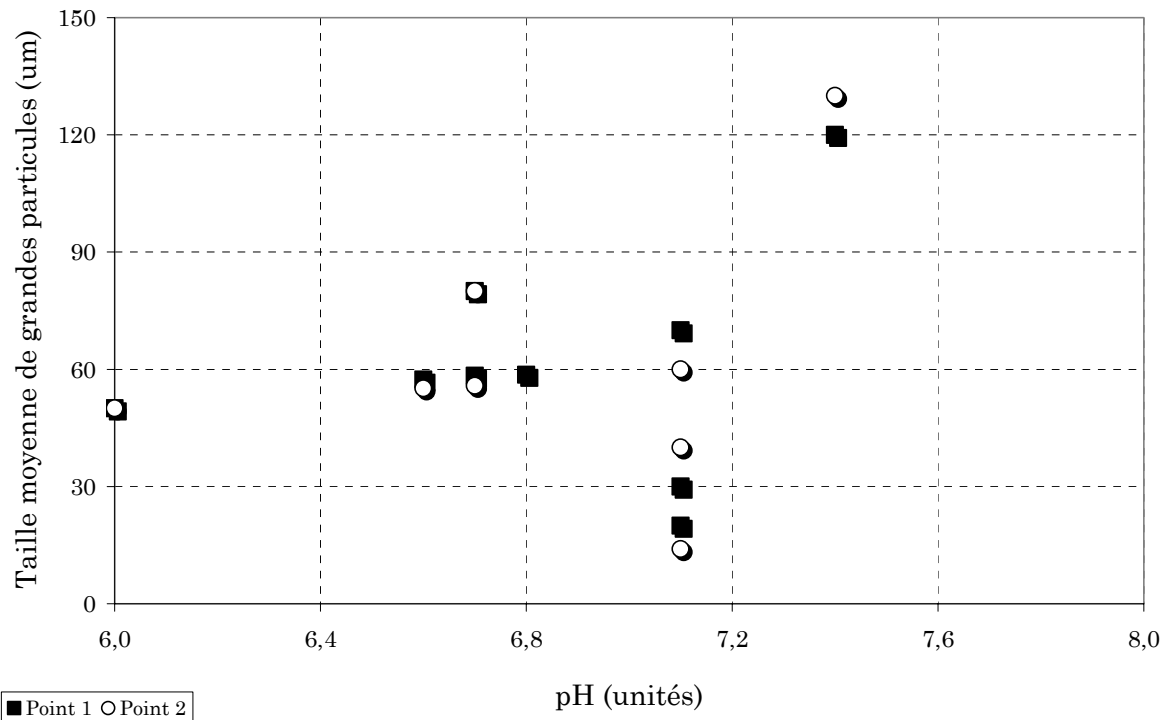
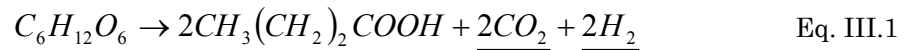


Figure III.10. Rapport pH – Taille moyenne de grandes particules

La taille des particules en suspension dans les zones 1 et 2 est gérée par un équilibre entre la vitesse de sédimentation et la vitesse ascensionnelle et des phénomènes de flottation. La taille des particules devrait donc jouer un rôle primordial dans la vitesse de sédimentation: plus grande est la particule, plus forte est sa vitesse de sédimentation (pour les mêmes température et densité de particule).

Nous avons déjà mentionné qu'une augmentation brusque de la production de biogaz dans la zone 3, en réponse à une variation de la charge massique, peut produire des bulles de diamètre important et un dégazage plus fort et pourtant une resuspension des particules du lit bactérien vers les zones 1 et 2. Il est très important de souligner que si une très forte variation de la charge massique peut conduire à l'inhibition temporelle de l'activité méthanogène dans le bioréacteur, ceci ne limite pas la production de gaz par les microorganismes. En effet divers auteurs (Guwy et al, 1997; Steyer et al, 1999; Huang et al, 2000) ont démontré que l'augmentation subite de la charge massique produit plus d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans le procédé d'acidogène et d'acétogénèse, comme mis en évidence dans les équations III.1 à III.3 (Fang et Liu, 2002; Batstone, 2002).



Normalement une variation très brusque de la charge massique conduit à des fortes chutes du pH. Dans ces conditions l'activité méthanogène est très faible mais, par contre la production d'hydrogène est plus élevée (Fang et Liu, 2002). Alors, si il y a une forte production d'hydrogène et si les consommateurs naturels sont inhibés (les méthanogènes hydrogenophiles sont inhibés à faibles valeurs de pH), il est possible que cette production d'hydrogène plus la production de CO₂ à bas pH, produise un dégazage fort dans la zone avec la plus haute concentration de biomasse, c'est-à-dire au point bas du réacteur.

Dans cette étude les concentrations en hydrogène n'ont été pas mesurées, mais il existe un rapport direct entre la production d'hydrogène et la concentration des AGV (Guwy et al, 1997) après une variation de charge massique appliquée. Alors, en observant la figure III.11 représentant les concentrations en MES ou MVS en fonction de la concentration en AGV dans les zones 1 et 2, il est possible d'affirmer que les plus fortes concentrations en matières en suspension dans les zones 1 et 2 du pilote, sont liées à des fortes concentrations d'AGV et donc directement au dégazage produit par l'hydrogène et par le dioxyde de carbone libérés pendant l'inhibition de la méthanogènes. Par contre pour les faibles valeurs d'AGV la concentration de matières en suspension est plutôt reliée à la production de biogaz (CH₄ + CO₂). Cependant il n'y a pas suffisante information pour mieux conclure sur cette observation.

III.3. CONCLUSION

En conclusion sur les caractéristiques du réacteur BANMI, nous pouvons considérer que le BanMI a un fonctionnement très particulier sur le plan de la répartition des particules et de l'activité biologique:

- On peut clairement distinguer dans le réacteur trois (3) zones dans lesquelles la population de matières en suspension (nature et taille) et l'activité biologique sont très différentes. La zone basse du réacteur (zone 3) contient la majeure partie des

particules et des bactéries, sous forme de granules d'assez grande dimension. Cette zone concentre la plus grande partie de l'activité biologique du système.

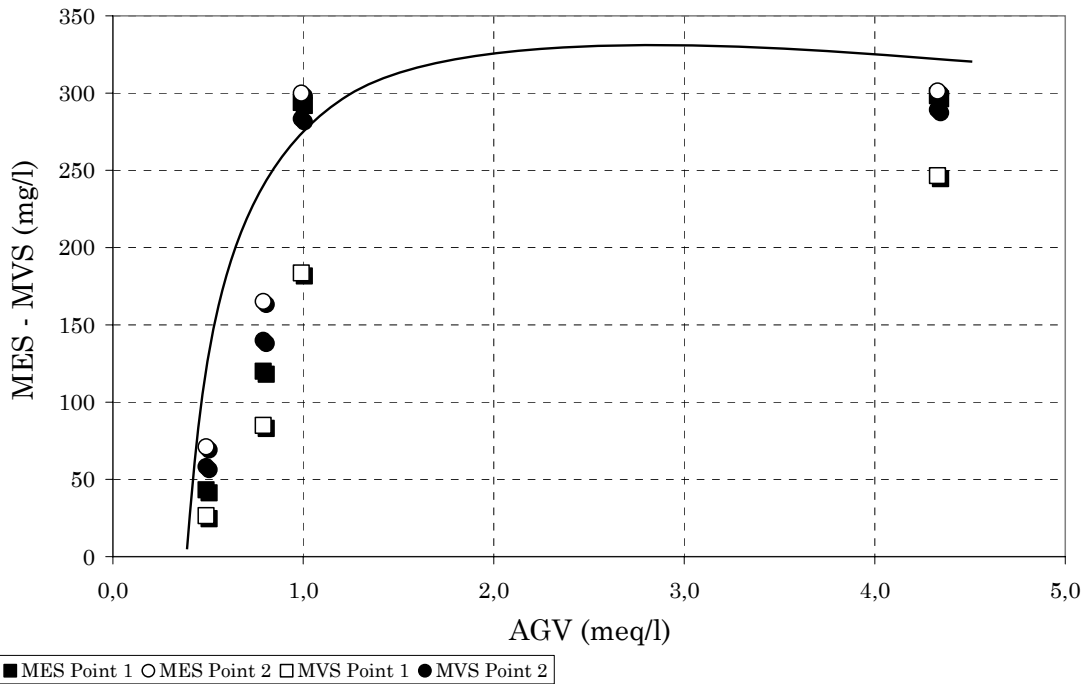


Figure III.11. Comportement de MES et MVS dans les zones 1 et 2 du pilote en fonction des AGV

- L'hydraulique du système est certainement gérée par la recirculation de l'eau. Les contributions de la production de biogaz et de l'alimentation du pilote sont marginales. Compte-tenu des faibles vitesses de circulation utilisées ici, le lit biologique de la zone 3 est très faiblement expansé, et fonctionne plus comme un réacteur UASB que comme un lit fluidisé. Dans le lit biologique un faible phénomène de stratification des granules de boue a lieu
- Une distribution de taille de particule, MES, MVS et du rapport MVS/MES a été clairement identifiée en fonction de la position verticale dans le bioréacteur. Presque toutes les distributions de particules dans les zones 1 et 2 du bioréacteur sont de type bimodal
- Les particules au voisinage de la membrane sont de plus petite dimension et comportent une plus forte proportion de matière inorganique que dans la zone 3. Ceci pourra avoir une incidence sur le colmatage de la membrane
- Il semble y avoir un rapport entre la concentration de MES dans les zones 1 et 2 et la production d'AGV, peut-être avec l'hydrogène et le dioxyde de carbone produits par le procédé

Il sera important pour la suite de ce travail de prendre en compte ces particularités du réacteur BAnMI pour discuter des différents points: caractérisation de l'activité biologique et des performances épuratoires, colmatage de la membrane et modélisation de l'activité biologique.

CHAPITRE IV

PERFORMANCE ET DYNAMIQUE DU

SYSTEM BAnMI

IV. PERFORMANCES ET DYNAMIQUE DU SYSTÈME BAnMI

Dans la première partie de ce chapitre, le comportement des paramètres qui permettent d'évaluer la stabilité et la conduite du procédé sera présenté. Le pH, les acides gras volatils (AGV) et l'alcalinité ont été analysés pendant les 300 jours de travail. Le rapport entre ces différents paramètres sous des conditions stables ou perturbées est évalué, et les sources des instabilités sont analysées. Cette information sera discutée en relation avec le colmatage de la membrane dans le chapitre VI.

La deuxième partie présente les résultats concernant l'élimination de la matière organique (DCO et COT) dans le BAnMI, pour évaluer les performances du procédé et pour caractériser l'impact de la membrane sur cette élimination.

La troisième partie présente une évaluation de la dynamique globale du système lors de deux types de perturbations induites (variations de charge). Cette dynamique a été étudiée afin de mieux comprendre les interactions entre l'évolution des performances du procédé biologique et le phénomène de colmatage de la membrane.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente l'évolution des nutriments et des substances minérales dans le pilote.

IV.1. EVOLUTION GLOBALE DES PARAMETRES DE CONDUITE

IV.1.1. Evolution du pH et des AGV

Les procédés anaérobies sont fortement influencés par le pH. Les organismes méthanogènes (producteurs de méthane à partir d'acétate, dioxyde de carbone et hydrogène), responsables du dernier stade de gazéification de la matière organique, ont une gamme optimale de pH entre 6,5 et 7,2, tandis que les bactéries acidogènes (productrices des AGV), peuvent travailler dans des conditions plus acides. Ceci oblige à maintenir une surveillance très étroite sur le pH du procédé.

La Figure IV.1 présente l'évolution du pH pour le pilote BAnMI alimenté avec l'eau synthétique. Ce pH a été mesuré tous les jours sur le perméat du système. La plupart du temps celui-ci a été stabilisé entre 6,5 et 7,5, mais des chutes relativement rapides ont été régulièrement observées (points sur la figure). Chaque fois que le pH est passé sous la valeur limite de 6,5 (ou des valeurs de concentration en AGV supérieures à 3,0 meq/l), l'alimentation en eau synthétique a été arrêtée et reprise seulement à partir du moment où le pH était remonté au-dessus de 6,5. Ce protocole a été le seul moyen de contrôle du procédé biologique utilisé sur le pilote.

La variation du pH dans ce type de procédé peut être associée à différents facteurs. La cinétique de formation et de consommation des AGV, le pH et l'alcalinité de l'eau à traiter, l'équilibre des carbonates et la volatilisation du dioxyde de carbone sont les paramètres les plus importants. Le pH de l'alimentation a été en moyenne de 6,0 et ne semble donc pas être le responsable de ces diminutions de pH, même si pendant quelques jours l'eau synthétique à l'entrée a été proche de 5,0 unités. De plus les valeurs de carbone minéral dans l'eau à traiter, proches de 2.000 mg/l, suggèrent un degré certain de capacité tampon à l'entrée du BAnMI.

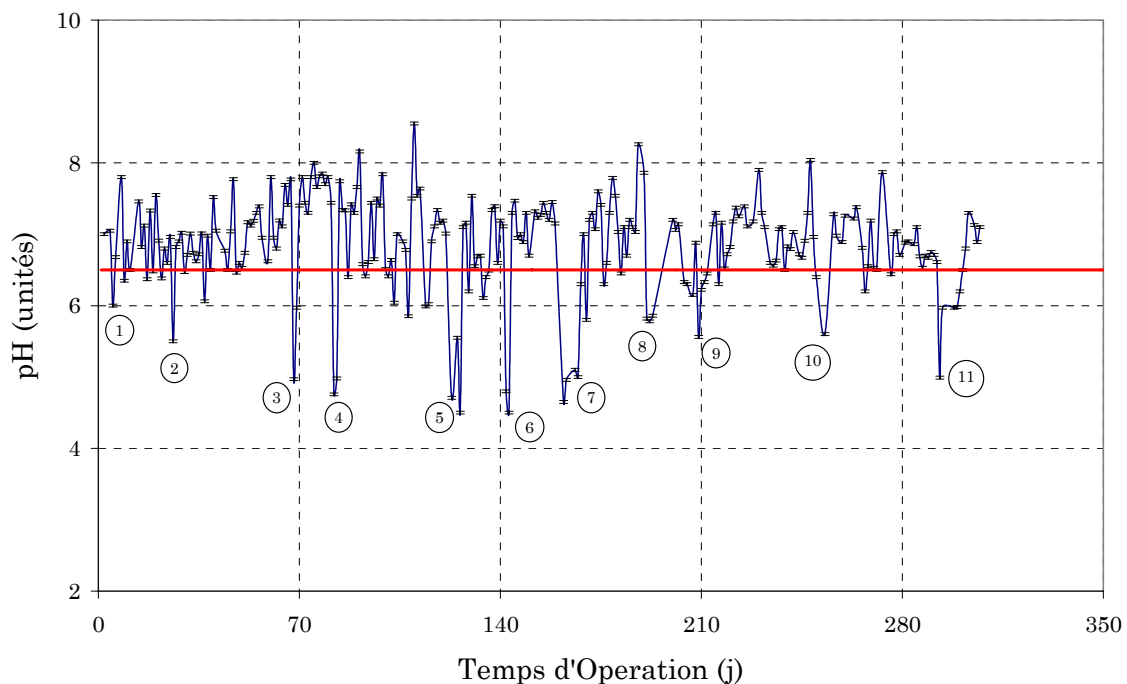


Figure IV.1. Comportement du pH - Pilote BAnMI

Comme il est possible de le voir dans la Figure IV.2, chacun des points de pH très bas est clairement associé à un point de forte concentration en AGV dans le bioréacteur. Ce comportement est tout à fait prévisible, car une accumulation des AGV dans le

bioréacteur peut conduire à une chute significative du pH si la capacité tampon de la liqueur mixte n'est pas suffisante et si l'augmentation de ce type de substances dans la suspension se fait rapidement. Cette augmentation des AGV et la valeur basse de pH peuvent produire une inhibition de l'activité des bactéries qui réalisent l'oxydation du propionate et du butyrate, et des microorganismes méthanogènes (Batstone et al, 2002).

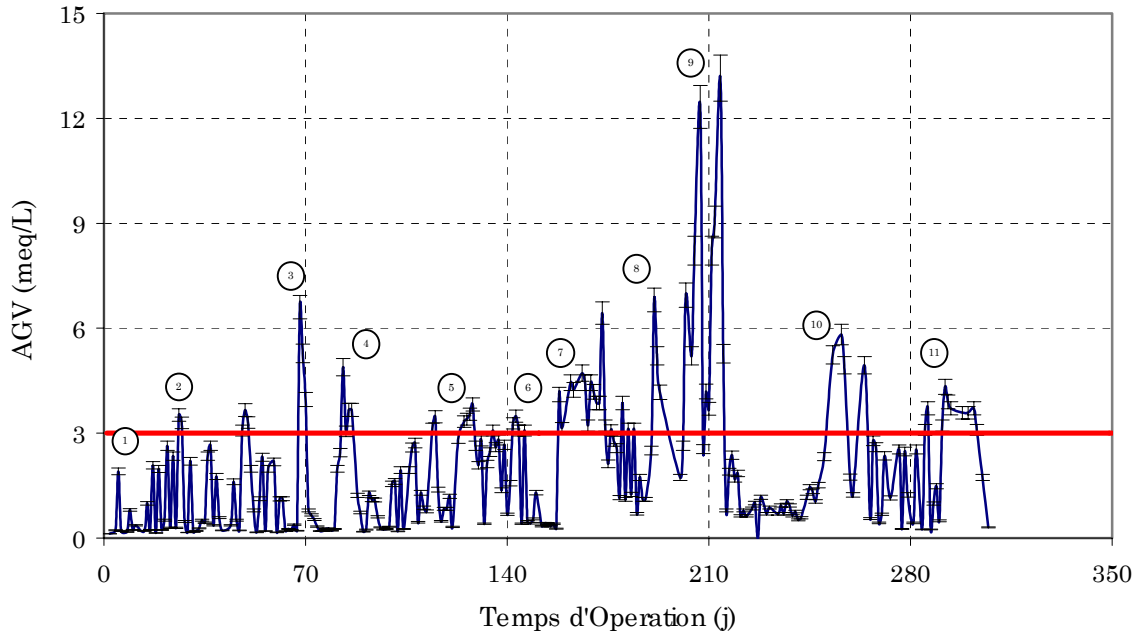


Figure IV.2. Concentration des AGV – Pilote BAnMI

La capacité tampon dans le bioréacteur peut être évaluée par le rapport AGV/Alcalinité (Strohwald, 1993a), tandis que la concentration en AGV est le résultat d'un bilan, qui peut être exprimé comme suit, dans un réacteur complètement mélangé:

$$\underbrace{V \times \frac{d[AGV]}{dt}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{Q \times [AGV]_{\text{entrée}}}_{\text{entrée}} - \underbrace{Q \times [AGV]_{\text{sortie}}}_{\text{sortie}} + \underbrace{r_{AGV \text{ prod}} \times X_i \times V}_{\text{production}} - \underbrace{r_{AGV \text{ cons}} \times X_j \times V}_{\text{consommation}}$$

Eq. IV.1

où,

V , est le volume du bioréacteur

$[AGV]$, est la concentration en AGV dans le bioréacteur

$[AGV]_{\text{entrée}}$, est la concentration en AGV dans l'eau synthétique à l'entrée du bioréacteur

$[AGV]_{\text{sortie}}$, est la concentration en AGV dans le perméat

$r_{AGV \text{ prod}}$, est le taux de production d'AGV

$r_{AGV \text{ cons}}$, est le taux de consommation d'AGV

X_i , est la concentration de biomasse acidogènes dans le bioréacteur

X_j , est la concentration de biomasse méthanogènes acétoclaste dans le bioréacteur

Dans cette étude, le réacteur étudié pourrait être modélisé par une succession verticale de réacteur infiniment mélangé avec recirculation.

Selon la figure I.2 la production nette des AGV est liée à quatre procédés différents: l'acidogénèse à partir de monosaccharides, l'acidogénèse à partir des aminoacides, l'acidogénèse à partir des acides gras à longue chaîne et l'homoacétogénèse. Par contre la consommation nette des AGV est associée exclusivement à la méthanisation acétoclaste.

Une concentration faible en AGV est obtenue si la vitesse de consommation globale des AGV est supérieure ou égale à la vitesse de production. Cette condition n'est plus respectée lors d'une augmentation subite de la charge massique.

En effet le potentiel d'activité acidogène est dans ce cas plus important par rapport au potentiel d'activité méthanogène. La dynamique d'adaptation des vitesses de production des AGV est plus rapide que la vitesse d'adaptation des organismes méthanogènes, ce qui conduit à une accumulation transitoire des AGV. Ceci a été ponctuellement vérifié par de nombreux auteurs (Xing et al, 1997).

Cette accumulation dynamique est favorisée dans les procédés dont les substrats sont des monomères organiques solubles, lesquels sont présents dans notre eau synthétique, car ces types de substances ne nécessitent pas une hydrolyse préalable. L'hydrolyse peut être une étape cinétiquement limitante qui tamponne la dynamique du système.

Cette situation a été clairement vérifiée dans ce travail, car toutes les variations d'AGV au-dessus de la valeur limite de 3,0 meq/l, responsables de toutes les chutes du pH au-dessous de 6,5, ont été causées par un changement subit de la charge volumique appliquée [Cv]. Le tableau IV.1 permet de voir les valeurs de ces variations et leur influence sur la concentration des AGV.

Bien que dans ce travail, toutes les chutes de pH ont eu une origine liée à une variation de la charge massique, les changements brusques de température dans le bioréacteur et le changement de la charge hydraulique produisent des résultats similaires (Borja et Banks, 1995).

Certaines variations sont d'ailleurs liées également à des variations de débit, car nous verrons que le flux de perméat n'est pas facile à maintenir constant.

Tableau IV.1. Effet de la C_v sur la concentration des AGV

Episode	Δ DCO entrée* (%)	ΔC_v (%)	[AGV] initial (meq/l)	[AGV] final (meq/l)
1	26	33	0,2	1,9
2	11	14	0,2	3,5
3	59	55	0,2	6,0
4	33	7	0,3	4,9
5	25	28	0,3	2,9
6	62	<i>nm</i>	0,7	3,5
7	32	19	0,3	4,1
8	36	36	2,5	5,2
9	<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>
10	<i>nm</i>	<i>nm</i>	2,5	5,3
11	265	275	0,5	4,3

nm = non mesuré

*Changement en concentration de DCO non volontaire

IV.1.2. Alcalinité et rapport AGV/Alcalinité

La dynamique de changement du pH face aux variations de la concentration en AGV dans le bioréacteur est intimement liée à la valeur de l'alcalinité dans la liqueur mixte. Cette alcalinité est la capacité à neutraliser les acides en solution. A cause de la présence de différents types de substances dissoutes dans la phase liquide des procédés anaérobies (OH^- , HCO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}) un système tampon complexe peut être formé (Edeline, 1993). La valeur de l'alcalinité mesurée dans le perméat du BAnMI (Figure IV.3) permet de visualiser la capacité tampon présente dans le BAnMI.

La valeur moyenne d'alcalinité dans l'eau synthétique alimentant le BAnMI a été de 2125 mg/l, valeur bien supérieure aux valeurs d'alcalinité obtenue dans le perméat du BAnMI. Quatre augmentations temporaires de l'alcalinité de l'eau d'alimentation (flèches sur la figure) ont été réalisées avec l'objectif de créer des conditions tampon plus favorables dans le bioréacteur pendant des épisodes de forte concentration en AGV.

Même si les bicarbonates (HCO_3^-) peuvent être formés à partir de la génération de dioxyde de carbone dans les phases d'acidogénèse et d'acétogénèse de la digestion anaérobie (Eq. IV.2. - IV.4), il semble que l'alcalinité n'a été pas suffisante pour maintenir des bonnes conditions tampon dans le BAnMI. Face à des variations subites

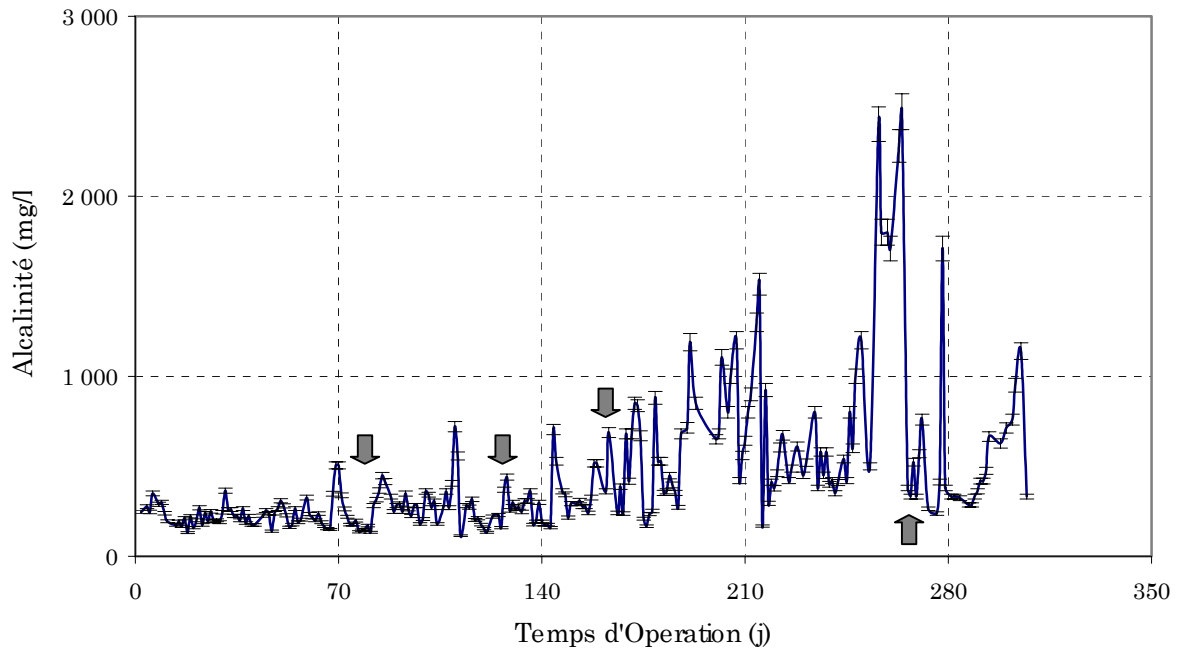
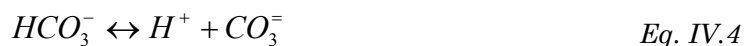
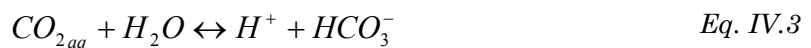


Figure IV.3. Alcalinité – Pilote BAnMI

de la concentration des AGV le pH a chuté proportionnellement. Cependant il n'existe pas une tendance bien définie entre les valeurs, mesurées le même jour, de pH du perméat, de l'alcalinité, de la charge massique appliquée et des AGV, car ce phénomène a une dynamique spécifique.



Néanmoins dans ce travail de recherche le rapport AGV/Alcalinité a été suivi et finalement identifié comme le paramètre ayant la relation la plus claire avec le pH du système, comme il est possible de le voir dans la Figure IV.4.

Ce rapport entre AGV et l'alcalinité a été reporté comme un paramètre très important pour le contrôle de la stabilité de systèmes anaérobies (Strohwald, 1991). Ce rapport doit être maintenu au-dessous de 0,25 pour pouvoir garantir un bon niveau de capacité tampon dans le bioréacteur (Strohwald, 1993a). Avec un rapport proche de cette valeur, la possibilité d'une diminution brutale de pH à cause d'une augmentation subite des AGV, est très faible.

Sur ce graphique il est possible de voir une tendance claire de diminution du pH en fonction du rapport AGV/Alcalinité du système. La ligne horizontale présente la limite de pH choisie pour ce travail, à partir de laquelle la phase de méthanogénèse peut être inhibée.

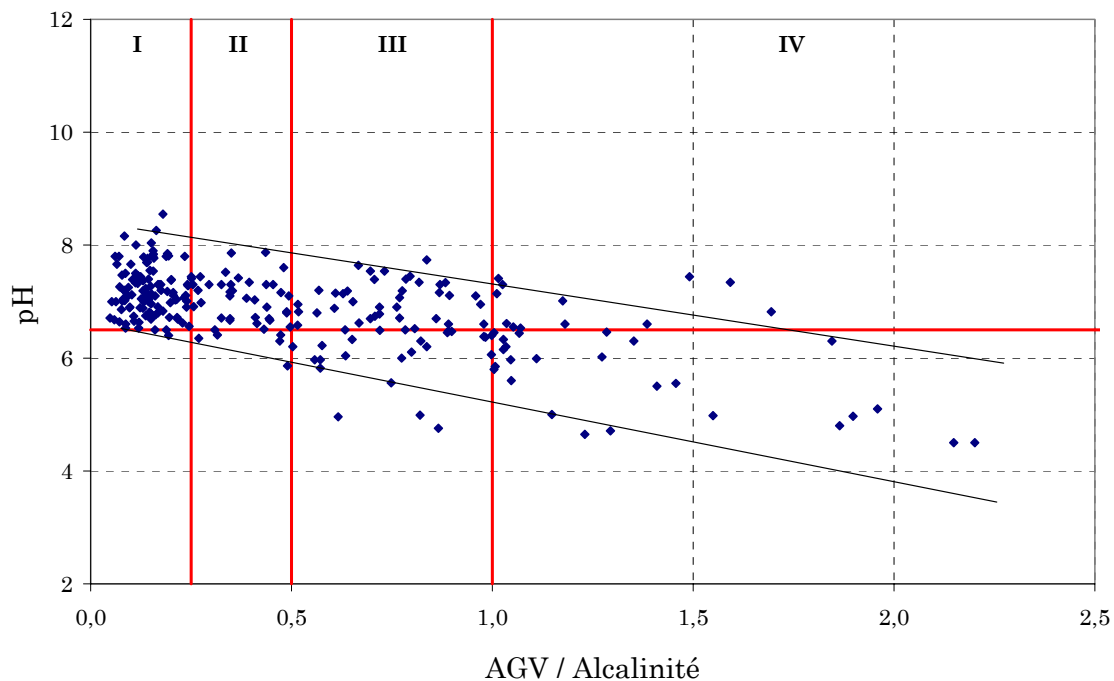


Figure IV.4. AGV/Alcalinité – Pilote BAnMI

Dans cette figure on peut établir quatre zones. La zone I est la zone pour laquelle les valeurs du rapport AGV/Alcalinité sont au-dessous de 0,25. Dans cette zone, 96% des points analysés présentent un pH supérieur à 6,5. Clairement cette région I est optimale, en terme de pH pour le procédé.

Si l'on suit les valeurs du rapport AGV/Alcalinité optimale suggérées par la littérature (Strohwald, 1993a), on trouve que 98,8% des points ont un pH plus haut que 6,5, pour tous les points avec une relation AGV/Alcalinité inférieure à 0,2.

Cependant dans la zone I, même si le pH se trouve dans des valeurs optimales, il n'est pas évident que le contrôle de cet unique paramètre permettra de garantir un bon fonctionnement du procédé. En effet des relations AGV/Alcalinité au-dessous de 0,25 peuvent être obtenues avec des concentrations très fortes en AGV, qui peuvent produire des inhibitions sur l'activité de la biomasse méthanogène.

Les zones II et III correspondent à des points avec des rapports AGV/Alcalinité compris respectivement entre 0,25 et 0,5, et entre 0,5 et 1,0. Dans ces zones les valeurs de pH sont autour, mais surtout au-dessous de la valeur minimale de pH imposée pour garantir un bon fonctionnement de la digestion anaérobie. La possibilité d'avoir des conditions non favorables pour le développement du procédé est donc plus élevée dans ces zones, que dans la zone I.

Finalement dans la zone IV, où le rapport AGV/Alcalinité est supérieur à 1,0, la plupart des valeurs de pH sont bien inférieures aux valeurs optimales du procédé anaérobie. Nous verrons que les performances globales du procédé sont médiocres, dans cette région.

A partir de ces informations la figure IV.5 a été générée, dans laquelle il est possible de voir la proportion d'avoir des valeurs de pH supérieures à la limite inférieure établie, en fonction du rapport AGV/Alcalinité.

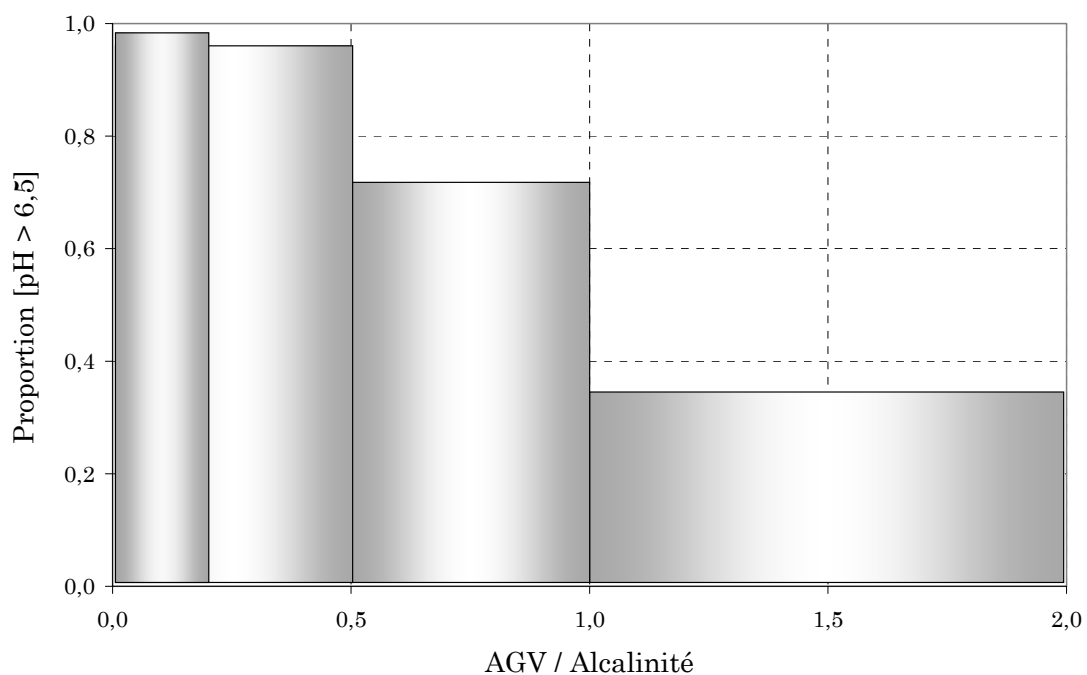


Figure IV.5. Proportion des valeurs de pH au-dessus de 6,5 en fonction du rapport AGV/Alcalinité

IV.1.3. Discussion

Si l'on s'intéresse aux spécificités de ce travail, notamment au couplage du bioréacteur anaérobie avec les membranes et aux conditions psychrophiles (température proche de 20°C), certaines conclusions peuvent être dégagées de ce premier paragraphe.

Les résultats montrent que les instabilités du procédé sont principalement dues à des variations de charge, celles-ci étant liées d'une part aux variations de concentration en DCO de l'effluent à traiter et d'autre part aux variations du débit de perméat qui imposent des variations de débit d'alimentation. Ces variations de débit, liées au phénomène de colmatage seront discutées dans le chapitre VI. On peut donc déjà remarquer que l'opération d'une séparation membranaire ne facilite pas le maintien d'un débit stable et cet aspect devra être particulièrement considéré dans la mise en œuvre d'un BAM anaérobie.

Plus particulièrement, l'impact des variations de charge sur la chute du pH sera d'autant plus important si l'alcalinité de l'effluent est un peu faible et ne permet pas de maintenir une capacité tampon importante, et également si les polluants traités sont des molécules très rapidement fermentescibles (ne nécessitant pas d'hydrolyse).

Les mesures suggèrent que le rapport AGV/Alcalinité est un paramètre de conduite intéressant. Le contrôle simultané du pH entre 6,5 et 7,5, de la concentration en AGV au-dessus de 3,0 meq/l et du rapport AGV/Alcalinité inférieurs à 0,25, garantit un fonctionnement optimal du procédé. Ces résultats sont comparables à d'autres travaux sur les procédés anaérobies, même si le système anaérobie fonctionné dans notre étude sous des conditions psychrophiles.

IV.2. ELIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE

IV.2.1. Evolution de la DCO

La Figure IV.6 présente les mesures de la demande chimique d'oxygène [DCO] pour l'entrée et la sortie du système BAnMI. Les analyses sur l'entrée ont été réalisées une fois par semaine, tandis que la périodicité des analyses de la DCO du perméat a été de trois jours. Comme on peut le voir, la DCO à l'entrée a été en moyenne de 1935 ± 669 mg/l, tandis que la DCO du perméat du système a varié autour de 313 ± 282 mg/l,

pendant tout le temps d'opération. Les points marqués sur cette figure sont les mêmes épisodes d'augmentation des AGV et de chute du pH.

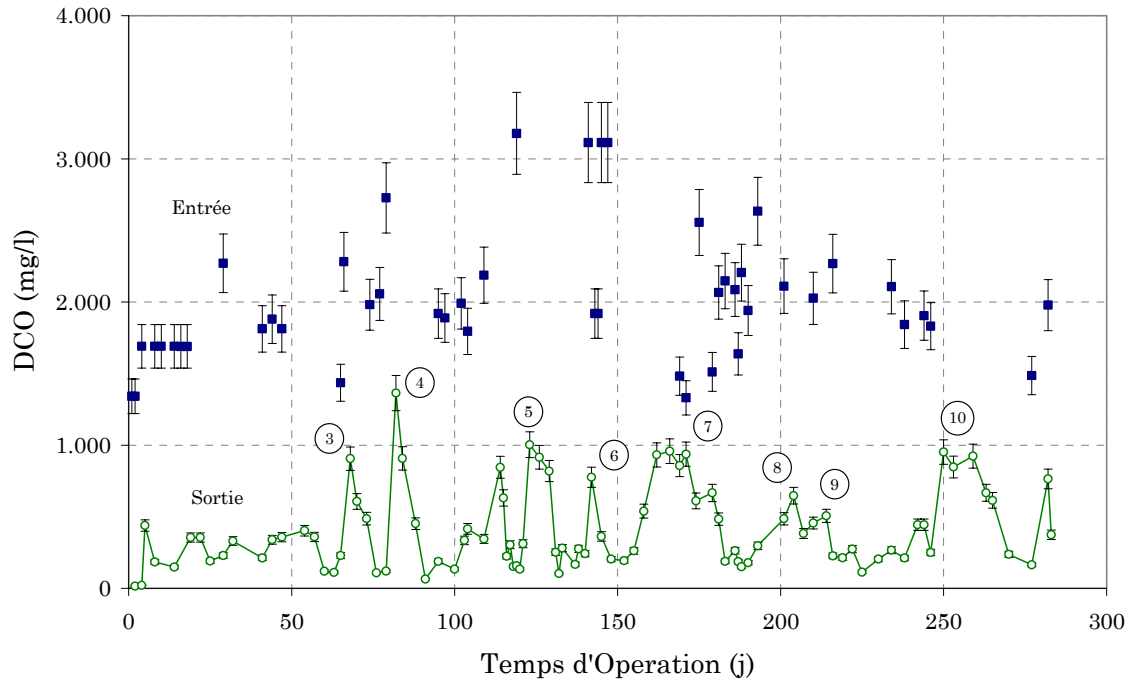


Figure IV.6. DCO entrée et sortie – Pilote BAnMI

La distribution de la concentration en DCO en sortie du système (prise sur 92 échantillons), est présentée dans la figure IV.7. Seulement un nombre limité d'échantillons ont présentés des valeurs de DCO au-dessus de 500 mg/l et plus de la moitié des résultats ont eu des valeurs inférieures à 350 mg/l. Même si les valeurs moyennes de la DCO à la sortie du pilote sont relativement faibles en comparaison par exemple aux normes colombiennes², et aussi par rapport à un procédé anaérobie conventionnel pour le traitement des eaux résiduaires industrielles très chargées, un peu plus de dix (10) augmentations brusques de la concentration en DCO ont été observées.

Ces variations, signalées sur la figure IV.6, correspondent pour la plupart à des situations de faible pH et forte concentration en AGV, juste après une augmentation de la charge organique. Comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, une augmentation brusque de la charge organique conduit à un déséquilibre entre l'activité acidogène et l'activité méthanogène, ce qui cause une accumulation des AGV qui dégrade les valeurs de DCO en sortie, car les AGV sont faiblement retenus par la membrane (chapitre VI).

² A Bogotá la valeur limite de rejet pour la DCO est de 1000 mg/l, pour des eaux résiduaires industrielles

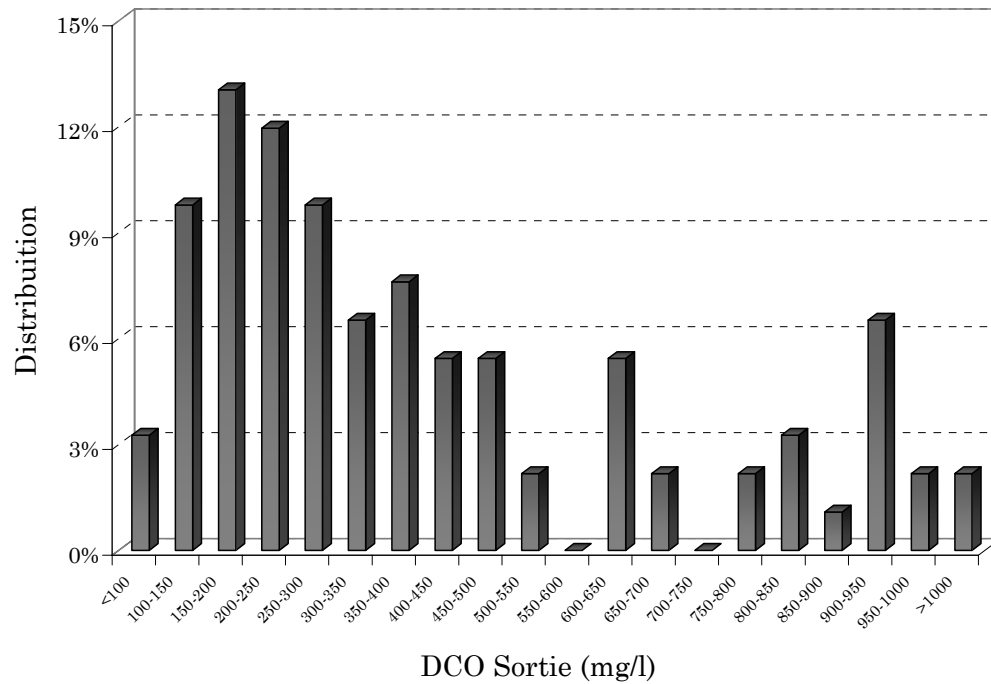


Figure IV.7. Distribution de la concentration en DCO du perméat – Pilote BAnMI

IV.2.2. Rendement d'élimination

IV.2.2.1. DCO et COT: rendement global

La Figure IV.8 présente le rendement d'élimination de la DCO en fonction du temps. La plupart des valeurs sont au-dessus de 75% d'abattement de la DCO, comme le confirme la distribution des valeurs présentées dans la figure IV.9.

Comme sur la figure IV.8, des chutes ponctuelles d'efficacité ont été observées et une fois de plus la plupart sont associées à des surcharges organiques, lesquelles provoquent une brusque augmentation en DCO de la liqueur mixte et donc du perméat du bioréacteur.

Si on regarde en même temps l'ensemble des données mesurées le même jour, on peut constater que l'amplitude de la baisse du rendement n'est pas facilement corrélée aux amplitudes des variations de la charge organique appliquée, ni aux variations de concentration en AGV. En fait, les réponses du procédé sont complexes et c'est pourquoi tous ces paramètres, ainsi que les niveaux de pH et d'alcalinité pour chaque point doivent être interprétés simultanément. L'analyse dynamique du système est donc importante et elle montrera que chaque paramètre suit une dynamique propre avec des

temps de réponse de plusieurs jours. C'est pourquoi des corrélations entre les paramètres mesurés le même jour sont difficiles à obtenir.

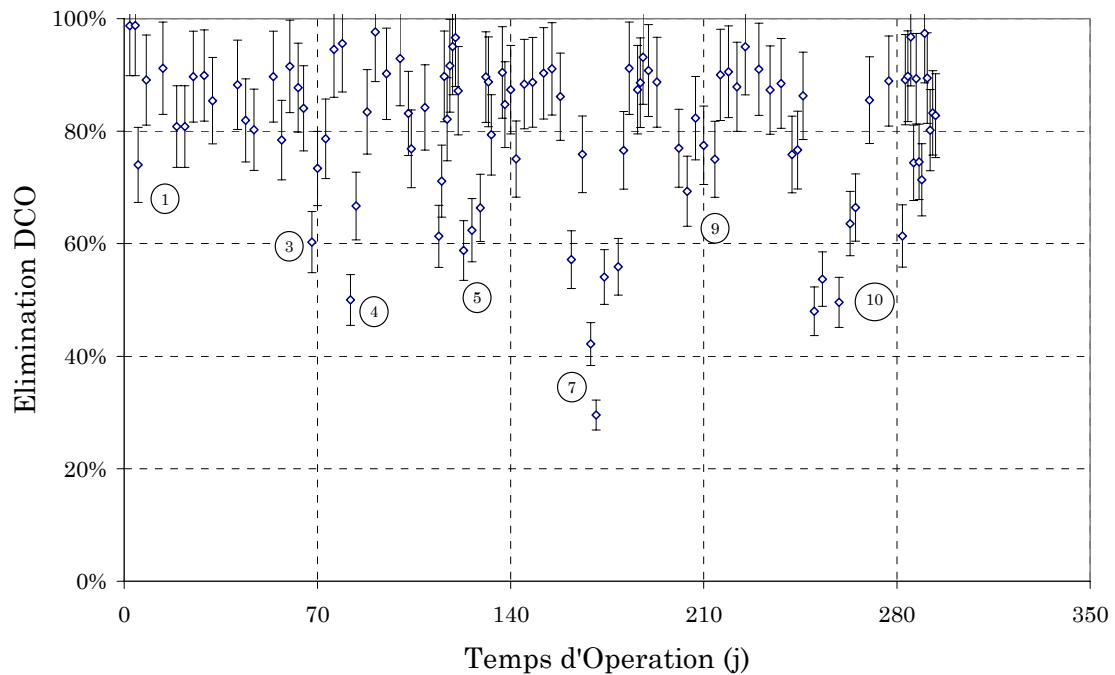


Figure III.8. Elimination de la DCO – Pilote BAnMI

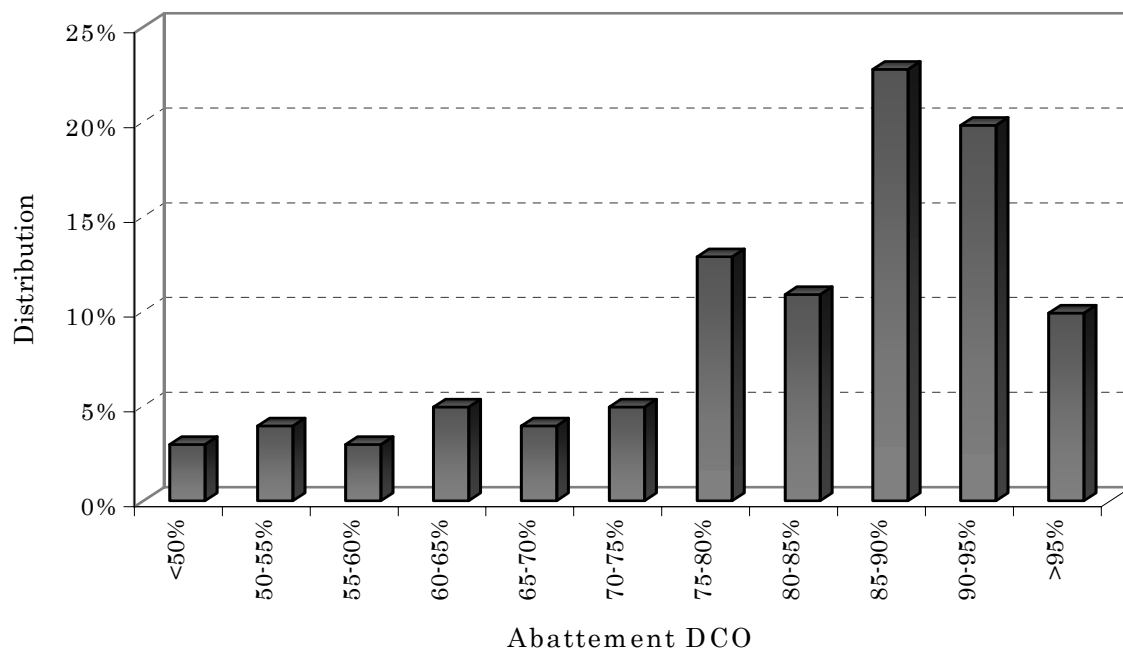


Figure III.9. Distribution de l'élimination de la DCO

D'un autre côté, sur la Figure IV.9 on peut voir que la plupart du temps (64 points sur 101) l'abattement total de la DCO est supérieur à 80%, valeurs considérées comme importantes pour un procédé anaérobie sous conditions psychrophiles. On peut donc conclure que les performances du système BAnMI ont été satisfaisantes en terme

d'abattement de la matière organique, pour les caractéristiques de l'eau employée et pour les charges volumiques appliquées (0,5 – 3,0 kg DCO/m³.j).

Pour confirmer cette affirmation et pour analyser les capacités du système à supporter des variations de charge, la charge appliquée en fonction de la charge organique éliminée est représentées sur la figure IV.10.

Sur cette figure la bissectrice (en pointillé) représente une efficacité de 100% d'élimination de DCO. On peut voir que deux périodes expérimentales différentes ont été réunies. Les premiers points pour un temps de séjour hydraulique de 50 heures (triangles noirs), ont été obtenus depuis le démarrage du système jusqu'au 35^{ème} jour. Puis le temps de séjour hydraulique a été réduit à 41,6 heures (carrés blancs).

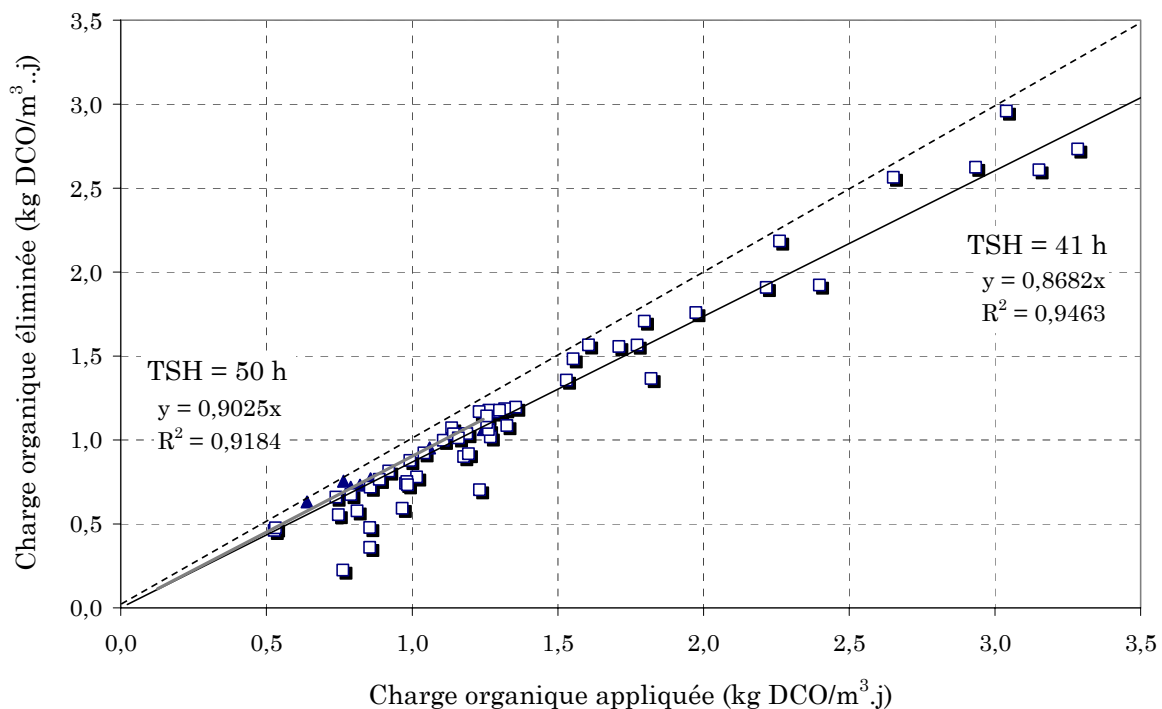


Figure IV.10. Performance moyenne d'élimination de la DCO

La charge éliminée augmente linéairement avec la charge organique appliquée, montrant que le système présente une relativement bonne capacité d'épuration et d'adaptation, pour le domaine et les conditions étudiés.

La pente de chacune des relations linéaires correspond au rendement moyen d'élimination de la DCO pour chacun des temps de séjour hydrauliques (TSH). Globalement, 90% d'élimination pour un temps de séjour de 50 heures pour des charges organiques entre 0,6 et 1,2 kg DCO/m³.j et 87% d'élimination de la DCO pour un temps

de séjour de 41,6 heures et des charges entre 0,5 et 3,3 kg DCO/m³.j. Ces rendements sont élevés pour un procédé anaérobie opérant à une température de 20°C.

Pour compléter l'analyse de l'élimination de la matière organique, quelques mesures de COT ont été réalisées à différentes périodes de fonctionnement à l'entrée et la sortie du BAnMI. Les résultats de ces tests peuvent être observés sur le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Rendement en COT – Pilote BAnMI

Jour	COT entrée	COT sortie	%COT	DCO entrée	DCO sortie	%DCO	DCO/COT entré	DCO/COT sortie
229	522,5	50,7	90,3%		204			4,02
245	832,8	115,2	86,2%	1832	251	86,3%	2,20	2,18
277	563,8	26,3	95,3%	1486	165	88,9%	2,64	6,29

Ces résultats confirment la bonne performance globale du système BAnMI en terme d'élimination de matière organique. Des concentrations en COT à la sortie du pilote entre 26 et 115 mg/l ont été observées, ainsi qu'un rendement d'élimination du COT de 86 à 95%, ce qui pour un procédé anaérobie opéré sous conditions psychrophiles, est un résultat encourageant. Nous allons à présent évaluer le rôle de la membrane dans cette élimination.

IV.2.2.2. Contribution de la filtration

Lors de la période expérimentale finale de cette thèse et pour avoir une idée préliminaire de l'effet de la membrane sur l'élimination globale de la matière organique dans le pilote BAnMI, des échantillons de la zone 1 du pilote ont été prélevés.

Dans un premier temps, ces échantillons ont été filtrés sur un filtre de fibre de verre (standard AP20 pour MES) afin de récupérer son perméat et donc uniquement la fraction soluble et colloïdale. Puis, cette fraction a été filtrée sur une membrane plane (PES – 0,2 µm), pour quantifier la quantité de COT retenue par cette membrane. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau IV.3. Ces mesures ont été effectuées lorsque le procédé était relativement stable. Uniquement 12 à 15 % du COT soluble et/ou colloïdal semble être retenu par cette membrane de 0,2 µm (naturellement non encrassée). Cela représente une concentration éliminée d'environ 4 à 6 mg COT/l ou 15 à 25 mg DCO/l (le rapport DCO/COT est d'environ 4 en sortie du réacteur).

Tableau IV.3. Rétention de COT sur une membrane (PES – 0,2 µm)

Essai	COT avant la membrane	COT filtrat	COT retenu (%)
1	34,8	30,7	11,8
2	43,3	36,9	14,8

Cependant, il ne faut pas oublier que la membrane immergée dans le procédé peut atteindre des capacités de rétention supérieures si celle-ci est partiellement colmatée. Le rôle de la membrane dynamique constituée par les dépôts est en effet déterminant, surtout lorsque des lavages chimiques sont réalisés relativement peu fréquemment, comme c'est le cas dans cette étude.

D'autre part, pour estimer la capacité de rétention des matières organiques particulières, des mesures de MVS ont été réalisées sur les échantillons de la zone 1. Les valeurs des concentrations en MVS mesurées dans la zone 1 sont comprises entre 18 et 246 mg/l, ce qui représente une DCO d'environ 25 à 350 mg/l qui est totalement retenue par la membrane.

Si l'on ajoute l'estimation des valeurs minimales de DCO colloïdale retenue par la membrane, soit environ 15 à 25 mg/l, aux valeurs de DCO particulière retenue, il en ressort une élimination d'environ 40 à 375 ce qui représente entre 2 et 23% du rendement global d'élimination.

Ce calcul, cependant, minimise l'impact de la membrane sur les performances car il a été réalisé sur une période de fonctionnement optimale et stable et l'analyse de la rétention a été faite avec la membrane propre, en absence de dépôt. Or il est clair que les périodes de perturbations génèrent un flux de matières en suspension plus important vers la membrane, et c'est dans ces périodes que la membrane présente un intérêt majeur. Par exemple la concentration maximale en MVS observée dans la zone 1 lors d'une perturbation était de 300 mg/l.

L'étude plus précise de la rétention des matières en suspension et des colloïdes libérées lors de perturbations du procédé constitue une perspective intéressante de cette thèse.

Tous les processus qui génèrent des pertes de MVS et colloïdes dans les procédés UASB sont alors visés. Des auteurs comme Mahmoud et al (2003) suggèrent plusieurs paramètres qui affectent l'élimination des MES dans les systèmes UASB:

- la température – par changement de la viscosité de la liqueur mixte
- la charge organique applique – par problèmes de flottation de la biomasse et formation des mousses dans le séparateur gaz-liquide-solide
- la vitesse ascensionnelle
- la concentration et taille des MES dans l’affluent
- les caractéristiques du lit de boues (EPS, taille, charges, vitesse de sédimentation).

IV.2.3. Conclusions

Les pourcentages d’élimination de la DCO entre 86 et 90% et du COT entre 86 et 95% pour des charges massiques jusqu’à 3,3 kg DCO/m³.j, sous conditions psychrophiles faibles (20 °C), confirment l’efficacité du BAnMI. Même si la charge massique appliquée n’est pas extrêmement haute face aux valeurs typiques appliquées aux bioréacteurs anaérobies à une échelle réelle, il est très important de faire ressortir que la température moyenne du pilote était de 20°C, ceci démontrant une bonne activité biologique à une température non optimale pour le processus de méthanogénèse.

La membrane garantit une indépendance parfaite entre la qualité de l’eau à traiter, les conditions opératoires du système et la concentration de MES à la sortie du bioréacteur anaérobie. La contribution de la membrane à l’élimination de la matière organique est entre 2 et 23% et augmente considérablement pendant des périodes de perturbation.

IV.3. ANALYSE DE LA DYNAMIQUE DU SYSTEME

Afin d’analyser le comportement dynamique du procédé, l’évolution des différents paramètres opératoires sous des conditions d’instabilité a été étudiée. Une approche de la dynamique globale est tout d’abord présentée.

Puis deux différents types de changement de la charge organique ont été réalisés sur le BAnMI. Le premier type est une augmentation ponctuelle (une journée) de la charge massique appliquée, alors que le deuxième correspond à une augmentation échelon (maintenue) de la charge massique à l’entrée du système. Ces changements de charge massique ont été réalisés par augmentation de la concentration en DCO de l’eau d’entrée du BAnMI.

IV.3.1. Dynamique générale sous des conditions d'instabilité

Comme cela a été présenté dans les paragraphes précédents, la variation de la charge organique appliquée [Cv] paraît être la source principale d'instabilité dans les systèmes anaérobies. L'accumulation d'AGV qui est associée à ces variations de charges peut conduire à des chutes périodiques de pH.

Parmi les différents paramètres suivis, nous avons donc choisi de représenter l'évolution du rendement d'élimination de la DCO en fonction du pH (Figure IV.11).

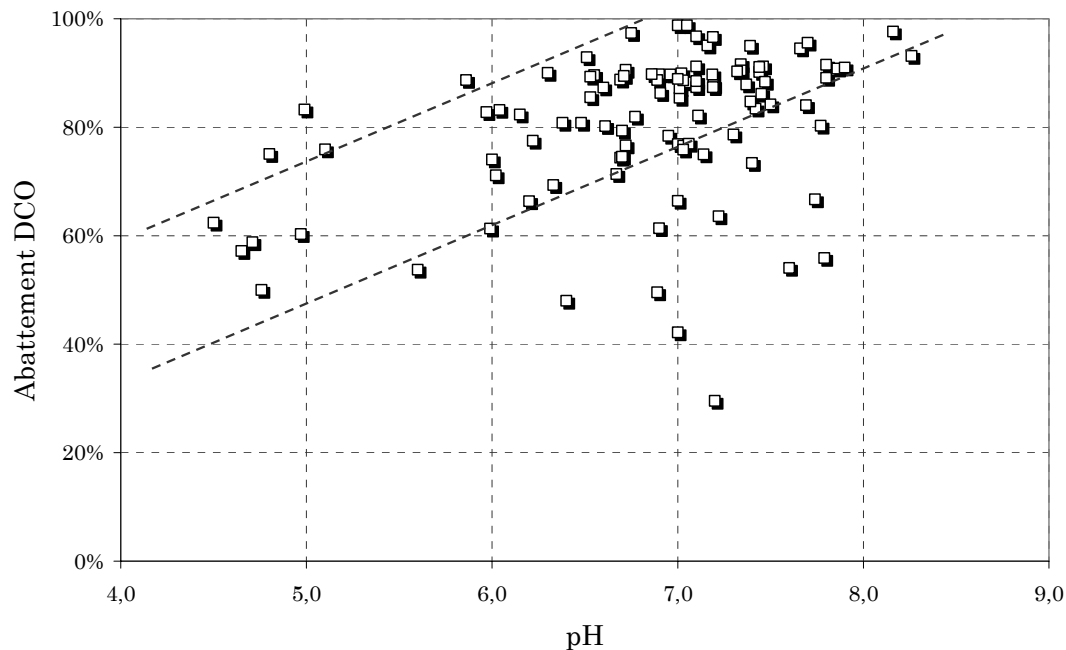


Figure IV.11. Effet du pH sur l'élimination de la DCO

Entre les lignes pointillées il est possible de voir la tendance que suit le rendement d'élimination de la DCO lors d'une chute de pH. Cette zone encadrée par ces lignes, à une limite supérieure où se trouvent les valeurs les plus élevées d'élimination de matière organique, lesquelles sont associées au domaine optimal de pH pour la digestion anaérobie, c'est à dire, entre 6,5 et 8,0 pour cette étude.

Bien que cette tendance soit vérifiée pour la plupart des points expérimentaux, certains points sont hors de cette tendance. Pour mieux comprendre les dynamiques associées à ces points expérimentaux, trois (3) différents épisodes de déstabilisation du BAnMI ont été représentés sur le même type de figure (figures IV.12, IV.13 et IV.14).

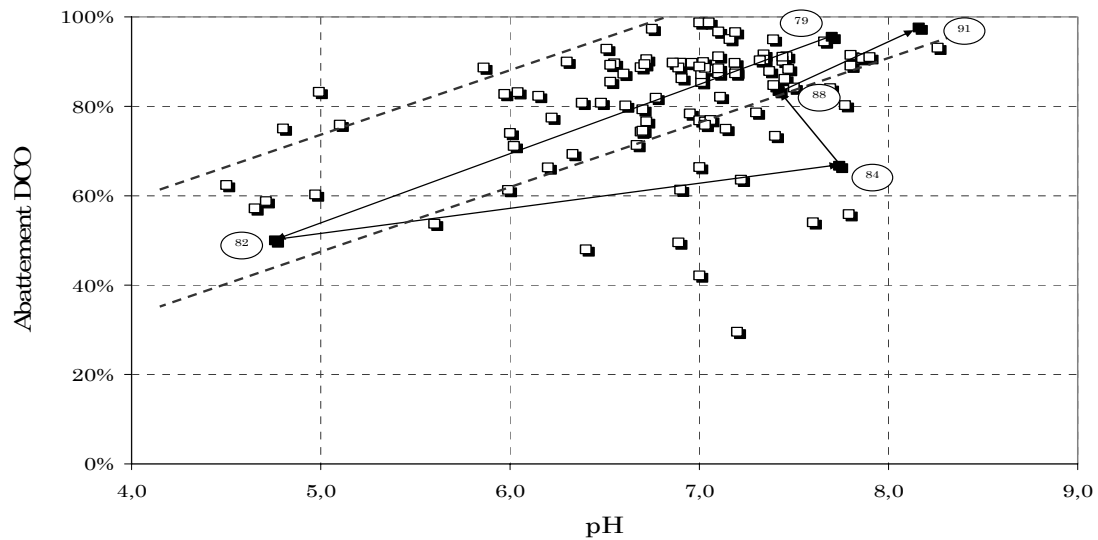


Figure IV.12. Effet du pH sur l'abattement de la DCO – Augmentation brusque de C_v – Episode 4

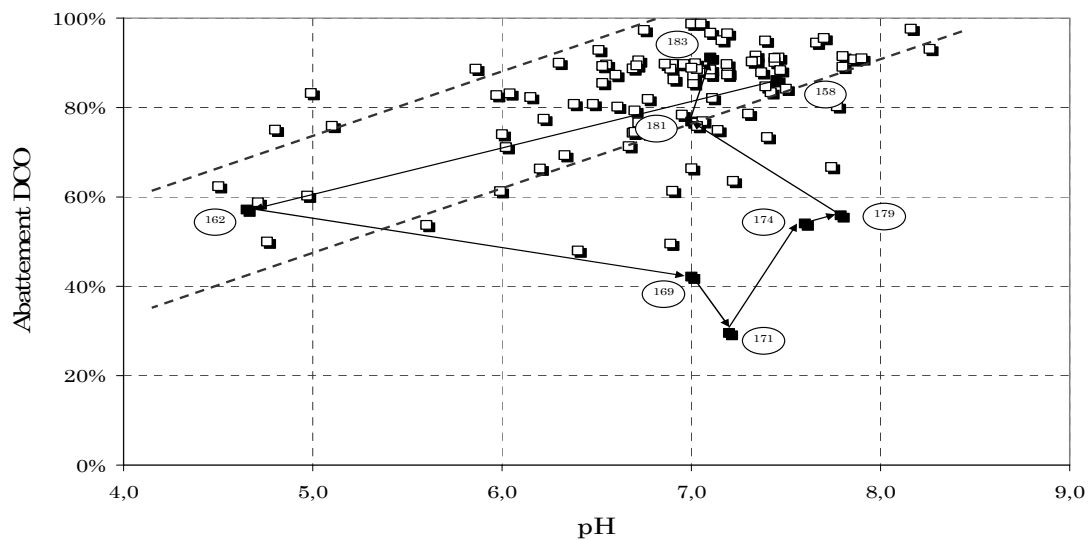


Figure IV.13. Effet du pH sur l'abattement de la DCO – Augmentation brusque de C_v – Episode 7

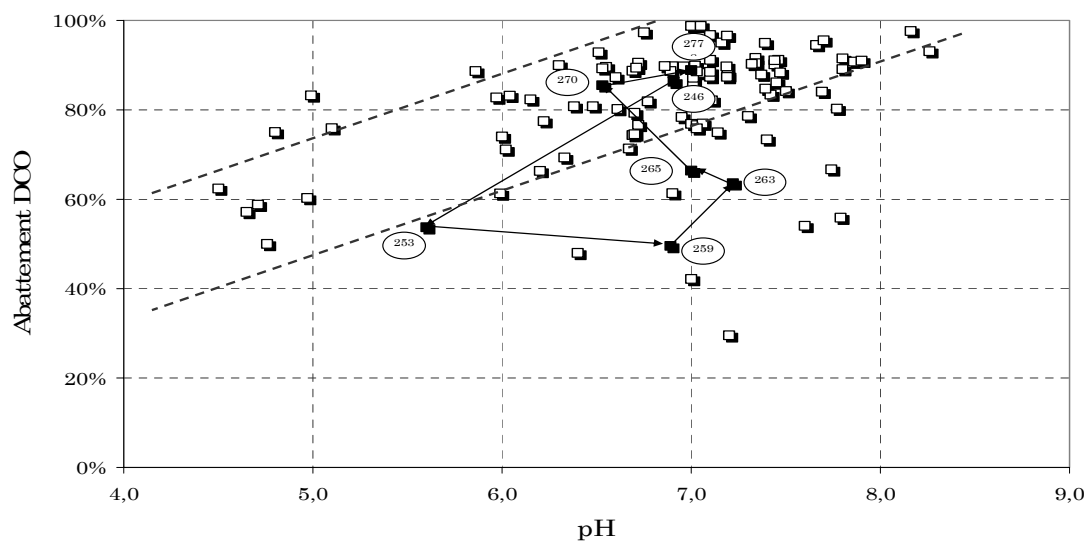


Figure IV.14. Effet du pH sur l'abattement de la DCO – Augmentation brusque de C_v – Episode 10

On constate des comportements tout à fait similaires entre les trois épisodes signalés. Dans le premier cas (épisode 4), il est possible de voir qu'un changement de la concentration en DCO d'alimentation de 30% (soit 7% ΔC_v), a conduit à une diminution de l'élimination de la DCO de 96% jusqu'à 50%. Cette modification s'opère en un temps équivalent à 1,7 fois le temps de séjour hydraulique (TSH) et s'accompagne d'une chute de pH jusqu'à une valeur de 4,8. Dans la deuxième étape de cette perturbation, une amélioration rapide du pH (de 4,8 à 7,7) a été observée, malgré une très faible augmentation simultanée du rendement d'élimination de la DCO. Ensuite une amélioration de ce rendement est progressivement observée pour atteindre jusqu'à 83% et celle-ci s'accompagne d'une légère chute de pH.

Finalement le système retrouve des conditions proches de l'état initial avec une élimination de matière organique de 98% à un pH de 8,2. Il aura fallu une durée équivalente à environ 7 fois le temps de séjour hydraulique pour retrouver ces conditions. Le Tableau IV.4 permet d'observer les valeurs des différents paramètres dans chacune de ces étapes intermédiaires, pour les trois épisodes analysés.

Tableau IV.4. Comportement des paramètres dans les épisodes non stables

Episode 4 $\Delta C_v = 7\%$		pH		AGV (meq/l)		Elimination DCO (%)	
	Durée (TSH)	initial	final	initial	final	Initial	Final
Etape a	1,7	7,7	4,8	0,21	2,44	96	50
Etape b	1,1	4,8	7,7	2,44	3,05	50	67
Etape c	2,3	7,7	7,4	3,05	1,22	67	83
Etape d	1,7	7,4	8,2	1,22	0,24	83	98

Episode 7 $\Delta C_v = 19\%$		pH		AGV (meq/l)		Elimination DCO (%)	
	Durée (TSH)	initial	final	initial	final	Initial	Final
Etape a	2,3	7,5	4,7	0,27	4,44	86	57
Etape b	9,8	4,7	7,8	4,44	2,57	57	56
Etape c	1,1	7,8	7,0	2,57	1,11	56	77
Etape d	1,1	7,0	7,1	1,11	1,25	77	91

Episode 10		pH		AGV (meq/l)		Elimination DCO (%)	
	Durée (TSH)	initial	final	initial	final	Initial	Final
Etape a	4,0	6,9	5,6	1,34	5,24	86	54
Etape b	3,5	5,6	6,9	5,24	4,95	54	50
Etape c	6,3	6,9	6,5	4,95	0,68	50	86
Etape d	4,0	6,5	7,0	0,68	0,26	86	89

La moitié des points hors de la tendance en pointillé sont présents dans ces trois épisodes. Ils correspondent aux périodes qui suivent un évènement perturbateur alors que le pH est remonté mais les performances d'épuration ne sont pas encore correctes. A partir de cette information un comportement dynamique global peut être dégagé. La Figure IV.15 présente donc graphiquement la moyenne de comportement suivi par le pH et l'élimination de la DCO après une variation subite de la charge organique appliquée.

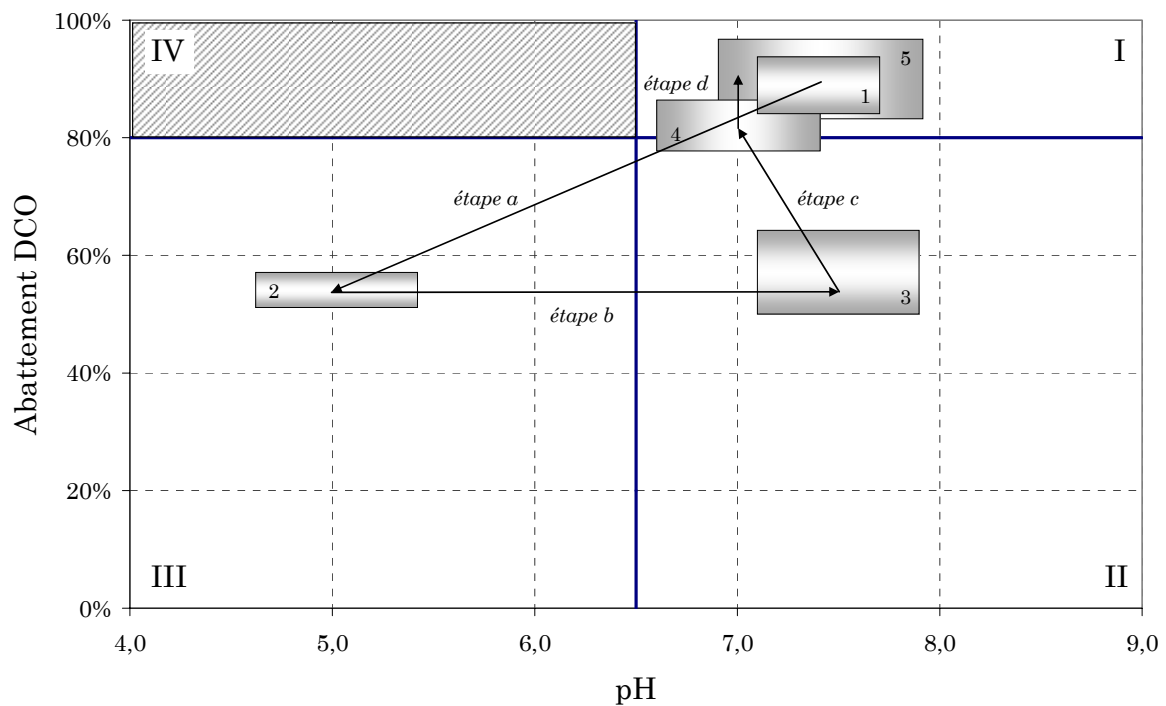


Figure IV.15. Modèle de comportement dans conditions de non stables

Sur cette figure, on peut distinguer trois zones. La zone I correspond aux conditions optimales: valeurs de pH au-dessus de 6,5 et élimination de matière organique supérieures à 80%. Dans la zone II le pH est dans la gamme optimale pour le développement des bactéries méthanogènes mais des valeurs faibles d'élimination de la DCO sont observées. Dans cette zone il est encore possible bien que probable que les microorganismes méthanogènes soient encore inhibés par le substrat, même si le pH est élevé.

Dans la zone III, toutes les conditions défavorables (inhibitrices) pour les organismes méthanogènes sont réunies: des valeurs de pH très basses, des fortes concentrations en AGV et une faible alcalinité.

Les différentes étapes dynamiques sont alors représentées et notées de *a* à *d*. En partant des conditions optimales, une surcharge organique provoque tout d'abord une diminution du pH. Durant cette *étape a* les valeurs des AGV ont atteint jusqu'à 2,44, 4,44 et 5,24 meq/l, à partir des concentrations initiales de 0,21, 0,27 et 1,34 meq/l, respectivement. Cette augmentation des AGV conduit à une perte de la capacité tampon du système, vérifié à partir des valeurs du rapport AGV/Alcalinité. Ce rapport compris initialement entre 0,08 et 0,17, augmente entre 0,87 et 1,23, et dépasse alors la valeur maximale conseillée de 0,25. On peut rappeler que les méthanogènes acétoclastes sont très sensibles aux variations de pH et de plus ces microorganismes ont les vitesses de croissances les plus faibles de la communauté anaérobie (Rittmann et McCarty, 2001).

Durant l'*étape b*, le pH remonte soit naturellement (épisode 10) ou soit avec l'aide d'un ajout de bicarbonates (respectivement une augmentation de l'alcalinité de 282 mg/l à 365 mg/l dans l'épisode 4, et de 361 mg/l à 880 mg/l pour l'épisode 7). Ces ajouts ont été réalisés afin de voir s'ils permettent de revenir plus rapidement à un état stable suite à une perturbation. L'intérêt des ajouts de bicarbonates n'est d'ailleurs pas flagrant.

Généralement cette augmentation du pH est observée alors que les concentrations en AGV sont encore trop élevées, comprises entre 2,5 et 4,9 meq/L (Tableau IV.4), ce qui explique que les rendements d'épuration soient encore mauvais.

Puis l'*étape c* se traduit par une amélioration du rendement qui accompagne la chute progressive des concentrations en AGV qui atteignent environ 1 meq/l. C'est alors que le rendement d'élimination retrouve des valeurs correctes jusqu'à 78 à 87 % suivant les événements. Le système retrouve alors des capacités tampon plus efficaces (relations AGV/Alcalinité entre 0,12 et 0,37). Ce comportement confirme donc plutôt un redémarrage des processus de méthanisation de la matière organique une fois que l'inhibition par le pH disparaît, même si les concentrations en AGV restent élevées.

La dernière étape (*d*) caractérise la phase finale de stabilisation qui permet au système de retrouver des concentrations très faibles d'AGV (entre 0,26 et 1,25), de meilleures conditions tampon (rapports AGV/Alcalinité entre 0,06 et 0,35) et des rendements d'élimination maximum (entre 85 et 98%).

Ce comportement a été globalement observé par d'autres auteurs. Kalyuzhnyi et al (1996) ont reporté après une variation de la charge massique, que le rendement

d'élimination de la DCO a été stabilisé entre 65 et 70% après une durée équivalente à 3 à 6 fois le TSH, et qu'il faut au moins 12 ou 15 fois la durée équivalente au TSH pour retrouver l'efficacité d'élimination de la DCO proche de 96%. Pour des variations plus faibles de la charge massique des temps de stabilisation plus courts sont observés (entre 8 et 10 TSH), alors que pour des fortes variations de charge (jusqu'à 44,9 kg DCO m³.j), le temps de stabilisation augmente jusqu'à 30 fois la durée équivalente au TSH.

Xing et al (1997) ont observé une dynamique très similaire au modèle proposé dans cette étude (avec une échelle temporelle très différente), pour un bioréacteur anaérobie fonctionnant pendant plus de 400 jours, sur lequel des perturbations périodiques de la charge massique ont été réalisées. Une première étape (50 jours) pendant laquelle une accumulation des AGV, une chute de pH (de 7,0 à 6,2) et de l'élimination de la DCO, une forte production de gaz et une accumulation de l'hydrogène ont été reportés. La deuxième étape (entre le jour 50 et 280), considérée par les auteurs comme meta-stable, a été caractérisée par des valeurs de pH entre 5,9 et 6,3, avec une élimination moyenne de DCO de 41%. Une chute de la production de biogaz et de la concentration en butyrate, et une augmentation progressive de la concentration en acétate ont été observées dans cette même période. La troisième étape (entre le 280 et le jour 320) a été caractérisée par une forte chute des AGV, ce qui permet de retrouver une augmentation du pH de 6,2 à 7,1, suivie d'une amélioration très importante du rendement d'élimination de la DCO et d'une production plus forte de biogaz. Finalement dans la quatrième étape, le pH, la concentration en AGV, la production de biogaz et l'élimination de la DCO ont atteint les valeurs initiales précédant les perturbations.

Bien que le modèle comportemental soit assez clair, les perturbations citées jusqu'à présent n'étaient pas volontaires et maîtrisées. C'est pourquoi, des modifications induites et contrôlées de la charge organique ont également été réalisées et vont être discutées à présent.

IV.3.2. Augmentation ponctuelle de la charge organique

La figure IV.16 présente les résultats obtenus lors de l'augmentation subite et ponctuelle de la charge massique de 0,86 kg DCO/m³.j à 1,54 kg DCO/m³.j, pendant 24 heures, suivie d'une diminution à une valeur de 1,12 kg DCO/m³.j. Sur cette figure il est possible

de voir le comportement simultané de l'abatement de la DCO totale, du pH et de la concentration en AGV en fonction du temps.

La première réponse sensible identifiée, est observée après 48 heures, lorsque le pH diminue à 5,0 alors que la concentration en AGV augmente de 0,2 à 6,6 meq/l. Il est intéressant d'observer que la valeur maximale en AGV et minimale en pH obtenus, correspondent au deuxième jour après l'augmentation de charge massique, alors que celle-ci avait été ramenée à une valeur plus proche de la valeur initiale. Les AGV diminuent ensuite progressivement pendant trois jours jusqu'à retrouver des valeurs permettant un retour de la stabilité (0,8 meq/l). Simultanément le pH remonte pendant la même période de trois jours et atteint finalement une valeur proche de sa valeur initiale (7,8). Pendant tout cet essai aucune addition de NaHCO_3 n'a été réalisée. Ce décalage entre la variation de la charge appliquée au pilote et la réponse à cette perturbation, est probablement lié au temps de séjour hydraulique. Leitão et al (2005) suggèrent une autre raison associée à une possible *phase-lag* de la biomasse anaérobie, sur laquelle il n'y a pas plus d'information.

Comme pour les deux paramètres précédents la chute du rendement d'élimination de la DCO est observée 48 heures après la variation de la charge massique. Cependant il faudra 8 jours de plus pour observer un retour aux rendements mesurés initialement.

Le rendement d'élimination est en effet minimum (60%) après 2 jours, puis il remonte lentement à 70% puis 80% lorsque le pH et les AGV sont redevenus acceptables, mais ne retrouvera une valeur maximale (95%) qu'après 8 jours. Ceci démontre que même si les conditions environnementales (pH et AGV) sont favorables pour le métabolisme méthanogène, il faut un certain temps pour redémarrer le processus et trouver des performances optimales.

IV.3.3. Augmentation échelon de la charge organique

Après la variation ponctuelle de la charge massique sur le pilote, une augmentation de 1,12 à 1,55 kg DCO/m³.j a été effectuée et maintenue pendant plusieurs jours. La dynamique observée dans le cas où l'augmentation de la charge massique a été maintenue (Figure IV.17), est légèrement différente de celle observée pour une variation ponctuelle de la charge.

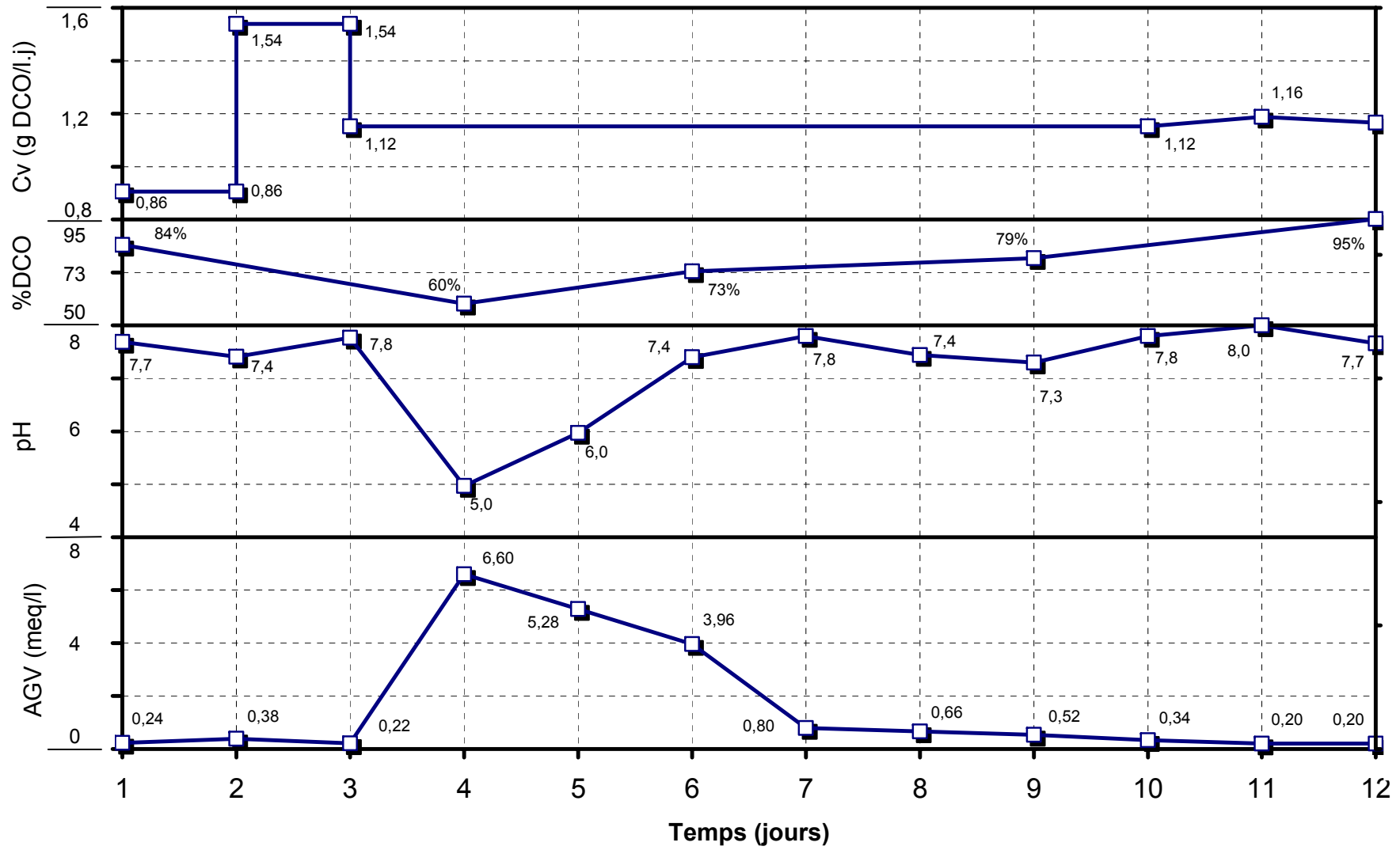


Figure IV.16. Dynamique des paramètres pendant une augmentation ponctuelle de charge massique

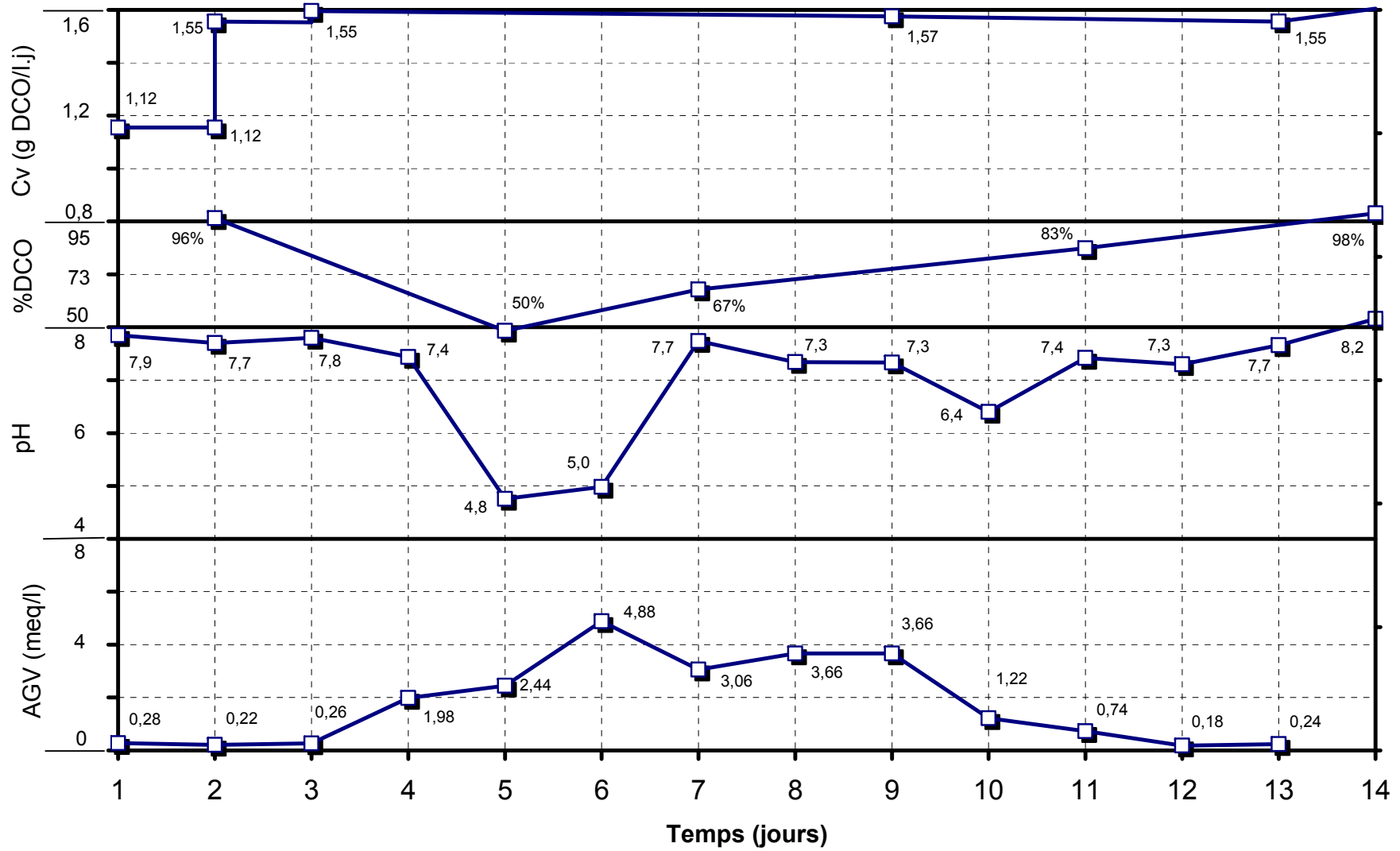


Figure IV.17. Dynamique des paramètres pendant une augmentation soutenue de charge massique

En ce qui concerne l'évolution du pH, une légère diminution a été mesurée juste après l'augmentation de la charge sur le pilote. Cependant la réponse principale à ce changement des conditions est visible à nouveau après 48 heures. Après cette baisse légère du pH, la chute de pH (de 7,4 à 4,8) est observée entre 2 et 3 jours. La réaugmentation du pH a été relativement rapide, comme pour la variation ponctuelle, mais n'est pas trop stable durant les 6 jours qui suivent. Egalement dans cet essai, aucune addition de substances chimiques n'a été faite pour ajuster le pH.

Par contre, le comportement suivi par les AGV dans le cas de la variation *échelon* de charge a une dynamique très différente du changement ponctuel. Cette fois les AGV ont augmenté lentement jusqu'à atteindre une concentration maximale 4 jours après la variation de charge.

De la même façon, la diminution puis la stabilisation des concentrations en AGV sous la limite maximale permise, a demandé plus de temps (4 jours au total) que le temps nécessaire dans le cas où la variation a été faite de manière ponctuelle, ceci en raison du maintien de la charge après son augmentation. Ceci conduit à une production continue d'AGV supérieure à la vitesse de consommation par les organismes méthanogènes et ce déséquilibre conduit à une accumulation plus longue.

Le niveau de concentration maximum atteint par les AGV (4,9 meq/l) est inférieur à celui observé pour la variation ponctuelle (6,6 meq/l). Ceci est une conséquence de l'amplitude de variation qui est différente dans les deux cas (80% pour la première perturbation contre 65% pour la seconde). Une augmentation de charge organique (en terme de pourcentage) plus forte a conduit à des concentrations plus fortes en AGV, ce qui est indépendant du type de surcharge.

IV.3.4. Discussion

La dynamique suivie par le pH et le rendement d'élimination de la DCO suivis la variation de la charge organique appliquée sur le BAnMI présentent des comportements similaires pour une perturbation ponctuelle et une augmentation *échelon*.

Par contre la dynamique spécifique des AGV est relativement différente quand la variation de la charge massique se fait d'une façon ponctuelle ou par un échelon.

Les résultats de cette étude sont en accord avec plusieurs auteurs qui ont étudié cette dynamique. Kalyuzhnyi et al (1996) ont observé parallèlement l'apparition des nombreuses grandes bulles de biogaz dans le lit d'un UASB après une variation de la charge massique, qui a conduit à la flottation partielle de la biomasse et la perte de granules.

Borja et Banks (1995) travaillant dans un lit fluidisé anaérobie ont observé aussi des fortes augmentations de la concentration en MES dans l'effluent (de 260 jusqu'à 350 mg/l), lors de variations de la charge massique, de la charge volumique et même avec une variation de la température de 35°C jusqu'à 15°C. Ce comportement a été associé aux plus fortes productions de biogaz pendant les heures initiales de la perturbation. McCarty et Broseeau (1963) qui ont été parmi les premiers à observer ce phénomène, expliquent cette augmentation de la production de biogaz par la diminution de la solubilité du CO₂ et sa volatilisation brutale lors de la chute de pH (Eng et al, 1986).

Selon Leitão et al (2005) les procédés anaérobies opérés sous conditions psychrophiles sont plus sensibles aux variations de charge organique appliquée, ce qui peut expliquer les fortes réponses des paramètres aux variations de charge réalisées dans ce travail.

IV.4. SUIVI DES NUTRIMENTS ET DES MINÉRAUX DANS LE PROCÉDE

Les comportements de l'ammonium (NH₄⁺), des phosphates (PO₄³⁻), du calcium (Ca²⁺) et du magnésium (Mg²⁺), ont été suivis avec pour objectif de voir notamment le niveau potentiel de précipitation de substances inorganiques, qui peuvent produire un colmatage sur la membrane immergée. La struvite (MgNH₄PO₄.6H₂O), les phosphates de calcium (Ca₃(PO₄)₂.xH₂O), l'hydroxy apatite (Ca₅(PO₄)₃OH), la newberyite (MgHPO₄.3H₂O), la calcite (CaCO₃) et la magnésite (MgCO₃) sont les précipités les plus communs dans les procédés anaérobies (van Rensburg et al, 2003).

IV.4.1. Ammonium et phosphates

La Figure IV.18 permet de voir le comportement suivi par la concentration en ammonium à différents moments de l'étude. Les analyses d'entrée et de sortie (perméat) ont été réalisées dans la même journée.

Mis à part quatre (4) points expérimentaux pour lesquels la concentration de sortie est supérieure à la concentration d'entrée, il est possible de voir une légère diminution de NH_4^+ dans le BAnMI, mais celle-ci reste peu sensible et peut être largement influencée par la dynamique du système.

Ce type de comportement est classique pour les procédés anaérobies, car normalement le bilan sur NH_4^+ sur un bioréacteur anaérobie, montre soit une élimination quasiment nulle, soit même une production nette de NH_4^+ à partir des protéines, sauf dans le cas très spécifique du procédé ANNAMOX, où l'ammonium avec les nitrites sont transformés directement en azote moléculaire.

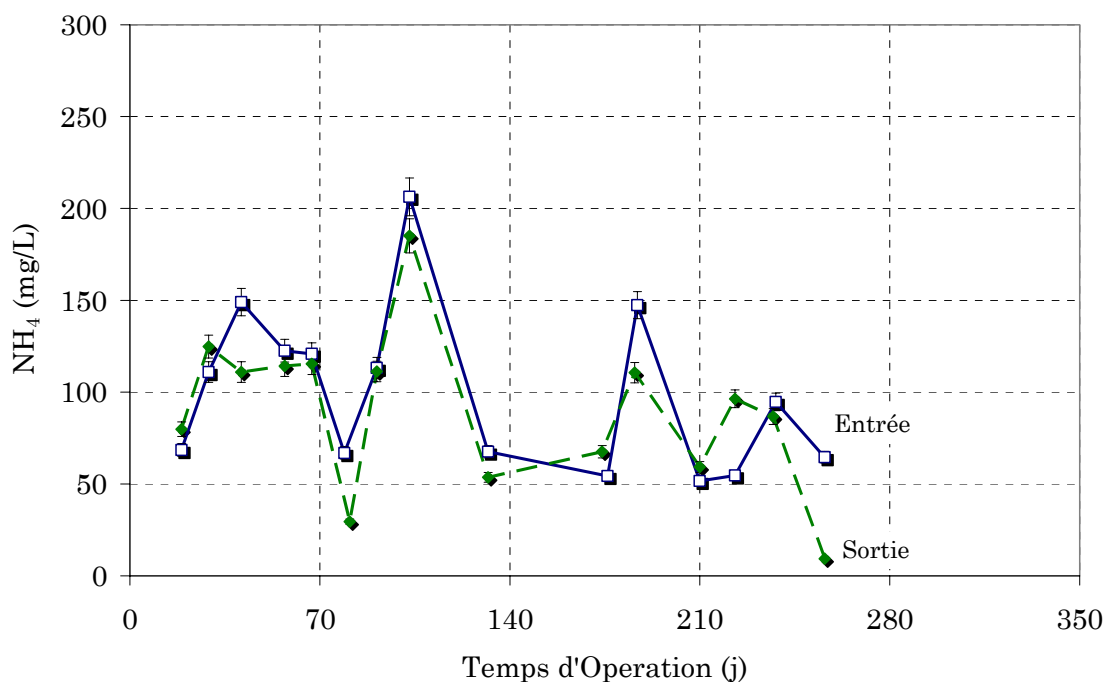


Figure IV.18. Comportement d'ammonium dans le pilote BAnMI

La technique analytique utilisée pour mesurer l'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) a été la méthode standard (SM-4500) par distillation, qui ne quantifie pas l'azote organique des protéines. La différence entre l'entrée et la sortie de NH_4^+ est donc presque négligeable, et ne permet pas d'estimer précisément la formation de précipités, comme la struvite, pendant le traitement anaérobie.

De plus le bilan sur l'azote ammoniacal sur le pilote BAnMI est très complexe et fait intervenir plusieurs termes cinétiques. Pour une zone du réacteur considérée comme infiniment mélangée, il peut s'écrire:

$$\frac{dNH_4^+}{dt} = \frac{Q}{V} [NH_4^+]_{\text{entrée}} - \frac{Q}{V} [NH_4^+]_{\text{sortie}} + r_{N \text{ ammonification}} - r_{N \text{ croissance}} - r_{N \text{ précipités}} - r_{N \text{ volatil}} \quad \text{Eq. IV.5}$$

où

$[NH_4^+]_{\text{entrée}}$	est la concentration d'ammonium à l'entrée du bioréacteur
$[NH_4^+]_{\text{sortie}}$	est la concentration d'ammonium à la sortie du bioréacteur
$r_{N \text{ ammonification}}$	est le taux de production de NH_4^+ à partir des protéines (hydrolyse et ammonification)
$r_{N \text{ croissance}}$	est le taux de consommation de NH_4^+ pour la synthèse de nouvelles cellules
$r_{N \text{ précipités}}$	est le taux de consommation de NH_4^+ par la formation de précipités
$r_{N \text{ volatil}}$	est le taux de perte par volatilisation sous forme NH_3 avec le biogaz

Cette complexité ne permet pas de quantifier précisément la potentialité de formation de précipités, à partir de NH_4^+ , dans le pilote, car les taux d'ammonification, de consommation pour la production de cellules et de volatilisation ne sont pas facilement mesurables. La production de cellules peut être estimée par exemple à 10% des MVS produits (et accumulés dans le bioréacteur) soit une consommation maximale d'azote associée d'environ 10 mg N/l.

La figure IV.19 permet de voir l'évolution des phosphates dans le pilote en fonction du temps. Pour ce paramètre, comme pour l'ammonium, les variations de la concentration à l'entrée du système, correspondent aux variations de la concentration de l'eau d'alimentation.

Dans le cas des ions phosphates le niveau d'élimination a été plus important (37% en moyenne), au moins dans les 200 premiers jours de l'étude. Etant donné que l'assimilation du phosphore par les cellules anaérobies est faible et que le niveau d'accumulation de phosphates solubles dans le BAnMI a été négligeable, la plupart des phosphates a été probablement retenus dans le bioréacteur sous forme précipité, car le phosphore n'existe pas sous forme gazeuse dans des conditions normales d'opération. Par conséquence on peut supposer la formation de phosphates de calcium, ou de phosphates de magnésium et d'ammonium, qui sont les précipités de phosphate les plus courants.

IV.4.2. Calcium et magnésium

Les concentrations en calcium et magnésium, ont été également mesurées pour vérifier la formation de précipités inorganiques à l'intérieur du BAnMI et potentiellement sur la membrane immergée. Les figures IV.20 et IV.21 permettent de voir les concentrations en entrée et sortie de ces ions pendant la dernière partie de l'étude.

D'une façon similaire aux phosphates, pour le calcium et le magnésium les concentrations sortant du pilote ont toujours été inférieures à la concentration d'alimentation, avec une différence d'environ 1 à 2 mg/l pour le calcium et de 0,5 mg/l pour le magnésium. Si l'on considère que l'accumulation de calcium dissout (ou magnésium dissout) dans le pilote est négligeable, la différence entre l'influent et l'effluent peut être associée à deux phénomènes:

- l'utilisation du calcium et du magnésium pour la formation des granules anaérobies, qui a été observée par plusieurs auteurs (Schmidt et Ahring, 1993; Yu et al, 2001; Liu et Tay, 2004)
- la formation des précipités dans le BAnMI. Les bilans sur le calcium et le magnésium ont malheureusement été effectués à la fin, alors que peu de phosphates sont éliminés. Il est, donc, difficile de comparer les rapports molaires entre ces disparitions, afin d'évaluer les co-précipitations et les formes minérales éventuelles.

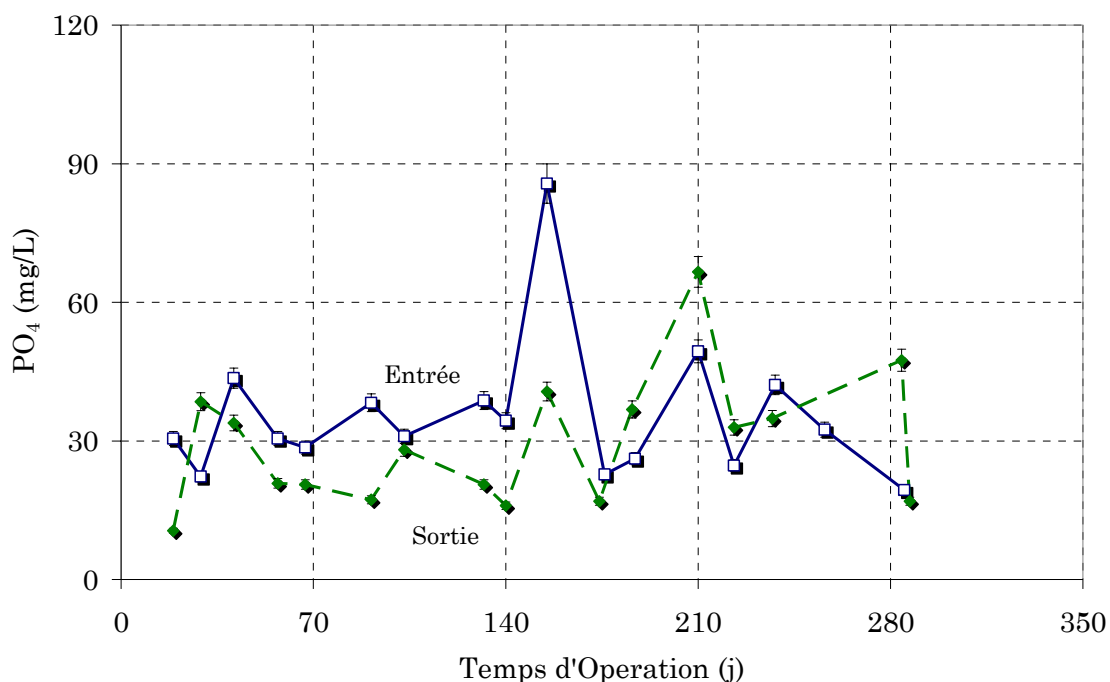


Figure IV.19. Comportement des phosphates dans le pilote BAnMI

Même si les phosphates, le calcium et le magnésium retenus dans le pilote ont été incorporés dans les granules biologiques ou ont formé des précipités inorganiques, ces substances n'ont pas forcément eu une très forte influence sur le colmatage de la membrane immergée. Dans le chapitre suivant ce sujet sera plus particulièrement discuté.

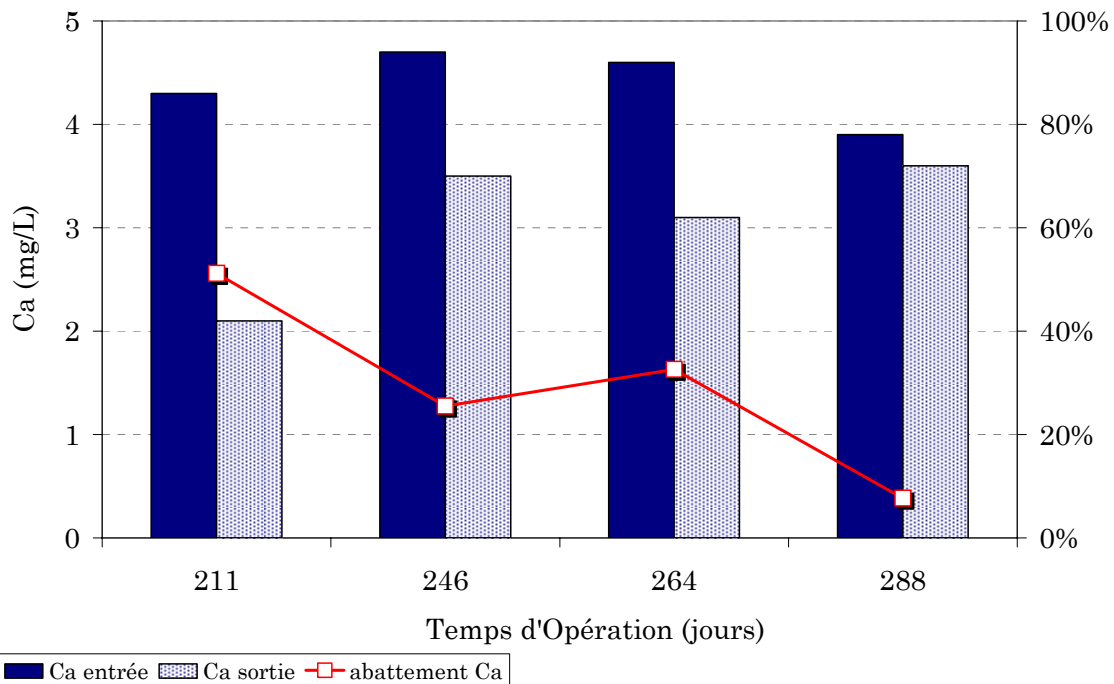


Figure IV.20. Comportement du calcium dans le pilote BAnMI

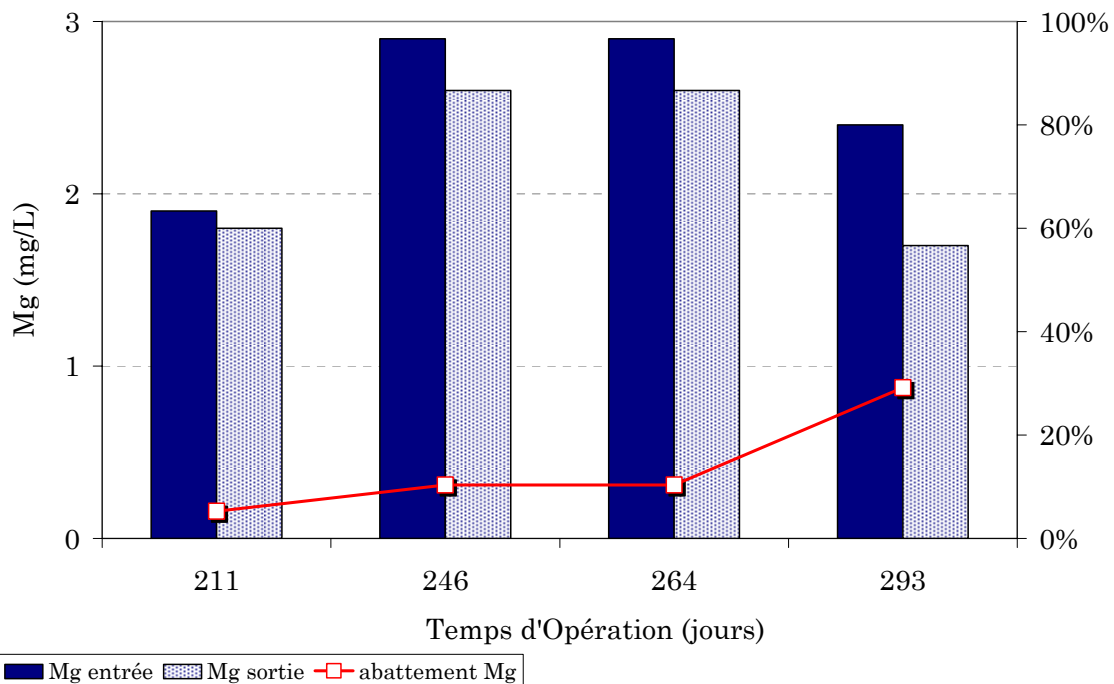


Figure IV.21. Comportement du magnésium dans le pilote BAnMI

IV.5. CONCLUSION

Concernant la stabilité du procédé BAnMI au cours de cette étude, on peut dégager les principales conclusions suivantes:

- des performances stables peuvent être obtenues si le pH du réacteur est maintenu supérieur à 6,5 et si la concentration en AGV est inférieure à 3,0 meq/l. Le pH est maintenu supérieur à 6,5 tant que le rapport GV/Alcalinité est inférieur à 0,2 dans le réacteur
- la plupart des épisodes instables du procédé sont la conséquence d'une augmentation subite de la charge organique appliquée
- la variation du flux de perméat liée au colmatage de la membrane en fonction du temps, peut conduire à des variations de la charge appliquée sur le procédé qu'il est nécessaire de minimiser

En terme d'élimination de la matière organique, la membrane complète le travail d'épuration réalisé par le procédé biologique par la rétention de MVS et (à moindre titre) par une rétention de substances colloïdales. Cette contribution peut atteindre jusqu'à 23% de l'élimination globale des matières organiques et peut augmenter considérablement pendant les épisodes de perturbation du procédé.

Le rendement global du procédé en terme d'élimination de la DCO a varié entre 86 et 90%, et entre 86 et 95% pour le COT, valeurs relativement élevées pour un procédé anaérobie opéré sous conditions psychrophiles.

Les augmentations subites de la charge organique appliquée sur le système conduisent à des valeurs plus élevées des substances organiques et des matières en suspension autour de la membrane, ce qui permet de présager un rapport direct entre la stabilité du procédé anaérobie et le colmatage de la membrane. Des informations plus précises concernant la production de biogaz et la flottation éventuelle des particules permettraient de mieux décrire ce mécanisme.

L'élimination des phosphates, du calcium et magnésium observée entre l'entrée et la sortie du procédé peut suggérer un colmatage par précipitation de ces substances. Cependant, cette précipitation peut tout aussi avoir lieu dans le réacteur et non pas sur la membrane.

CHAPITRE V

INFLUENCE DU PROCEDE

MEMBRANAIRE SUR LES

CARACTERISTIQUES DE LA BIOMASSE

V. INFLUENCE DU PROCÉDÉ MEMBRANAIRE SUR LES CARACTERISITIQUES DE LA BIOMASSE

Plusieurs auteurs en travaillant avec des bioréacteurs anaérobies à membranes ont observé différent type d'effets du procédé sur la biomasse. Toutefois ces études ont essentiellement été amenées sur des systèmes à boucle externe. Notamment Brockmann et Seyfreid (1996), et Ghyoot et Verstraete (1997) ont montré que pour des membranes en boucle externe l'effet de cisaillement sur les agglomérats bactériens produit une chute de l'activité biologique, conséquence d'une coupure de l'interaction entre les différents groupes de microorganismes.

De plus si la taille des particules de biomasse diminue le potentiel de colmatage de la membrane devrait augmenter, du fait d'un flux important de MES vers la membrane et par une augmentation de la résistance de dépôt. Etant donné que les granules anaérobies sont en général sélectionnés et enrichies en utilisant une vitesse ascensionnelle liquide élevée, on peut également se demander si la séparation membranaire ne va pas enrichir le procédé en agrégats de petite taille.

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer si pour un système à membrane immergée, le procédé membranaire affecte les propriétés de la biomasse. Il présente les analyses de taille et de l'activité de la boue anaérobie inoculée initialement dans le BAnMI, au cours du temps de recherche.

V.1. TAILLE DE PARTICULES

Comme la plupart de l'activité biologique du BAnMI a été concentrée dans la zone 3, les analyses d'évolution de la taille des particules ont été réalisées exclusivement sur la boue granulaire de cette zone.

La figure V.1 permet de comparer la distribution des tailles de particule pour la boue granulaire au début de ce travail de recherche (soit la boue d'un UASB conventionnel) et

après 315 jours de travail en continu dans le pilote BAnMI. Aucune addition supplémentaire de boue n'a été pas réalisée pendant le temps de fonctionnement du pilote.

Sur cette figure chaque colonne correspond au pourcentage massique de granules de biomasse compris entre deux tailles de tamis. Par exemple le pourcentage pour la colonne 0,30 – 0,42 mm, correspond à la boue granulaire avec une taille de particule inférieure à 0,42 mm, mais supérieure à 0,30 mm. Le protocole de tamisage des boues est présenté dans le chapitre II.

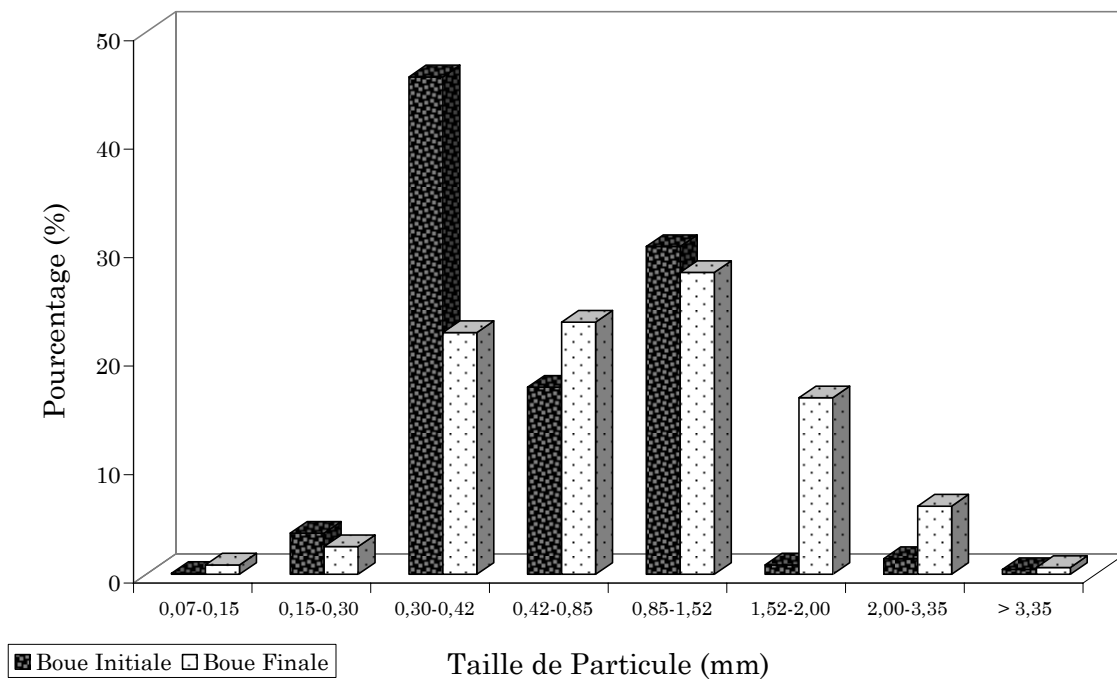


Figure V.1. Granulométrie de la boue au début des essais et après 315 jours de travail en continu

Après plus de 300 jours de travail en continu dans le BAnMI on observe différents aspects:

- la quantité de granules de taille entre 0,30 et 0,42 mm a fortement diminué
- le pourcentage des petites granules (taille inférieure à 0,30 mm) est resté presque constant
- une augmentation très importante du pourcentage de granules avec une taille entre 1,5 et 3,5 mm est observée
- le pourcentage des granules avec des tailles entre 0,4 et 1,5 mm a légèrement varié

Contrairement à ce qui a été observé dans les systèmes à boucle externe il n'apparaît pas de rupture des agrégats granulaires dans le BAnMI. Au contraire les petites granules de

taille entre 0,30 et 0,42 mm ont évolué pour se transformer en granules d'une taille plus importante, ce qui peut expliquer l'augmentation du pourcentage des granules de taille supérieur à 1,5 mm. Ces petites granules ont pu fonctionner comme des noyaux, qui ont grossi pour former des granules de taille plus importante.

La membrane immergée dans le concept BAnMI permet de maintenir la structure et la taille de la biomasse granulaire à la différence des systèmes BAM à boucle externe.

Dans le procédé BAnMI l'intérêt de la boue granulaire est exclusivement lié à l'activité biologique de ce type d'agglomérats et à la diminution du colmatage de la membrane. Car ici il n'y a pas besoin des granules pour maintenir la biomasse dans le bioréacteur.

Comme le type de structure bactérienne optimale dans le BAnMI doit permettre la maintenance des liaisons entre les différents groupes de microorganismes de la digestion anaérobie et un faible potentiel de colmatage de la membrane immergée, les granules sont peut-être une alternative plus performante, pour l'accomplissement de ces objectifs, même si le transfert de matière dans ce type d'agglomérats est limité. En tout cas il faut comparer la performance du système BAnMI avec autres types de structures bactériennes pour confirmer cette affirmation.

La théorie de *pression de sélection* (Hulshoff Pol et al, 1983) pour la granulation des boues basée sur le lessivage hydraulique des petits agrégats, a du mal à expliquer le phénomène d'augmentation de la taille de granules observée dans ce travail. Peut-être d'autres types de théorie (*couches successives* Pereboom, 1994; *stimulation* Xu et Tay, 2002) sont plus en accords avec les observations réalisées. Un autre aspect très intéressant est l'absence de variation du pourcentage des plus grandes granules, ce qui pourrait être liée à une taille maximale de granule, régie par le transfert de matière dans le granule. L'évolution du pourcentage de ces grandes granules a été très différente à celle observée sur les autres tailles des agglomérats (Figure V.2).

De toute façon il est très important de considérer, que non seulement les aspects hydrodynamiques influencent la taille des granules dans les systèmes anaérobies, mais que la source de carbone joue un rôle fondamental dans la distribution de tailles de particules d'une boue granulaire, pour des conditions hydrodynamiques similaires Fukuzaki et al (1995).

L'évolution des différentes tailles de granules a été suivie périodiquement. Aucun rapport clair et direct avec les paramètres opératoires (pH, Cv, AGV, AGV/Alcalinité, DCO) n'a pu être établi. Il sera souhaitable d'envisager des études plus spécifiques pour mieux comprendre l'effet des conditions opératoires sur la taille des granules dans le BAnMI. Cependant à partir du comportement général du pourcentage de la taille des granules (Figures V.3 et V.4), une approche du phénomène a été réalisée.

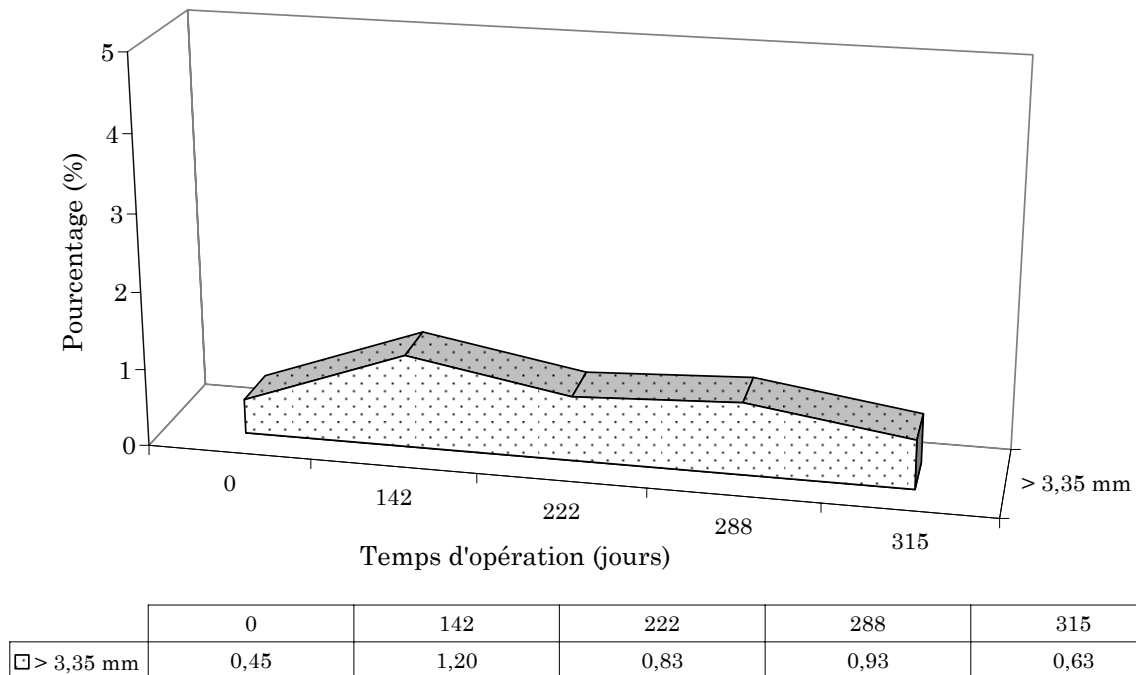
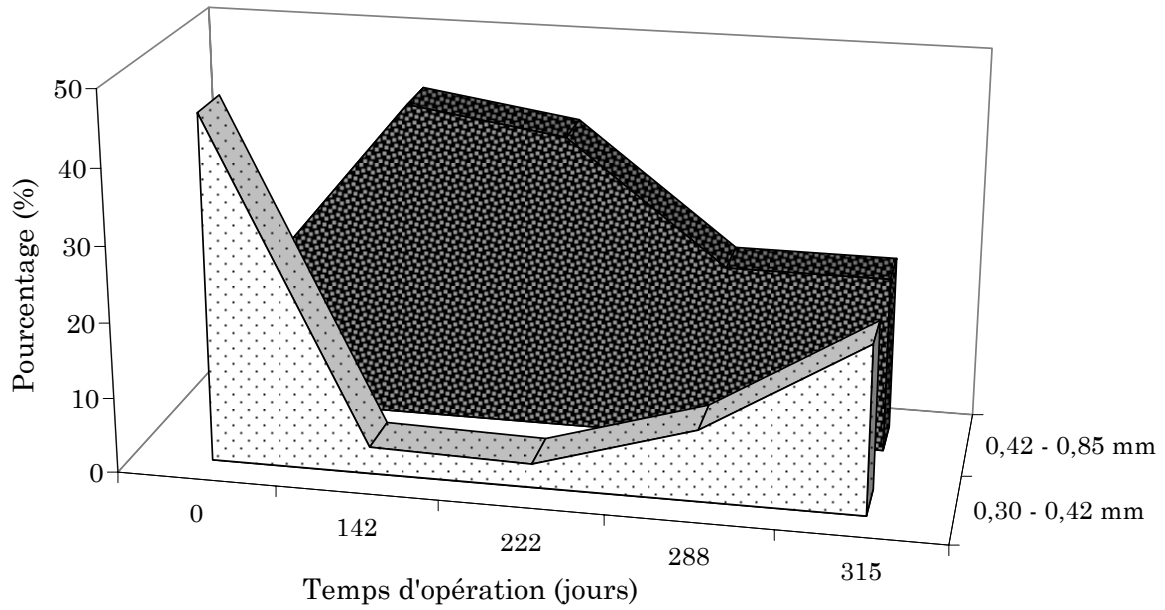


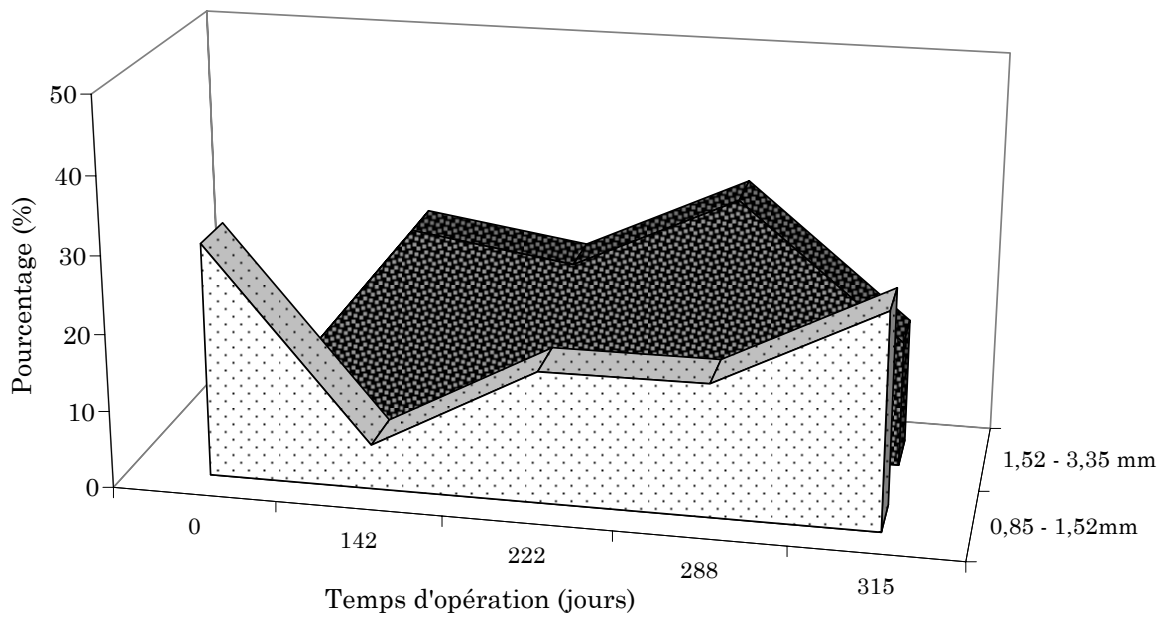
Figure V.2. Evolution du pourcentage des granules de taille supérieure à 3,35 mm

Après 142 jours de fonctionnement du BAnMI la diminution du pourcentage des granules ayant une taille entre 0,30 et 0,42 mm a été parallèle à l'augmentation de granules de taille entre 0,42 et 0,85 mm, ce qui peut conforter l'hypothèse d'un grossissement des petites granules. Chaque diminution dans le pourcentage des granules de faible taille a été associée à une augmentation du pourcentage des granules de taille légèrement supérieure. Le phénomène contraire d'augmentation du pourcentage de petites granules parallèle à la diminution des granules de taille supérieure a aussi été observé, par exemple pour les granules de taille entre 0,85 et 1,52 mm, entre le jour 288 et 315.



	0	142	222	288	315
□ 0,30 - 0,42 mm	45,86	3,58	3,14	9,47	22,30
■ 0,42 - 0,85 mm	17,25	42,35	39,24	23,26	23,25

Figure V.3. Evolution du pourcentage des granules de 0,30 et de 0,42 mm



	0	142	222	288	315
□ 0,85 - 1,52mm	30,23	5,76	17,01	17,14	27,83
■ 1,52 - 3,35 mm	0,87	26,63	23,54	33,34	16,28

Figure V.4. Evolution du pourcentage des granules de 0,85 et de 1,52 mm

V.2. ACTIVITÉ MÉTHANOGENÈ

L'activité méthanogène spécifique de la boue granulaire a été suivie pendant 300 jours dans le BAnMI. Cette activité a été mesurée afin d'observer l'évolution de la biomasse dans le BAnMI et voir si la membrane immergée a des effets négatifs sur celle-ci (Figure V.5). Tous les échantillons ont été prélevés au point d'échantillonnage 3, mais malheureusement l'homogénéité de l'échantillon n'a pas toujours été assurée à cause des caractéristiques du lit bactérien.

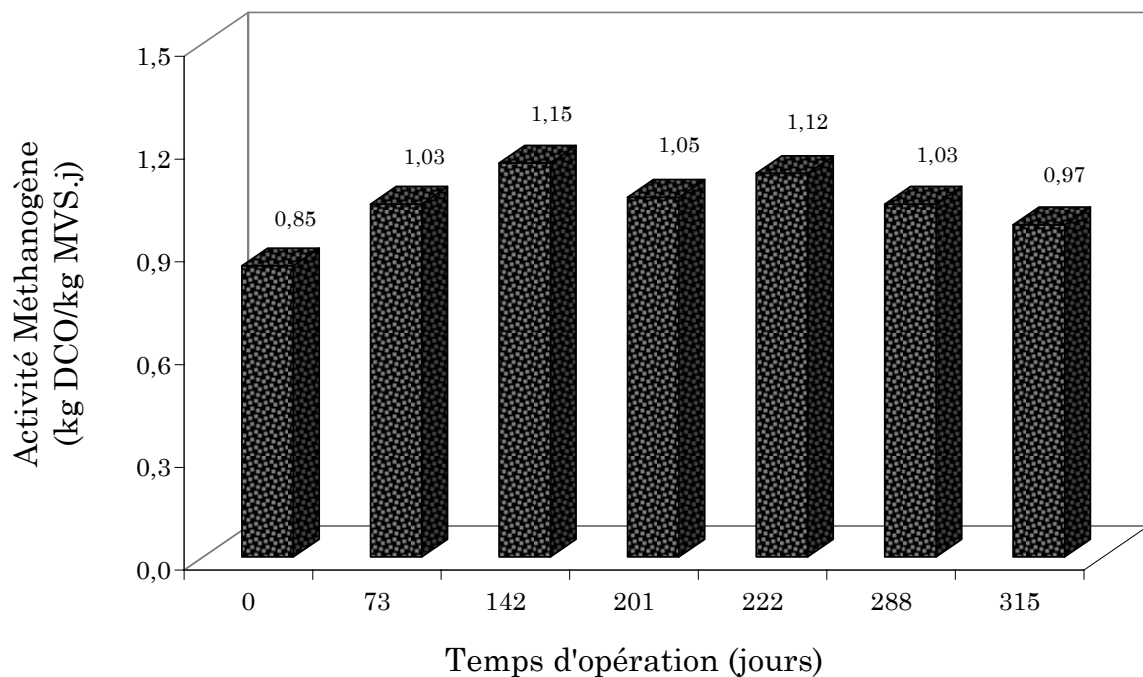


Figure V.5. Evolution de l'activité méthanogène spécifique

L'activité méthanogène spécifique a progressivement augmenté depuis le démarrage du BAnMI jusqu'au jour 142, de 0,85 à 1,15 kg DCO/kg MVS.j. Ceci peut être mis en relation avec l'élargissement simultané des granules, étant donné que nous avons mesuré une activité méthanogène plus importante dans les granules de taille comprise entre 0,85 et 2,0 mm.

Après cette légère amélioration de l'activité méthanogène, les valeurs se sont stabilisées autour de 1,0 kg DCO/kg MVS.j, jusqu'à la fin de l'étude. Ceci démontre que à la différence de la membrane à boucle externe, la membrane immergée du BAnMI permet de maintenir l'activité méthanogène de la boue anaérobie granulaire.

La rétention des produits solubles microbiens et d'autres types de molécules organiques plus complexes (p.e. EPS) par la membrane, n'a pas eu un effet inhibiteur de l'activité méthanogène de la boue granulaire. Cependant plus d'études sont indispensables pour confirmer cette observation, surtout avec des eaux résiduaires industrielles.

Comme dans le procédé BAnMI la séparation effective du temps de séjour hydraulique et du temps de séjour de la boue est indépendante de la taille des granules, la taille optimale de la boue doit être associée exclusivement à l'activité biologique et au colmatage de la membrane.

La figure V.6 présente les résultats d'activité méthanogène spécifique mesurée pour les différentes tailles de granules de la boue après 315 jours de travail en continu dans le BAnMI.

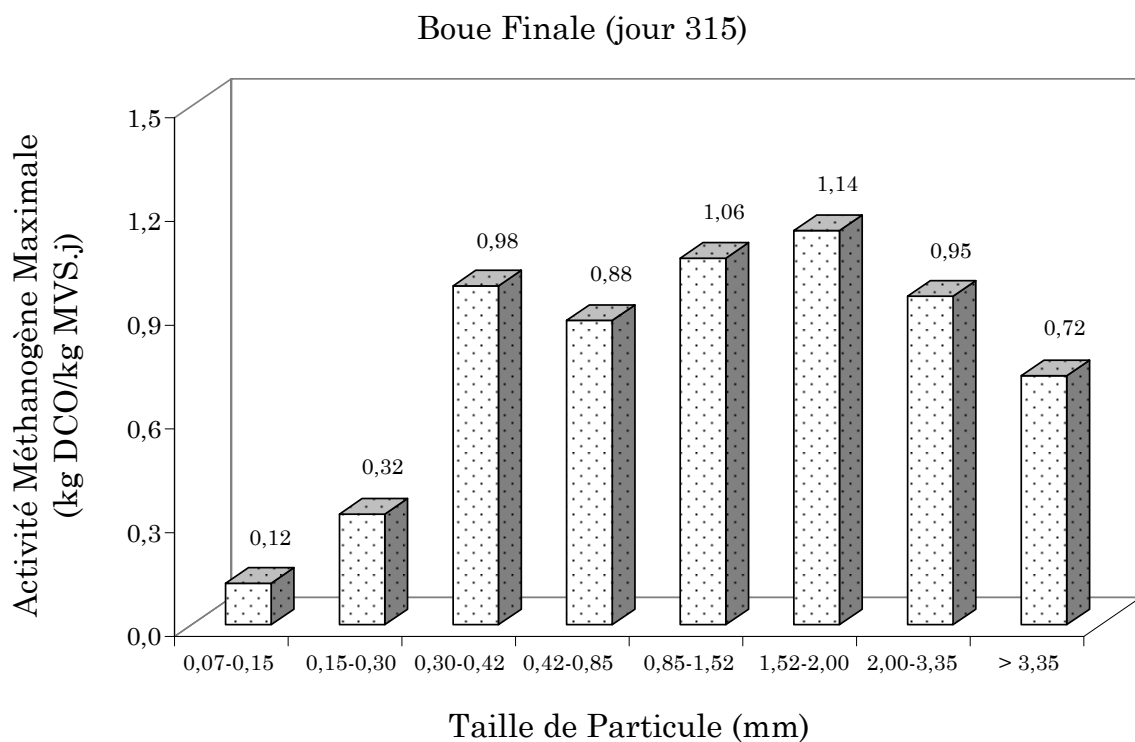


Figure V.6. Activité méthanogène spécifique des différentes tailles de granule

Les plus fortes valeurs d'activité méthanogène (proche de 1,0 kg DCO/kg MVS.j) ont été observées pour les granules avec une taille entre 0,30 et 3,35 mm. Les grosses granules de taille supérieure à 3,35 mm ont une activité inférieure. Des auteurs comme Liu et Tay (2004) affirment que du fait de sa taille, ce type de granules a des problèmes de transfert de matière et que classiquement ces très gros agrégats sont formés par des bactéries filamenteuses.

La plus faible activité méthanogène a été observée dans les petits granules (taille entre 0,07 et 0,30 mm). Selon le modèle de granulation développé par Anh (2000) ces petits agglomérats sont formés plutôt par des bactéries acétogènes et il n'y a pas une population très grande de méthanogènes, ce qui permettrait d'expliquer la faible activité mesurée dans ces particules.

Une autre remarque sur ces petits agglomérats concerne leur composition: le pourcentage de matières minérales est peut-être plus élevé que dans les granules de grande taille, selon les analyses réalisées dans le chapitre III.

Alors si ces petits agglomérats n'ont pas un rôle important dans l'activité biologique du procédé et par cause de sa taille il y a un potentiel plus important de colmatage de la membrane, il n'existe pas aucun intérêt de les conserver dans le système BAnMI. Cependant une étude plus profonde sur l'activité biologique de ces petits agglomérats et de son rôle dans la formation de nouveaux granules est indispensable pour définir sa permanence dans les systèmes BAnMI.

En synthèse sur le procédé BAnMI aucune diminution de la taille moyenne des granules et non plus aucune perte d'activité méthanogène n'ont été pas observées depuis 300 jours de travail en continu, ce qui constitue un avantage clair de ce type de configuration sur la configuration à boucle externe. Au contraire les petits granules au début de l'étude ont évolué vers des granules de plus grande taille.

De plus, les flocs de petite taille ne se sont pas accumulés dans le réacteur malgré la rétention membranaire (qui ne fait pas aucune sélection dans la taille des agrégats). Une hypothèse pourrait être la croissance progressive de ces petits agrégats en granules, ou une adhésion et une incorporation dans ces derniers.

Il faut aussi rappeler que l'étude a été initiée avec des granules déjà formés, et que les résultats auraient été probablement différents si l'on avait cherché à démarrer avec une boue floculée.

L'indépendance entre la taille des granules et la séparation entre le TSH et le temps de séjour des boues dans les procédés à membrane immergée, permet de penser que la taille optimale des granules pour le procédé BAnMI est comprise entre 0,5 et 3,5 mm. Dans ces

conditions une forte activité méthanogène a été observée, et cette gamme de taille pourrait garantir un plus faible potentiel de colmatage par formation de gâteau.

CHAPITRE VI

ANALYSE DU PHENOMENE DE COLMATAGE DANS LE SYSTEME BAnMI

VI. ANALYSE DU PHÉNOMÈNE DE COLMATAGE DANS LE SYSTÈME BAnMI

Le chapitre final de ce travail a été destiné à caractériser le phénomène de colmatage de la membrane immergée et à discuter des relations entre ce colmatage et les performances du procédé anaérobie et les propriétés du milieu biologique.

Dans une première partie des analyses sur le flux instantané et des mesures de vitesse de colmatage réversible et irréversible sont présentées. Les aspects *réversibles* seront discutés en s'appuyant du bullage produit pour le biogaz et du simple lavage à l'eau propre de la membrane. La discussion sur les aspects irréversibles s'appuiera sur un procédé de nettoyage chimique.

L'effet de la charge organique appliquée, de la concentration en certaines substances organiques et de l'élimination de la matière organique sur le colmatage de la membrane sont discutés dans la deuxième partie.

VI.1. EVOLUTION GLOBALE DU COLMATAGE

Les conditions nécessaires pour le déroulement des procédés anaérobies étant très spécifiques et les entrées d'air dans le pilote à éviter, la membrane immergée a été maintenue la plupart du temps dans le bioréacteur. En conséquence, la caractérisation et l'analyse de l'évolution du colmatage ont été réalisées exclusivement à partir de mesures réalisées « in situ » dans le bioréacteur. Deux types de mesures ont été réalisées: une quantification du flux instantané et une mesure du flux critique et du flux limite en utilisant la méthode des paliers de pression.

Les seules expériences réalisées en extrayant le faisceau de fibres du réacteur sont celles ayant pour objectif un nettoyage hydraulique du faisceau.

VI.1.1. Comportement du flux instantané de perméat

La résistance de la membrane a été déterminée par des essais de perméabilité à l'eau ultrapure au début des expériences. La résistance de la membrane (fibres creuses) utilisée pendant tout ce travail a été de $1,6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, soit une perméabilité de $308 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure VI.1 présente le comportement du flux instantané de perméat pour le pilote BAnMI, pendant les 280 jours d'opération en continu. Ce flux de perméat est défini comme le volume spécifique de perméat qui traverse la membrane pendant le temps de succion. Il est très important de rappeler que le pilote BAnMI a été programmé pour faire un cycle de fonctionnement spécial pendant lequel la durée de succion était de dix (10) secondes, chaque dix (10) minutes jusqu'au jour 239. A partir du jour 240 le cycle de filtration a été de 20 secondes de succion chaque 10 minutes, de manière à évaluer la vitesse de colmatage pour deux durées différentes de filtration.

Nous avons choisi de fonctionner avec des temps de filtration faibles et des temps de relaxation relativement longs de manière à se placer dans des conditions a priori peu favorables au colmatage.

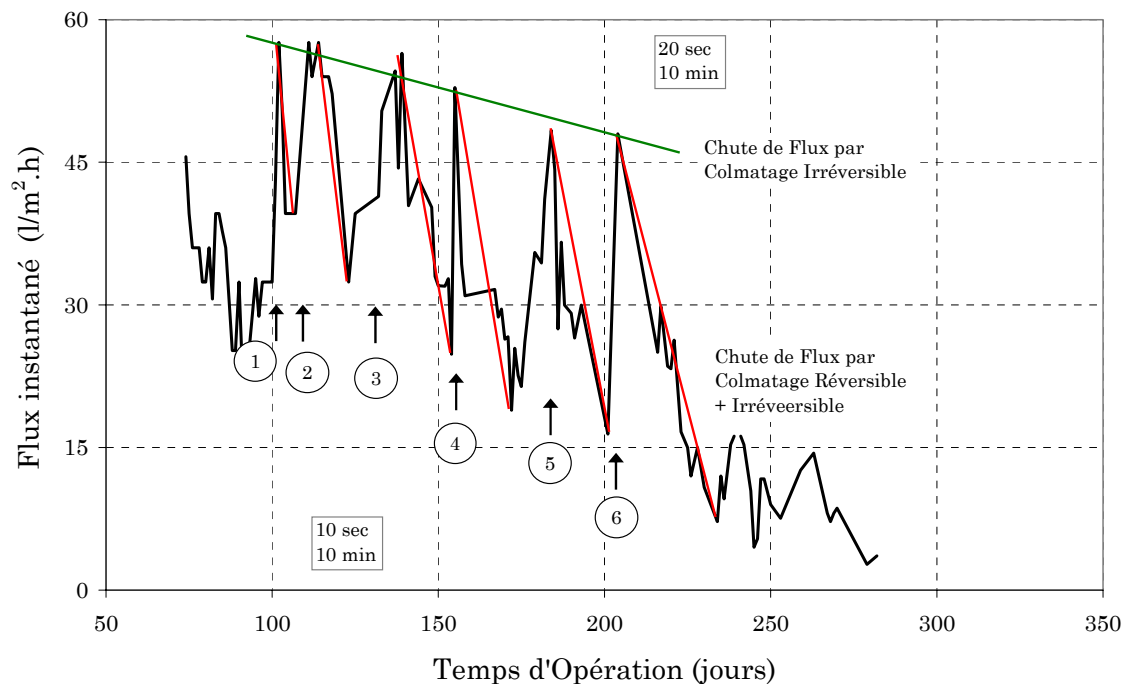


Figure VI.1. Flux instantané de perméat dans le BAnMI

Dans ces conditions, le flux instantané de perméat (mesuré tous les jours) a varié entre 55 et 15 l/m².h, ce qui correspond à des flux nets de perméat entre 0,25 et 1,0 l/m².h. Ces valeurs de flux sont très faibles comparativement aux valeurs typiques de bioréacteurs anaérobies à membranes à boucle externe (Tableau I.2), et aussi aux valeurs de flux pour des membranes immergées (Stephenson et al, 2000), qui se situent classiquement entre 5 et 15 l/m².h. Cette situation est une conséquence du cycle d'opération choisis pour cette étude. Il est à souligner que ces performances ont été obtenues sur du long terme et en fonctionnant sans rétrolavages séquentiels et avec seulement cinq (5) lavages de la membrane avec de l'eau propre et un lavage chimique (jour 182). Les conditions opératoires proposées ici correspondent donc à un procédé extensif, qui nécessitera de grandes surfaces membranaires, mais peu de maintenance et d'opérations de lavage.

Dans cette figure VI.1 la chute de flux instantané est une conséquence du colmatage de la membrane. Les six flèches apparaissant sur la figure indiquent les opérations de nettoyage du faisceau membranaire. Toutes ces opérations de nettoyage de la membrane ont été réalisées suivant le protocole décrit dans la section II.1.2.1.1 selon le Tableau VI.1.

Tableau VI.1. Procédés de nettoyage de la membrane

Nettoyage	Jour	Type de Nettoyage
1	101	Lavage
2	107	Lavage
3	123	Lavage
4	155	Lavage
5	182	Chimique
6	201	Lavage

L'efficacité nette de toutes ces opérations de nettoyage du faisceau membranaire, est obtenue à partir de la différence entre deux flux de perméat mesurés juste après deux protocoles de nettoyages consécutifs, c'est-à-dire entre deux pics consécutifs de flux maximal.

Nous allons, pour la suite de ce travail considérer deux types de colmatages: le colmatage réversible et le colmatage irréversible.

Nous avons défini le colmatage réversible comme celui qui est facilement éliminé par un nettoyage de la membrane à l'eau propre. Il peut donc être estimé à partir de la différence entre les flux de perméat obtenus avant et après un lavage à l'eau. Le colmatage irréversible est défini comme le colmatage ne pouvant pas être éliminé par ces nettoyages à l'eau. Il peut donc être estimé par différence entre le flux de perméat de la membrane avant et juste après un nettoyage. Le niveau de réversibilité est directement lié au protocole de nettoyage et aux substances utilisées pendant le nettoyage de la membrane.

Ces deux types de colmatage se traduisent par une résistance à la filtration qui s'ajoute à celle de la membrane propre, qui a été déterminée à partir d'essais de filtration en utilisant l'eau propre et filtrée. La figure VI.2 présente sous forme graphique les trois différentes résistances constitutives de la résistance totale à la filtration, selon le modèle classique des résistances en série (Figure I.5):

$$R_T = R_M + R_R + R_{IRR} \quad \text{Eq. VI.1}$$

Avec ces définitions, dans la figure VI.1, la ligne verte reliant les flux maximaux obtenus après lavage permet de représenter une vitesse moyenne de perte de flux par colmatage irréversible. Les six lignes rouges inclinées représentant l'évolution du flux entre deux lavages, permettent de représenter une vitesse de perte de flux par colmatage réversible. De même, on peut représenter ces vitesses de colmatage sur la figure VI.2.

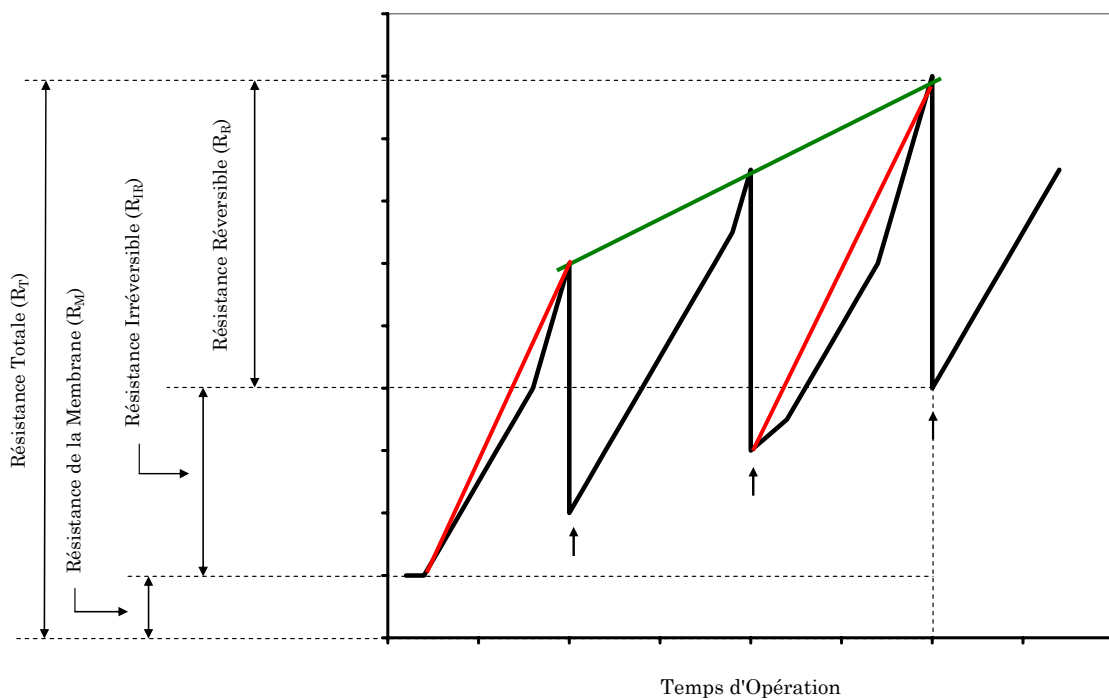


Figure VI.2. Modèle de résistances en série

VI.1.1.1. Colmatage irréversible

La vitesse de perte de flux par colmatage irréversible a été mesurée comme la pente de la ligne reliant les points pics de flux juste après un nettoyage à l'eau propre (ligne verte). Cette perte continue de flux peut être causée par l'adsorption de molécules organiques (par exemple des substances intermédiaires du métabolisme anaérobie) et/ou par le dépôt de précipités inorganiques et des particules organiques sur la surface membranaire. Aucun essai n'a été réalisé pour assurer que le nettoyage de la membrane a déplacé toutes les particules.

Par ailleurs, une vitesse d'augmentation de la résistance due au colmatage irréversible est évaluée à $1,81 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}/\text{j}$. Le Tableau VI.3 présente les valeurs de la résistance irréversible déterminées pour ce travail.

Tableau VI.3. Résistances irréversibles

Jour		107	155	182
Flux	($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$)	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$
R	(m^{-1})	$2,37 \times 10^{11}$	$4,69 \times 10^{11}$	$1,60 \times 10^{12}$

Les valeurs de la résistance irréversible obtenues dans de ce travail se situent dans la gamme des valeurs reportées pour des procédés anaérobies à boucle externe, par d'autres auteurs (Tableau VI.4.) On ne peut toutefois rien en conclure quant à la comparaison des procédés, car ces valeurs de résistance irréversible varient au cours du temps (cf Tableau VI.3) ou du volume cumulé filtré par la membrane pour un même système.

La grandeur significative à comparer est la vitesse de colmatage irréversible, qui traduit la cinétique du colmatage irréversible pour une membrane donnée, un type d'effluent et des conditions opératoires. Mais les données sur la vitesse de colmatage irréversible sont peu disponibles dans la littérature.

Tableau VI.4. Résistance irréversible pour des BAM anaérobies

Résistance $\times 10^{-12}$ (m^{-1})	Conditions Opératoires	Membrane	Auteur
0,006	Parfait Mélangé 55°C	PVDF – 0,1 μm Externe	Choo et Lee, 1996a
0,241	Parfait Mélangé 55°C	PVDF – 20.000 MWCO Externe	Choo et Lee, 1996a
44	Parfait Mélangé	Céramique - 0,14 μm Externe	Kang et al, 1996
13	Parfait Mélangé	PP – 0,2 μm Externe	Kang et al, 1996

Pour confirmer le phénomène d'adsorption des substances organiques sur la surface membranaire, une expérience spécifique a été réalisée: un échantillon de la liqueur mixte de la zone 1 du BAnMI a été prélevé et filtré sur un filtre en fibre de verre de diamètre moyen des pores de 0,45 μm , dans l'objectif d'enlever les particules sans retenir les composés solubles.

Le perméat issu du filtre a été ensuite filtré avec une membrane plane en polyéthersulfone de 0,2 μm . Ensuite, après filtration, la membrane a été lavée trois fois avec de l'hexane grade chromatographique et un échantillon de la solution de lavage obtenue a été analysé par GC/MS (chromatographie gazeuse plus spectrophotométrie de masse) de manière à identifier les types des substances retenues par la membrane. Le perméat de cette filtration a été également analysé. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la figure VI.3 et VI.4, sur laquelle différents types de molécules organiques ont été identifiées. La liste de la plupart de ces substances est présentée dans le Tableau VI.5.

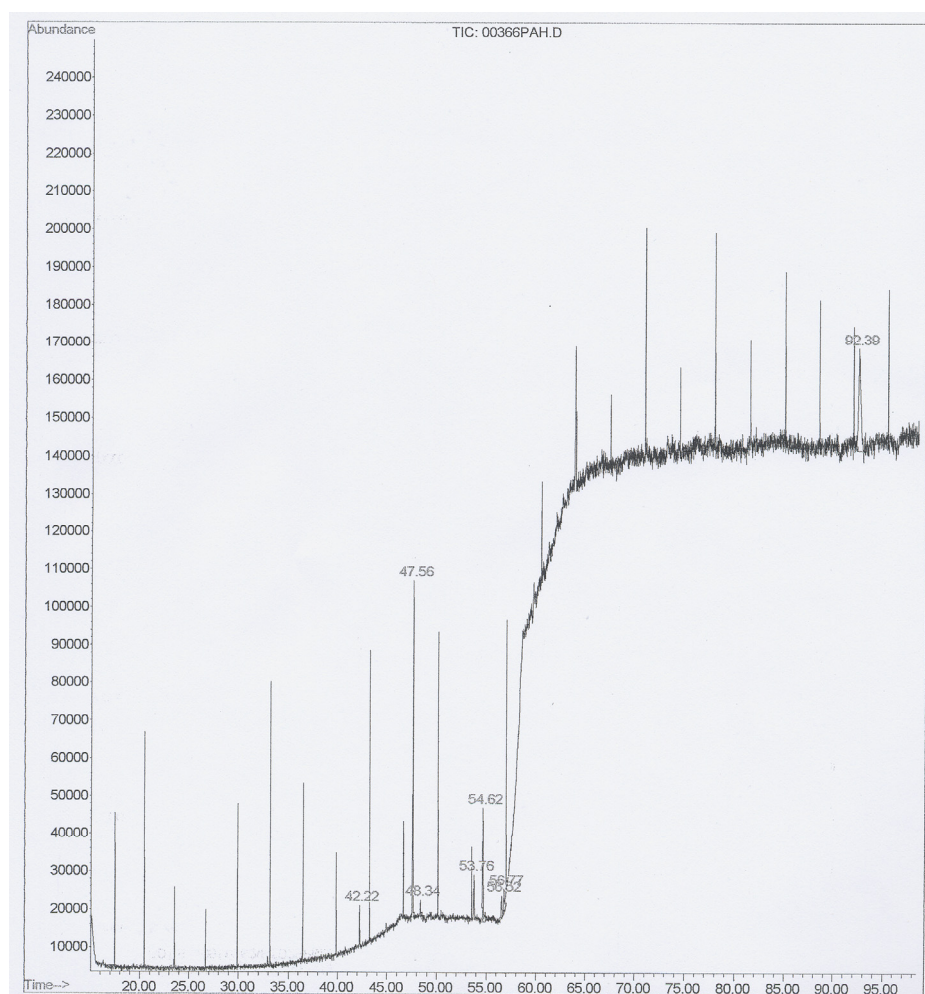


Figure VI.3. Chromatogramme des substances retenues par la membrane (PES – 0,2 μm)

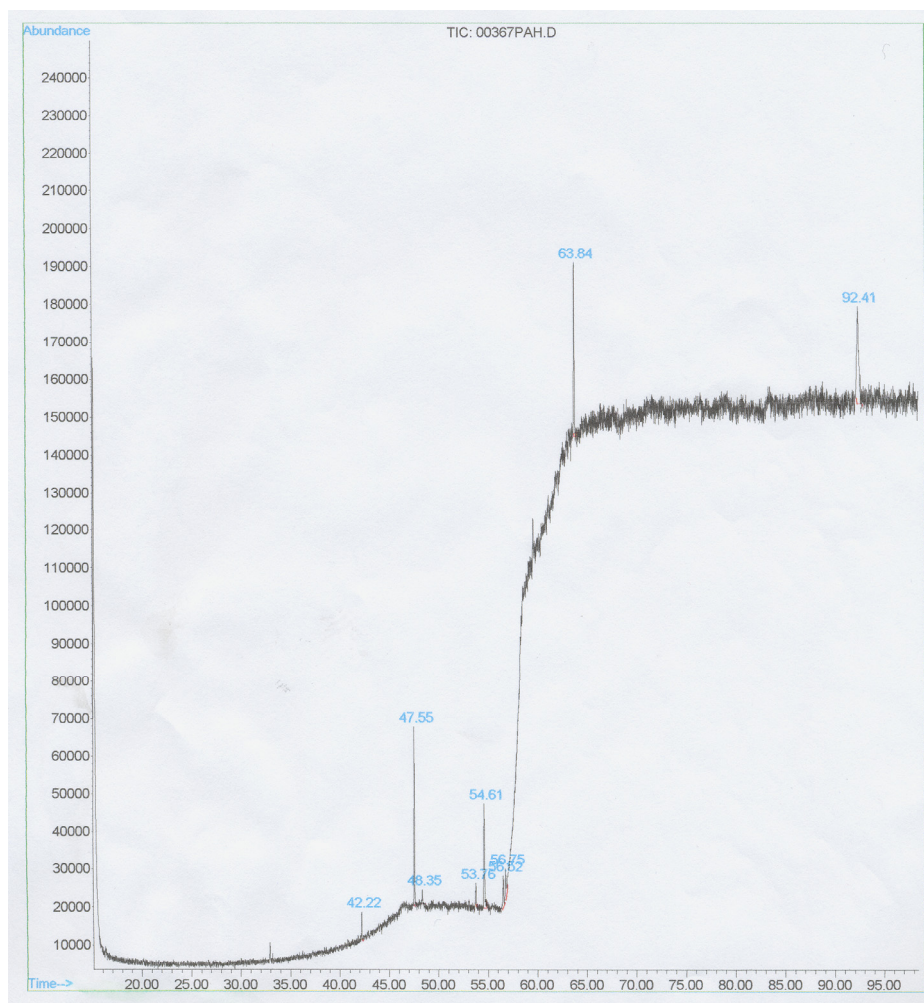


Figure VI.4. Chromatogramme des substances dans le perméat (PES – 0,2 µm)

Tableau VI.5. Substances retenues par la membrane

Substance	Formule	Poids Moléculaire
Méthyl carpinate méthyl dodécanate	$C_{11}H_{22}O_2$	186
Ester méthylique acide hexanoïque	$C_{17}H_{34}O_2$	270
Méthyl ester acide 9,12 octadécadiénoïque	$C_{19}H_{34}O_2$	294
Ester méthylique acide octadécanoïque	$C_{19}H_{38}O_2$	298
2,4 Proctylphenol	$C_{22}H_{38}O$	318
2,2'-méthylénbis [6-(1,1-diméthyl)]-4-méthyl-phenol		

Ceci confirme donc l'adsorption de composés organiques sur la membrane. L'absence d'AGV dans les résultats de ces analyses peut être due au type de colonne chromatographique utilisé, qui retient surtout des grandes molécules. Un autre aspect très important est que l'hexane a des bonnes performances comme solvant de substances polaires. Ce type d'analyse ne permet donc pas d'atteindre les substances de faible poids moléculaire et les composés non polaires, même s'ils sont retenus aussi par la membrane.

Même si ces résultats sont exclusivement qualitatifs, il est possible de voir comme la membrane est capable de retenir absolument quelques unes de ces substances, mais d'autres sont retenues partiellement. Ce phénomène peut être lié à l'affinité plus importante de quelques substances pour la membrane. Il faut envisager plus d'étude sur ce phénomène pour comprendre la raison de cette rétention spécifique de substances organiques.

La complexité des substances retenues, alors que l'eau d'alimentation ne contient pas de substances très complexes, doit être liée aux produits microbiens solubles (PMS). Plusieurs auteurs ont trouvé que la plupart des PSM sont produits par le procédé biologique et que dans ces PMS il y a une quantité très importante de molécules de grand poids moléculaire (Kuo et al, 1996; Kuo et Parkin, 1996; Rittmann et McCarty, 2001).

Aquino et Stuckey (2001) en utilisant différentes techniques séparatives pour les PMS (exclusion de taille par ultrafiltration, exclusion de taille par chromatographie, MALDI + MS, extraction liquide liquide + GC/MS) avec des échantillons issus de trois différents types de bioréacteurs anaérobies (ABR, BAM et complètement mélangé) ont proposé les conclusions suivantes :

- la production la plus élevée de PSM est obtenue pour des réacteurs avec de grands temps de séjour de la biomasse. Le BAM présente la configuration la plus performante pour garantir cet objectif de rétention de la boue
- la distribution des poids moléculaire des PMS est du type bimodal, pour les trois réacteurs. Dans le cas spécifique du BAM la plupart des PMS ont une taille inférieure à 1 kDa, liée aux AGV. Cependant un autre grand groupe de PMS ont une taille de molécules supérieure à 300 kDa, ce qui est caractéristique des systèmes avec un temps de séjour de biomasse très élevé, dans lesquels le phénomène de lyse cellulaire est beaucoup plus important
- les résultats les plus intéressants trouvés par les auteurs ont été obtenus à partir du procédé d'extraction par solvants, comme l'hexane. Des composés de type alcanes ($C_{14}H_{30}$, $C_{16}H_{34}$), alcènes ($C_{14}H_{28}$, $C_{20}H_{40}$, $C_{22}H_{44}$, $C_{24}H_{48}$) et d'autres comme par exemple des aromatiques ont été identifiés dans le BAM anaérobie

Ces résultats sont tout à fait très similaires aux résultats trouvés dans ce travail, en ce qui concerne la nature et les caractéristiques de PMS produits par la digestion anaérobie. Ces PMS sont responsables d'une partie très importante du colmatage

irréversible de la membrane par adsorption. Ce qui a aussi été observé par Wisniewski et Grasmick (1998), dans un bioréacteur à boue activée couplé à une membrane à boucle externe.

D'un autre côté, pour évaluer l'importance des substances minérales dans le colmatage irréversible, un nettoyage chimique de la membrane a été réalisé au jour 182. Une solution d'acide oxalique + hypochlorite de sodium, a été utilisée. Cette procédure avait été choisie, car selon Choo et al (2000) en procédés anaérobies un nettoyage par substances acides permet d'éliminer la plupart de composés précipités par un effet de resolubilisation des sels formés. Cependant, après ce nettoyage la valeur de la perméabilité a peu remonté par rapport au niveau de nettoyage obtenu avec le seul lavage à l'eau propre. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat:

- le colmatage par substances précipitées sur la membrane est négligeable, car les effets des nettoyages à l'eau propre et chimique sont similaires
- le protocole de nettoyage en utilisant l'acide oxalique plus une solution de chlore n'est pas très efficace pour l'élimination de colmatage inorganique sur la membrane utilisée dans le procédé BAnMI

Selon d'autres auteurs (Choo et Lee, 1996b) le niveau de colmatage par des substances précipitées sur les membranes utilisées en procédés anaérobies est très faible, même si la quantité de substances précipités dans le réacteur est important, ce qui nous permet de considérer plutôt notre première hypothèse et de suggérer que la plupart du colmatage irréversible a une nature organique, et est due à l'adsorption de ces composés.

VI.1.1.2. Colmatage réversible

Les trois principaux mécanismes de colmatage d'une membrane sous conditions anaérobies sont l'adsorption, la formation de gâteau et la formation de précipités (Choo et Lee, 1996b). Compte-tenu du protocole de nettoyage de la membrane utilisé, il est très possible que le colmatage réversible mesuré pendant ce travail corresponde exclusivement au dépôt de particules (gâteau), car ce type de colmatage paraît être le seul à effectivement diminuer avec le lavage à l'eau propre du module membranaire.

Pour chaque protocole de nettoyage de la membrane, une résistance réversible a été calculée. Les résistances réversibles sont présentées dans le Tableau VI.6. Cette

résistance a été calculée par différence entre la résistance totale à la filtration juste avant et juste après application du protocole de nettoyage de la membrane (Figure VI.2).

Tableau VI.6. Résistances réversibles

Jour		101	107	123	155	182	201
Durée cycle	(j)		5	15	31	26	19
Résistance	(m^{-1})	$1,46 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{12}$	$1,75 \times 10^{12}$	$3,49 \times 10^{12}$	$2,92 \times 10^{12}$

Ces résistances sont plus faibles que les valeurs trouvées dans d'autres travaux de recherche avec des bioréacteurs anaérobies (Choo et al, [2000] ont observé des valeurs de résistance réversible proches de $8,0 \times 10^{12} m^{-1}$). Il est à noter que dans ces autres travaux la température opératoire utilisée était différente ($55^{\circ}C$) et la configuration du système était un système en boucle externe.

Les diminutions du flux, entre le début de la filtration et la fin, juste avant le nettoyage de la membrane (Figure VI.5), traduisant le colmatage global de la membrane entre deux nettoyages, peuvent être corrélées au temps entre nettoyages (Figure VI.6). Cette figure peut être utilisée pour faire une prédiction de la période de nettoyage optimale pour atteindre un niveau maximal admissible de chute de flux pour des conditions similaires à celles employées dans ce travail.

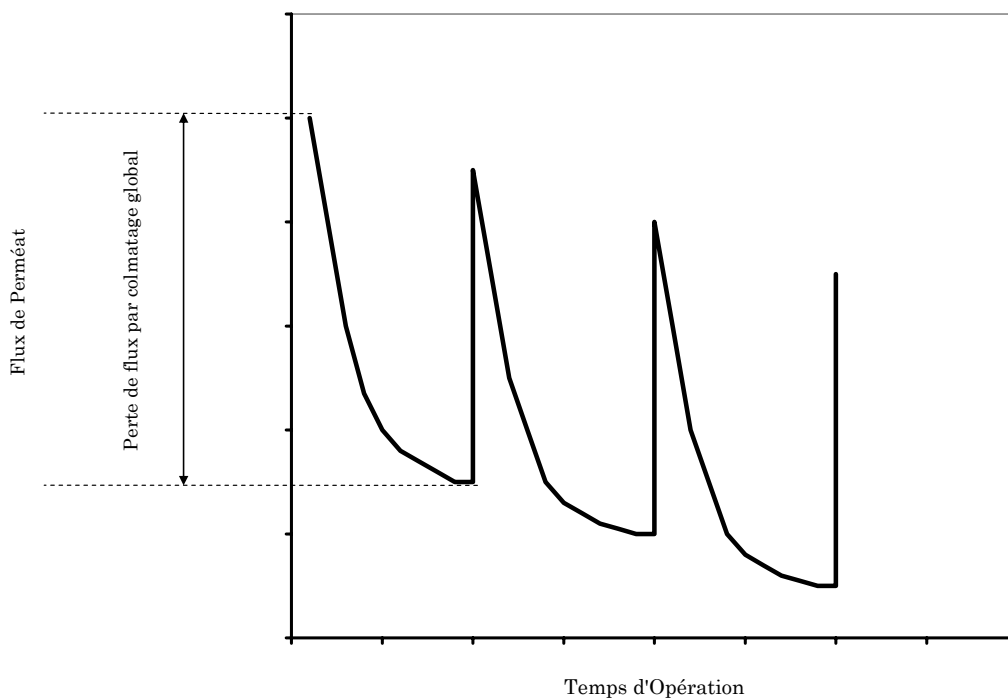


Figure VI.5. Détermination du colmatage global de la membrane

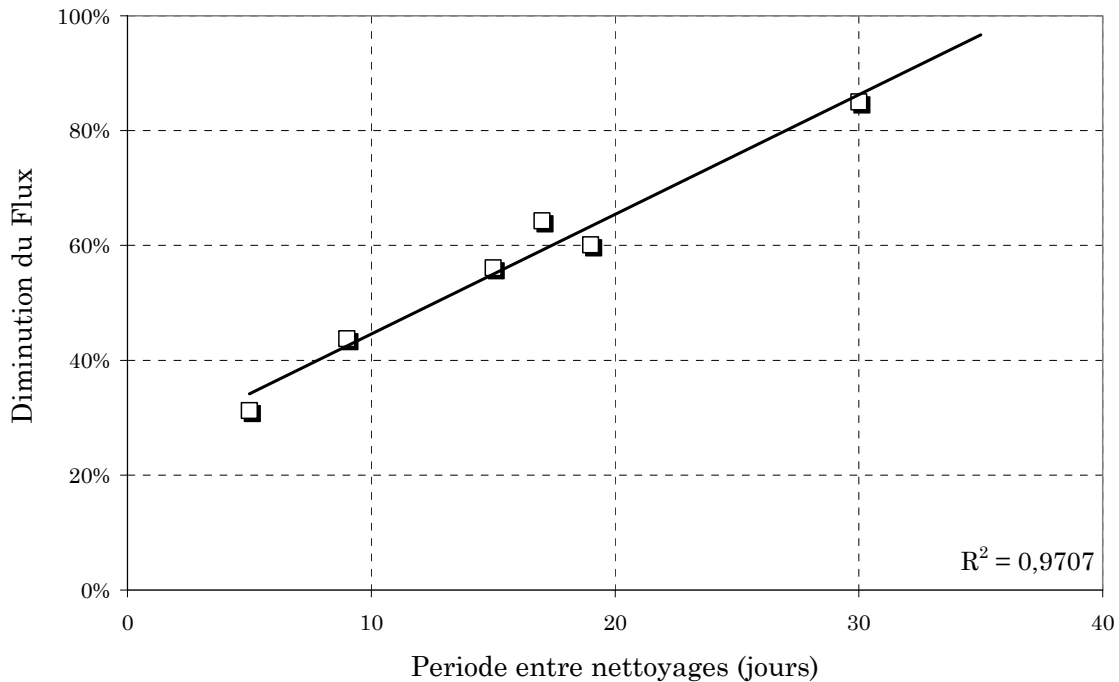


Figure VI.6. Pourcentage de diminution du flux instantané comme une fonction de la période entre nettoyages

A partir des informations précédentes (Tableau VI.5) une vitesse de colmatage globale a été calculée pour différents temps de filtration (Figure VI.7). On observe une diminution de cette vitesse de colmatage en fonction du temps de fonctionnement du réacteur. Au début des mesures réalisés, cette vitesse était de 3,6 l/m².h/j au jour 107 pour finalement avoir une valeur de 1,4 l/m².h/j le jour 234. Rappelons que, au cours du temps, la concentration de particules dans le BAnMI a été presque constante, de même que la taille moyenne des particules et la quantité d'eau filtrée. Par contre, au cours du temps, le colmatage irréversible augmente. La résistance hydraulique au transfert au travers de la membrane augmente au cours du temps avec l'adsorption, ce qui peut ralentir le transfert au travers la membrane pour une même pression et donc ralentir le colmatage de type particulaire et donc le colmatage global.

VI.1.2. Effet du bullage naturel du biogaz sur le colmatage

La particularité la plus importante du traitement anaérobie des eaux résiduaires est la production du biogaz. Si dans un procédé anaérobie il n'existe pas production de biogaz, le procédé présente très faibles valeurs d'abattement de DCO. Cette production de biogaz (CH₄ - CO₂) est réalisée exclusivement par des organismes méthanogènes.

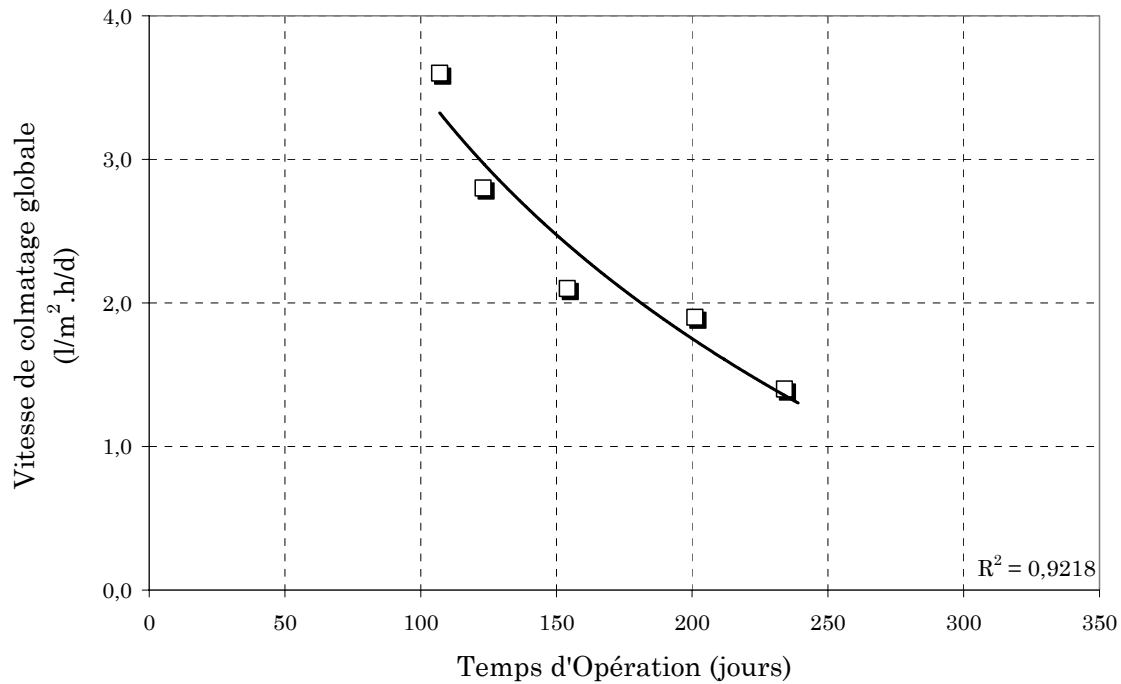


Figure VI.7. Vitesse de colmatage globale

Pour éviter ou limiter le colmatage des membranes en systèmes BAM aérobies on utilise une aération de type « grosses bulles ». La fonction de ces bulles d'air n'est pas de garantir de bonnes concentrations d'oxygène dissous dans l'eau pour amener l'oxygène nécessaire aux bactéries. Ces bulles d'air jouent un rôle très important pour contrôler le colmatage des membranes immergées en réacteurs biologiques aérobies pour le traitement des eaux.

Si les grosses bulles d'air modifient l'hydrodynamique dans les bioréacteurs et par conséquent le colmatage des membranes, on peut envisager d'utiliser pour le même effet les bulles de biogaz produites, pour le cas des procédés anaérobies. Cet objectif d'utiliser les bulles de biogaz générées par la méthanogénèse pour créer de la turbulence dans le pilote et un mouvement des fibres immergées pour prévenir le colmatage de la membrane avait été considéré au début de ce travail de recherche.

Cependant les résultats ont montré que si on utilise seulement la production naturelle de biogaz comme procédé de contrôle du colmatage, le flux de perméat diminue fortement en fonction du temps (Figure VI.1) et donc le colmatage par dépôt de particules augmente. Ceci montre que dans nos conditions expérimentales la turbulence et tous les autres effets possibles créés par les bulles de biogaz ne sont pas suffisants pour limiter le

colmatage réversible de la membrane immergée dans le BAnMI. Malgré la production de biogaz, les vitesses de colmatage réversible varient entre 1,4 et 3,6 l/m².h/j.

Ce résultat peut être expliqué à partir de la vitesse des bulles de biogaz dans le pilote. Typiquement un procédé anaérobie peut produire entre 0,25 et 0,35 m³ de biogaz par kilogramme de DCO éliminée. Pour une charge massique éliminée de 20 kg DCO/m³.j³ la production théorique de biogaz est de 7,0 m³_{biogaz}/m³_{réacteur}.j. En fonction de la géométrie du bioréacteur, la vitesse superficielle du biogaz produit peut varier entre 0,00003 et 0,0001 m/s.

Des auteurs comme Liu et al (1999) et Cui et al (2003) ont trouvé que des valeurs minimales de vitesse de bullage entre 0,2 et 0,3 m/s sont nécessaires pour avoir un contrôle efficace du colmatage de membranes immergées. A partir de cette information et des résultats obtenus dans le pilote BAnMI il est possible de conclure que le bullage naturel du biogaz produit dans le procédé anaérobie de traitements des eaux n'est pas une méthode de contrôle du colmatage très efficace pour des membranes immergées dans nos conditions opératoires.

Clairement cette vitesse dépend de la configuration géométrique du bioréacteur: un système dans lequel l'espace autour de faisceau plus restreint peut augmenter la vitesse superficielle pour une même quantité de biogaz produit. D'une manière similaire une plus forte charge organique et une plus haute température, peuvent garantir plus fortes productions de biogaz.

VI.1.3. Effet du lavage de la membrane sur le colmatage

La plus grande partie du colmatage réversible a été effectivement éliminée par le nettoyage à l'eau. Des taux de récupération entre 83 et 100 % ont été obtenus même si la vitesse de formation de ce type de colmatage a pu atteindre des valeurs importantes. Ce taux de récupération est défini comme la différence du flux de perméat réussi après un nettoyage, pour deux protocoles de nettoyages consécutifs (Figure VI.8). La figure VI.9 présente le niveau de récupération relative du flux par les protocoles de nettoyage à l'eau.

³ Cette charge massique peut être considérée comme très important pour des procédés anaérobies a une grande échelle

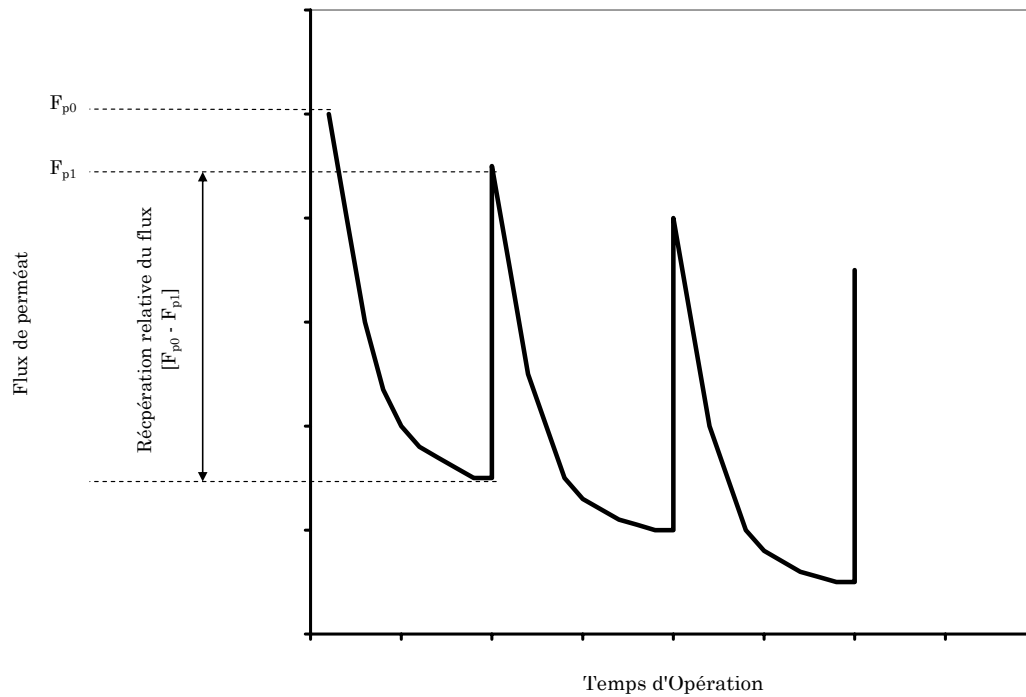


Figure VI.8. Définition de la récupération relative du flux

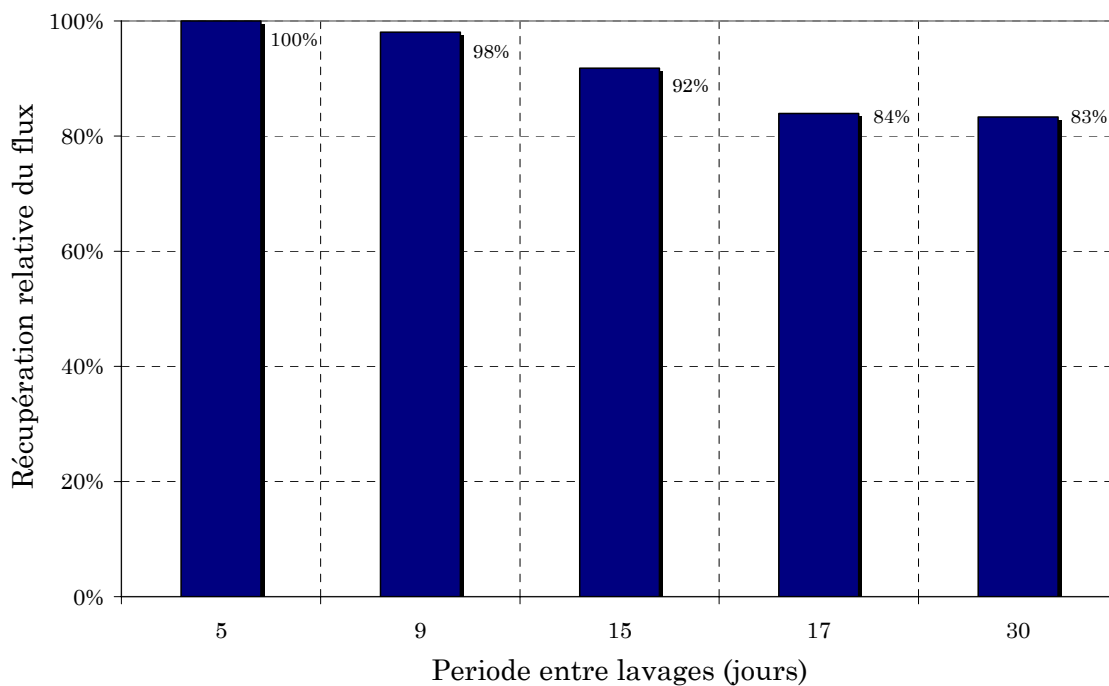


Figure VI.9. Récupération relative du flux par lavage à l'eau de la membrane

Avec des périodes de temps entre nettoyages plus grands, le niveau de récupération du flux de perméat pour des conditions de nettoyage similaires est plus faible. Ce colmatage réversible est formé essentiellement par la biomasse, car l'eau synthétique alimentée n'a jamais contenu de particules inorganiques et le niveau de précipitation de substances inorganiques est faible (voir paragraphe IV.4). Quand la période entre l'élimination de

ces dépôts biologiques est plus longue, les agglomérats bactériens ont un plus long temps de contact avec la membrane, ce qui peut conduire à attachements plus forts de ces biofilms sur la surface membranaire et à une augmentation du colmatage par adsorption comme conséquence d'une production plus forte de SMP et d'exopolymères, au voisinage de la membrane.

VI.2. EFFET DES COMPOSÉS ORGANIQUES SUR LE COLMATAGE DE LA MEMBRANE

Une fois mesurées les résistances spécifiques du colmatage réversible et irréversible, nous allons nous intéresser plus particulièrement au rôle des composés organiques dans le colmatage.

Dans les procédés anaérobies, en raison de l'écologie microbienne très complexe, la charge massique joue un rôle très important dans la maintenance des conditions opératoires stables, car comme cela a été démontré dans le chapitre précédent des variations subites de la charge massique sur le bioréacteur, peuvent conduire à des modifications importantes de la concentration en AGV, du pH et de l'élimination de matière organique.

De même si les composés organiques sont les responsables majeurs du colmatage irréversible de la membrane, et si la charge massique est directement responsable de la concentration de ces types de composés dans le bioréacteur anaérobie, il devrait être possible d'établir des rapports entre la charge massique, et ses variations et le colmatage de la membrane.

A partir de cette idée, nous avons décidé d'étudier l'effet de la charge massique appliquée sur le BAnMI (en continu sur le long terme ou par des augmentations soudaines) sur l'aptitude au colmatage de la membrane caractérisée par la méthode du flux critique et du flux limite réalisée in situ. Cette méthode est ici utilisée comme un outil pour caractériser les interactions entre le milieu biologique et la membrane. Utilisée à différents instants dans le procédé, elle permet de mettre en évidence des évolutions dans ces interactions et dans les phénomènes de colmatage.

VI.2.1. Effet de la charge organique appliquée

VI.2.1.1. Charge organique sur du long terme

Pour mieux comprendre le colmatage de la membrane en réponse à la charge organique appliquée sur le pilote BAnMI, la charge massique alimentée au BAnMI a été fixée dans une valeur de $1,1 \pm 0,2$ kg DCO/m³.j pendant plus de 70 jours, et des analyses de flux critique et flux limite ont été mises en place pour caractériser l'aptitude au colmatage de la membrane par ce milieu biologique. Pendant tout ce temps-là aucun protocole de nettoyage de la membrane n'a été réalisé et toutes les conditions opératoires ont été maintenues constantes.

Excepté pour six ou sept jours pendant lesquels le fonctionnement du procédé a conduit à une forte production d'AGV nous pouvons considérer que le procédé anaérobie a fonctionné sous conditions de stabilité pendant tout le temps d'observation.

La figure VI.10 présente les courbes d'analyse du flux critique et flux limite (courbes flux de perméat vs pression transmembranaire) mesurées périodiquement à charge massique constante. Cette figure met en évidence une chute sévère du flux limite de plus de 70% (depuis presque 15 l/m².h jusqu'à près de 5 l/m².h) en 70 jours d'opération en continu. Cette chute est relativement forte, mais il faut se rappeler que pendant tout ce temps aucun procédé de nettoyage de la membrane n'a eu lieu.

Une évolution des valeurs de flux critique est observée sur cette figure, compris entre 4,5 (jour 214) et 0,5 l/m².h (jour 283). A partir de cette information on peut affirmer:

- le phénomène de colmatage de la membrane est très important, car les flux critiques sont faibles
- en fonction du temps, le colmatage global de la membrane est de plus en plus important

La figure VI.11 présente les valeurs de flux limites en fonction de temps de fonctionnement. Les valeurs des concentrations en AGV sont représentées sur la même figure. La vitesse moyenne de perte de flux limite est d'environ 0,16 l/m².h/j.

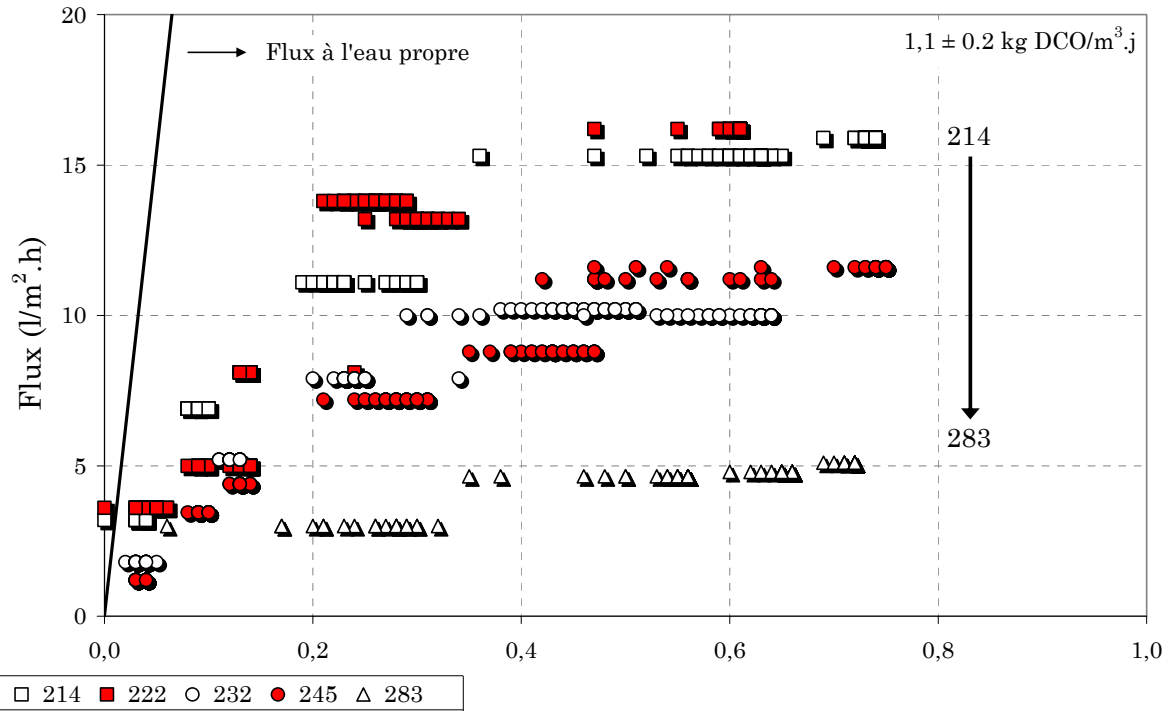


Figure VI.10. Comportement des courbes flux de perméat vs pression transmembranaire en fonction du temps de fonctionnement

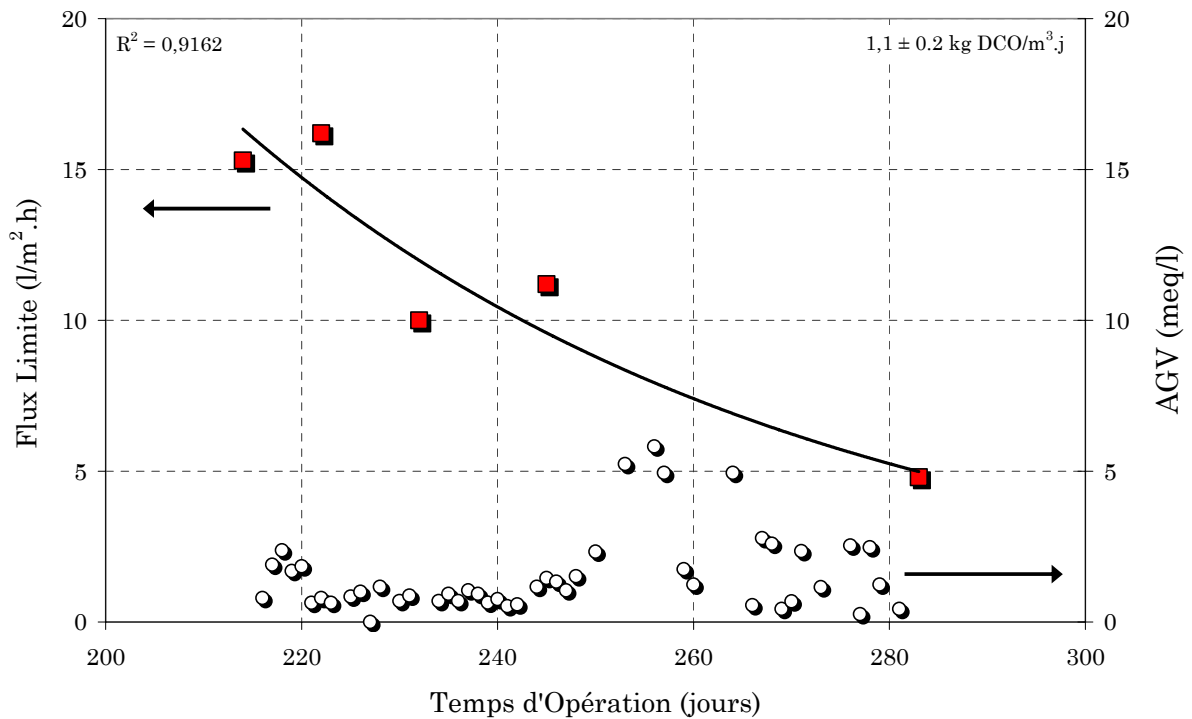


Figure VI.11. Vitesse de chute du flux limite

Cette vitesse moyenne de perte du flux limite n'a pas été perturbée par des variations subites des différents paramètres, comme par exemple la concentration des AGV dans le réacteur, même si pendant six jours la concentration en AGV a augmenté. Ces AGV sont,

peut-être, les meilleurs indicateurs de comportement des différentes substances organiques développées pendant la digestion anaérobie, car ils sont les intermédiaires entre l'hydrolyse et la fermentation de polymères organiques et le biogaz produit. Une très forte concentration en AGV dans le bioréacteur peut être associée aussi à des fortes concentrations d'autres types de substances organiques, comme est observé par Aquino et Stuckey (2004).

VI.2.1.2. Variations brusques de la charge organique

L'analyse précédente a permis d'évaluer le colmatage de la membrane lors de la filtration d'une eau traitée avec une concentration presque constante des substances organiques dissoutes. Cependant ce type de colmatage n'est pas le seul à se produire dans les conditions réelles de fonctionnement, car il est bien connu que tous les procédés anaérobies connaissent des variations brusques de concentration de substances organiques en réponse à des variations de la charge organique appliquée, par augmentation du débit ou même de la concentration en DCO de l'eau à traiter.

Après avoir maintenu le réacteur en conditions de stabilité et avoir nettoyé la membrane, une augmentation subite de la charge organique alimentée (même débit, plus forte concentration de DCO) au bioréacteur a été réalisée, avec le seul objectif d'observer le comportement du colmatage de la membrane dans ces conditions. La charge organique a été portée de 1,1 à 3,0 kg DCO/m³/j, soit presque triplée. Comme dans l'essai antérieur, les flux critiques et limites ont été mesurés, mais avec une période plus courte. Les résultats sont présentés figure VI.12.

Après l'augmentation de charge, on observe à nouveau une chute très importante du flux limite et du flux critique au cours du temps, à partir du moment où la charge massique a été presque triplée, mais avec une baisse beaucoup plus rapide à plus forte charge (cf Figure V.13). Est associée à cette perturbation de charge une chute de l'élimination de la DCO, liée à une diminution de la méthanisation de la matière organique. Plus de substances organiques sont donc en contact avec la membrane.

A partir de ces conditions et en connaissant la dépendance de comportement de la concentration en MES face aux variations de la charge organique, soit de la concentration en AGV (voir chapitre IV), il est possible de suggérer que cette chute du flux limite est liée aux substances organiques dissoutes dans la liqueur mixte du BAnMI, mais aussi à la concentration de particules autour de la membrane.

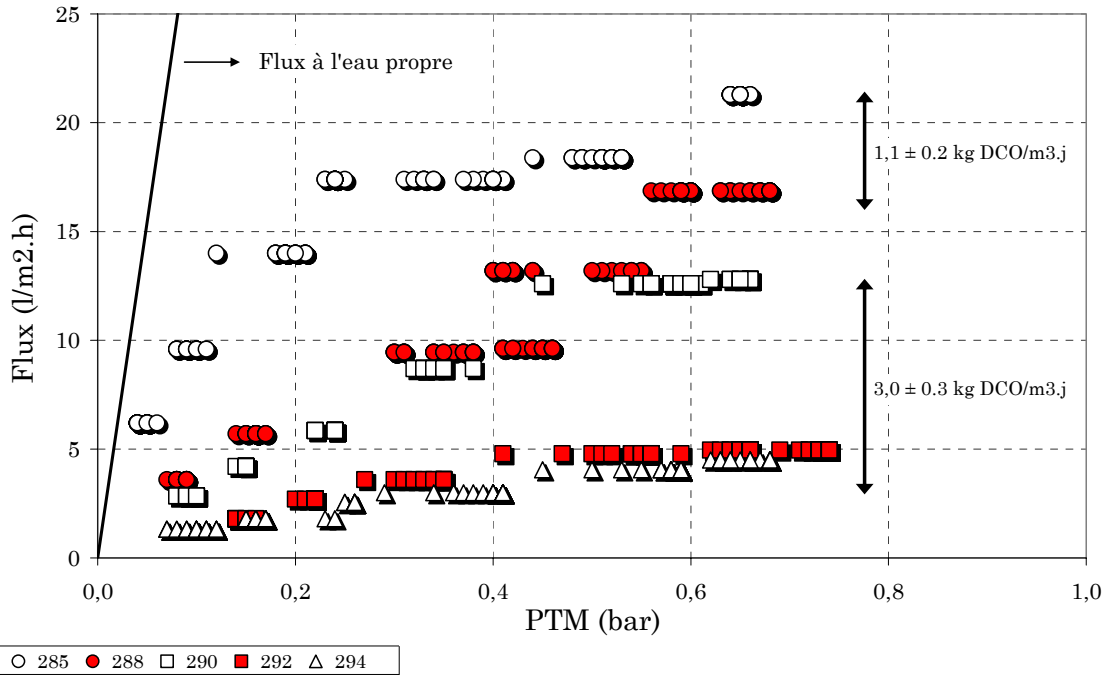


Figure VI.12. Evolution du flux critique et du flux limite en fonction de la charge organique appliquée – I

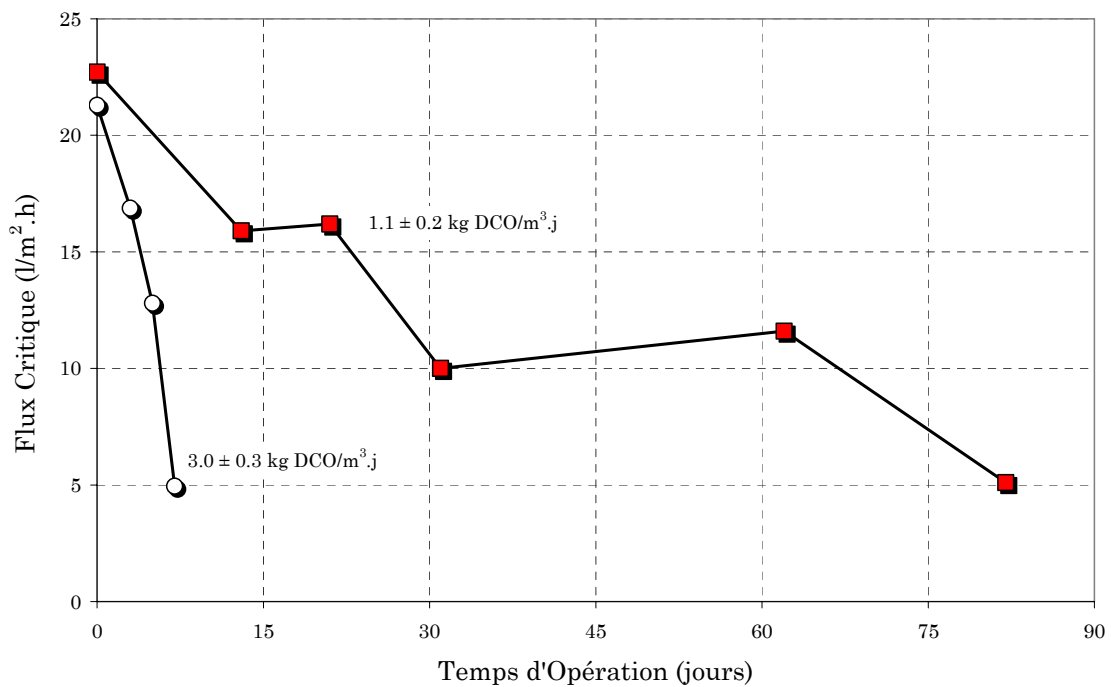


Figure VI.13. Evolution du flux critique et du flux limite en fonction de la charge organique appliquée – II

Sur la figure VI.13 il est possible d'observer l'effet d'une augmentation brutale de la charge organique appliquée sur le BAnMI, qui produit immédiatement un colmatage très fort de la membrane immergée, ce qui peut être attribué à l'adsorption des substances organiques sur la surface membranaire (la diminution du flux critique a été de 5,0 à 0,2 l/m².h). On peut émettre l'hypothèse que si la membrane restait immergée suffisamment longtemps, pour que l'activité méthanogène se rétablisse, ce colmatage par adsorption

pourrait diminuer car les différentes bactéries du procédé anaérobie dans leur protocole métabolique pourraient hydrolyser ces substances pour finalement les transformer en biogaz.

Ce type de résultat sur l'augmentation de la résistance de filtration en fonction de la charge organique appliquée a été observé par Cho et Fane (2002b), qui ont trouvé non seulement une augmentation de colmatage en fonction de la charge massique mais aussi de la charge hydraulique, pour un module externe couplé à un bioréacteur anaérobie.

VI.2.2. Effet de la taille de particule

Finalement afin de compléter l'analyse du colmatage réversible, quelques mesures de la taille des particules autour de la membrane ont été réalisées à partir de l'échantillonnage de la liqueur mixte du pilote.

Les résultats de ces prélèvements (figure VI.17) ne permettent pas d'établir un rapport direct entre la taille des grandes particules (P2) constitutives de MES et le flux critique mesuré.

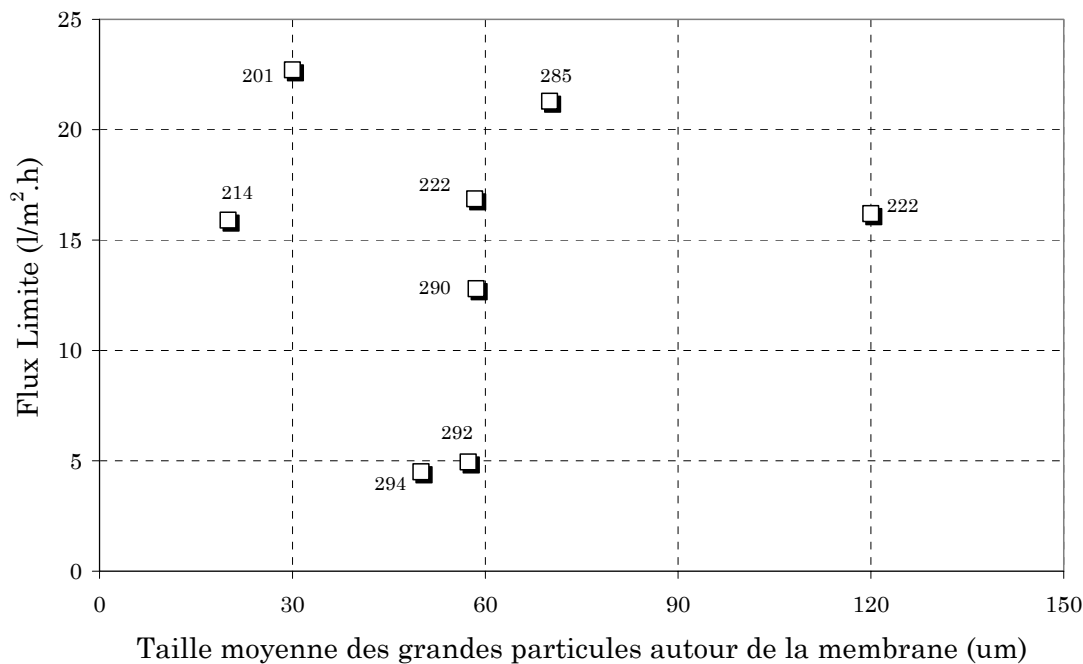


Figure VI.17. Rapport entre taille des grandes particules et le flux limite

Cette observation renforce l'hypothèse de la forte liaison entre le colmatage de la membrane et la production de substances organiques pendant le procédé anaérobie, plutôt que la formation d'un gâteau particulière sur la surface membranaire.

D'un autre côté ceci signifie que la structure et la résistance du dépôt ne dépend pas que des propriétés des particules, pour une gamme de diamètre de particule entre 200 et 300 μm . Les substances organiques produites pendant le procédé anaérobie jouent un rôle discriminant dans la structure du dépôt et donc dans sa résistance.

VI.2.3. Effet de la performance du procédé méthanogène

Si des grands responsables du colmatage de la membrane immergée dans le BAnMI sont les substances organiques dissoutes, l'activité méthanogène de la biomasse présente dans le bioréacteur est donc le paramètre le plus important pour le contrôle du colmatage des membranes immergées en réacteurs anaérobies.

Comme il a été présenté dans la première partie de ce document, dans les procédés anaérobies seuls les organismes méthanogènes sont capables de changer effectivement de phase la matière organique dissoute dans l'eau résiduaire. Cette matière organique est responsable de la mauvaise qualité de l'eau, mais aussi en partie du colmatage de la membrane. Alors, on peut considérer que si une très forte activité méthanogène peut maintenir une bonne performance d'élimination de la DCO, elle pourrait ainsi permettre un plus faible colmatage sur la membrane immergée. Par contre, une faible activité méthanogène pourrait conduire à une vitesse de colmatage plus élevée. Cette hypothèse va être discutée dans la suite de ce chapitre.

La figure VI.14 présente les résultats des mesures simultanées dans le perméat de la concentration en AGV, du flux limite et de l'élimination de la DCO pendant un essai réalisé sur le pilote. En même temps, les concentrations en MES et MVS au voisinage de la membrane ont été mesurées (prélèvements en zone 1), ainsi que la taille des particules constitutives de ces matières en suspension.

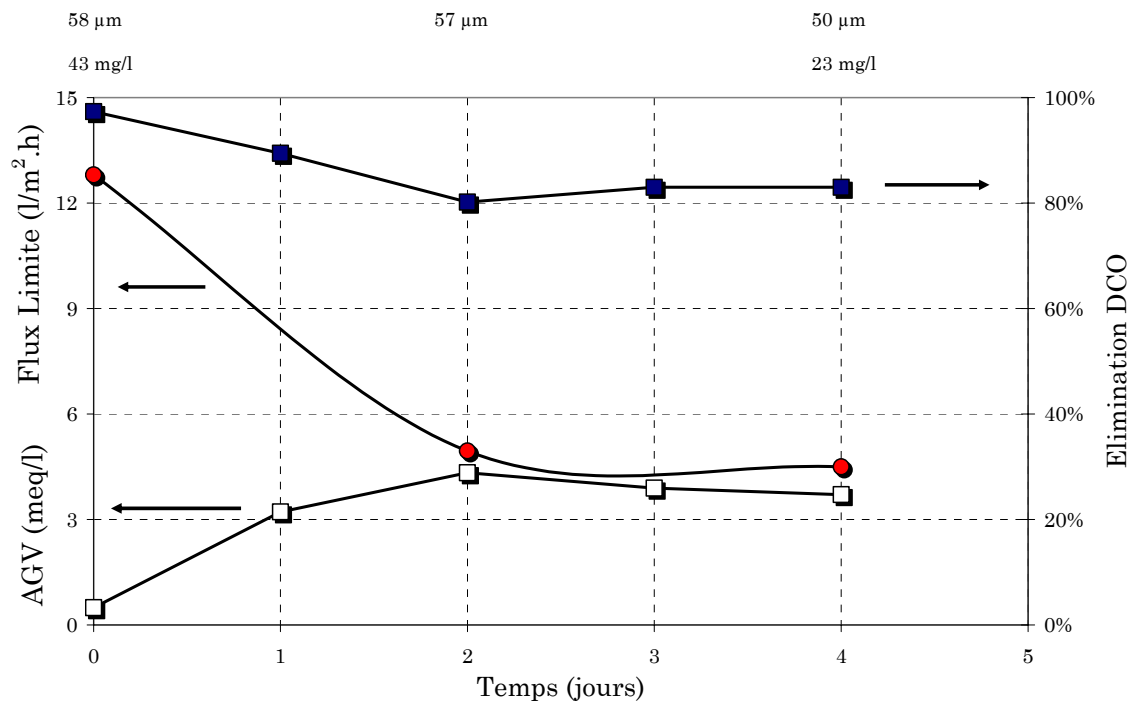


Figure VI.14. Rapport entre le flux limite et l'élimination de la DCO

Comme l'est possible de le voir dans la partie supérieure de cette figure, la taille moyenne des particules constitutives des matières en suspension est restée presque constante (entre 50 et 57 μm), même si la concentration en MES a légèrement variée. La distribution de taille des particules pendant cet essai a été du type unimodal.

Par rapport à la concentration de MES autour de la membrane il faut indiquer que cette mesure a été réalisée chaque 24 heures. Les fortes variations de la concentration en MES observées par Borja et Banks (1995), après des variations de la charge organique appliquée sur un pilote anaérobie, ont duré moins de 15 heures, temps depuis lequel la concentration en MES a descendue près des valeurs initiales. Alors, il est possible qu'en conséquence du prélèvement et de la mesure des MES pendant notre essai, ce type de variations n'a pas été observé.

Alors, s'il est difficile pour cet essai de dissocier le colmatage par adsorption du colmatage par formation de gâteau, on constate un lien entre la chute du flux limite et la diminution graduelle de l'élimination de la DCO ou l'augmentation de la concentration en AGV ou en autres termes, il existe un rapport direct entre l'augmentation du colmatage de la membrane et la diminution de l'activité méthanogène de la biomasse. Le flux limite est plus faible et donc le colmatage plus important quand la concentration en

AGV est plus forte, c'est à dire quand le procédé biologique est limité par la réaction de méthanogénèse.

Ce rapport entre l'activité méthanogène de la biomasse du BAnMI et le colmatage de la membrane a été vérifié autrement. Pendant les 280 jours d'opération en continu du pilote BAnMI, la concentration en AGV dans le perméat a été mesurée tous les jours, ainsi que la perméabilité instantanée de la membrane⁴. A partir de ces mesures il est possible de constater une tendance entre la concentration des AGV dans le pilote BAnMI et la perméabilité de la membrane immergée (Figure VI.15), malgré la dispersion importante des points.

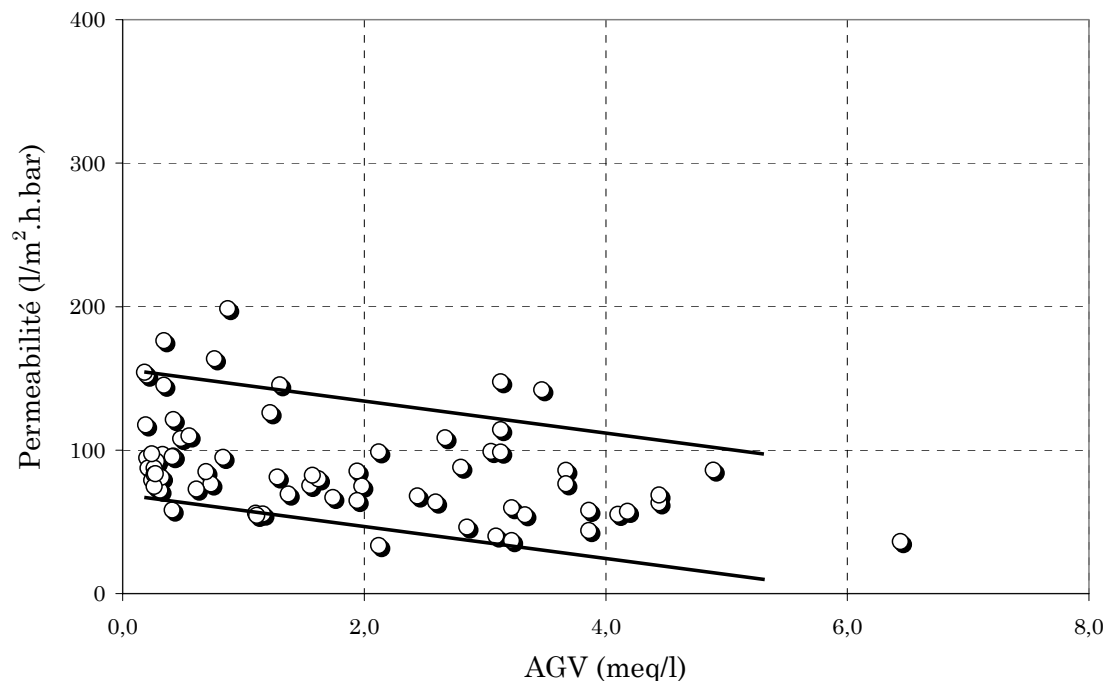


Figure VI.15. Effet des AGV sur la perméabilité instantanée de la membrane

Cette tendance permet de confirmer l'importance de l'activité méthanogène (responsable de l'élimination des AGV) de la biomasse anaérobie sur le colmatage de la membrane.

Finalement, au cours de tout le temps d'opération en continu du pilote BAnMI, nous avons décidé de représenter la figure VI.1 en terme de résistance à la filtration, associée à la performance du système pour l'élimination de matière organique.

⁴ Cette perméabilité a été calculée comme le rapport entre le flux mesuré tous les jours et la pression de succion correspondante

Les valeurs de la résistance irréversible ont varié de $2,4 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ jusqu'à $1,6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Dans la première partie de ce chapitre une vitesse de colmatage irréversible a été calculée à partir de la portion non récupérée du flux après l'application des protocoles de nettoyage à l'eau propre. Cette valeur est de $0,09 \text{ l/m}^2.\text{h/j}$. D'une façon similaire à partir de l'analyse de l'information de la résistance totale à la filtration, dans la figure VI.16, on peut définir de manière équivalente une augmentation de résistance de colmatage irréversible en fonction du temps de fonctionnement.

Cette vitesse d'augmentation de la résistance irréversible sur la membrane a été calculée comme la pente de la ligne qui représente les résistances les plus basses après l'application d'un lavage de la membrane. Cette valeur est de $1,5$, très près de la valeur de $1,8 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}/\text{j}$ trouvée dans la section VI.1.

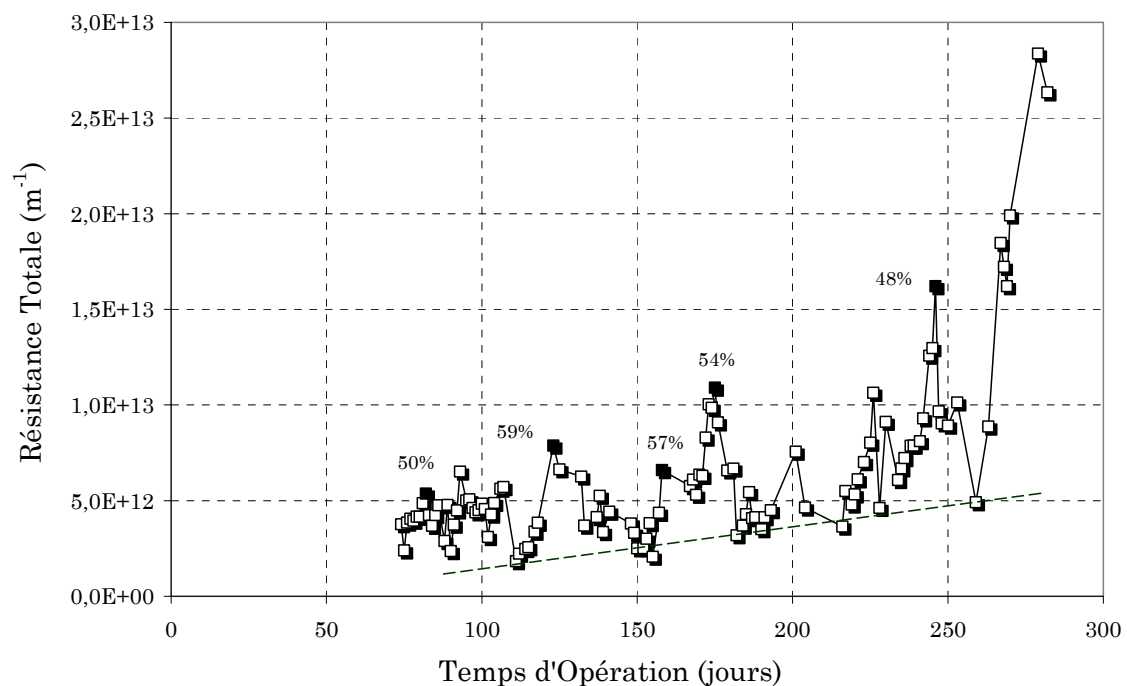


Figure VI.16. Effet de la performance méthanogène sur la résistance totale à la filtration

Sur cette figure nous avons indiqué les valeurs d'élimination de la DCO mesurées pendant les jours correspondants (pourcentages). On remarque que les quelques augmentations subites de la résistance totale observées sont pour la plupart associées à de faibles efficacités d'élimination de DCO et donc à des problèmes liés à l'activité méthanogène de la biomasse anaérobie.

Si il n'est pas possible d'assurer que ces augmentations brutales de la résistance totale à la filtration sont causées strictement par des phénomènes de colmatage par adsorption,

il est clair qu'il existe un rapport direct entre l'activité biologique de la biomasse et le colmatage de la membrane.

Pereira et al (2003) ont montré que les épisodes de variation brusque de la charge massique produisent une accumulation de acides volatiles de longue chaîne (LCFA en anglais), et comme ces substances inhibent l'activité biologique de acétogènes et méthanogènes. Ces résultats confirment l'hypothèse que qu'il est indispensable avoir une très bonne performance méthanogène pour maintenir un faible colmatage de la membrane.

Par ailleurs ces faibles éliminations de matière organique liés à l'augmentation de la résistance totale du colmatage, on été causées par des brusques variations de la charge massique appliquée, par changement de la concentration en DCO de l'eau synthétique, pas par des variations de la charge hydraulique sur le BAnMI (voir Tableau VI.7).

Tableau VI.7. Variation C_v pendant les mesures de résistances totale à la filtration

Jour	C_v initiale (kg DCO/m ³ .j)	C_v finale (kg DCO/m ³ .j)	Variation C_v (%)
82	1,1	1,6	45,5
123	1,8	2,3	27,8
158	1,7	2,2	29,4
175	0,9	1,5	66,7
201*			
226*			
246	0,9	1,1	22,2

*Les jours 201 et 226, n'est pas eu des variations dans la charge massique appliquée

Comme les changements des conditions autour de la membrane, pendant ces épisodes d'augmentation subite de la résistance totale à la filtration, ont été simultanément une augmentation de la concentration des substances organiques dissoutes dans le surnageant et peut être une plus forte concentration en MES, alors la vraie responsable de l'augmentation brutale de la résistance à la filtration est la chute de l'activité méthanogène de la biomasse, responsable de ces deux phénomènes.

Cependant il faut remarquer que la rétention des substances organiques progressivement sur la surface membranaire, peut conduire aussi à l'inhibition partielle de l'activité méthanogène de la biomasse. Masse (2004) en travaillant sur un BAM aérobie a observé des épisodes d'accumulation progressive de substances organiques

dans le bioréacteur, clairement retenues par la membrane, qui ont disparu progressivement.

VI.2.4. Conclusions

Plusieurs grandes conclusions sont proposées à partir des analyses de résultats de ce chapitre:

- le BAnMI a pu fonctionner 300 jours en continu sans rétrolavages séquentiels et avec seulement cinq lavages à l'eau et un lavage chimique
- la résistance réversible de colmatage a des valeurs relativement faibles (entre $8,3 \times 10^{11}$ et $3,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$), comparativement aux valeurs reportées par d'autres auteurs pour des procédés membranaires anaérobies ou pour des procédés aérobies avec une membrane immergée (Massé, 2004). Cette situation particulière peut être liée à la faible concentration en particules et à la faible proportion de MVS parmi ces matières en suspension dans la zone 1 du réacteur, au voisinage de la membrane (cf chapitre III)
- il existe un lien entre la durée de fonctionnement du pilote sans nettoyage et la chute du flux instantané. Ce lien peut être utilisé pour définir la périodicité des nettoyages en se fixant une chute de flux maximale
- la plupart du colmatage irréversible est liée à l'adsorption de substances organiques, comme les PMS, sur la surface membranaire
- la vitesse de colmatage irréversible est très faible, et associée à une diminution graduelle du flux de $0,09 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h/j}$. Ces vitesses faibles de colmatage peuvent être la conséquence du cycle de filtration particulier utilisé ici (avec de faibles temps de filtration et de longs temps de relaxation). En effet, d'autres auteurs (Hong et al, 2002), ont montré que ce type d'opération non continue sur la membrane peut conduire à des phénomènes de désorption des substances organiques, pendant le temps sans filtration
- le bullage naturel du biogaz produit dans le procédé anaérobie de traitements des eaux, n'est pas efficace pour la diminution de la vitesse de colmatage de la membrane immergée dans nos conditions de température, de charge massique et de conception du réacteur. Cette piste reste à étudier dans d'autres conditions le nettoyage de la membrane en utilisant un simple rinçage à l'eau propre a été efficace pour l'élimination du colmatage réversible, même si cette efficacité diminue en fonction du temps de fonctionnement du réacteur

- la concentration des AGV et l'élimination de la DCO peuvent être utilisés comme indicateurs du potentiel de colmatage de la membrane immergée dans le BAnMI
- dans le procédé BAnMI une haute activité méthanogène de la biomasse anaérobie est nécessaire pour garantir des niveaux élevés d'élimination de matière organique et pour limiter le colmatage de la membrane immergée

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans le cadre de cette thèse, un bioréacteur anaérobie à membranes immergées (BAnMI) a été conçu et réalisé à l'Université des Andes à Bogotá. Ce bioréacteur a fonctionné en continu pendant 300 jours pour le traitement d'un effluent synthétique sous conditions psychrophiles avec des charges organiques entre 0,5 et 3,0 kg DCO /m³.j. Nous avons mis en évidence que ce réacteur comporte trois zones différentes: une zone au point bas comportant l'essentiel des granules et dans laquelle est localisée la majeure partie de l'activité biologique, au dessus une zone comportant des particules plus petites et enfin la zone supérieure du réacteur dans laquelle le faisceau membranaire est disposé. Un des intérêts de ce réacteur est qu'il dissocie l'activité biologique (située dans la partie basse) et la filtration située dans la partie haute dans une zone où la concentration en particules est plus faible et le type de particules différent (plus grande proportion de composés minéraux dans les MES). Par rapport à un bioréacteur à membranes immergées conventionnel (aérobie par exemple), la présence de biomasse sous forme granulaire permet de réduire la concentration en biomasse au voisinage de la membrane et par conséquent le colmatage particulaire.

Ce système BAnMI a permis une élimination de matière organique en moyenne entre 86% et 90% en terme de DCO et entre 85% et 95% en terme de COT. Cette performance est très importante pour des conditions psychrophiles et met en évidence un des intérêts de ce type de systèmes à grande échelle. La membrane immergée en retenant les matières organiques en suspension ou attachées à des matières en suspension a apporté une contribution spécifique à cette performance globale estimée entre 2% et 23%. La membrane a permis d'assurer à tout moment la rétention de la biomasse anaérobie, ce qui est un des plus importants avantages de ce système sur les systèmes classiques et qui peut permettre d'envisager l'utilisation de ce type de procédé pour la réutilisation des eaux en garantissant une absence de bactéries et virus.

Pour les conditions hydrauliques étudiées, l'activité méthanogène de la biomasse granulaire a été maintenue depuis 300 jours de travail avec une valeur moyenne proche de 1,1 kg DCO/kg MVS.j. Ceci permet conclure que le système BAnMI conserve les avantages des BAM anaérobies sans diminution de l'activité biologique. De façon

similaire la structure granulaire et la taille des granules ont évolué en fonction du temps en produisant des granules avec une taille comprise entre 0,4 et 2,0 mm.

L'idée initiale d'utiliser la production naturelle de biogaz comme mode de prévention du colmatage de la membrane, s'est révélée inadaptée pour le réacteur pilote utilisé et dans les conditions opératoires de température et de charge appliquées. En effet dans ces conditions, la vitesse superficielle du biogaz est trop faible pour avoir un effet, comparativement à la recirculation du liquide. Avant de conclure définitivement sur ce concept, il sera à étudier par la suite plus sérieusement dans des conditions plus favorables à la production de biogaz (fortes charges et températures) et avec un réacteur mieux adapté du point de vue hydrodynamique.

En terme de colmatage, nous avons démontré que les AGV peuvent être utilisés avec succès comme indicateurs du potentiel de colmatage de la membrane. Les conditions d'instabilité dans le procédé biologique sont fortement liées au colmatage de la membrane, en raison de la production subite de l'hydrogène et du CO₂, ce qui conduit à une augmentation de la concentration de matières en suspension autour de la membrane. D'une autre part, la production et l'accumulation de substances organiques produits par le métabolisme des microorganismes, comme les PMS, joue un rôle important dans le colmatage de la membrane. Comme il y a un rapport direct entre AGV et production de H₂, CO₂ et PMS, une technique analytique relativement simple la détermination des AGV peut permettre de connaître l'aptitude au colmatage du fluide biologique. Donc, la maintenance des conditions stables et d'une bonne activité méthanogène dans le procédé anaérobie peut garantir de faibles vitesses de colmatage de la membrane. Ceci permet d'envisager pour l'avenir un mode de contrôle du colmatage basé sur la gestion de l'activité biologique. Il reste à préciser, en élargissant le champ d'étude des conditions opératoires, les conditions optimales du procédé qui permettent d'avoir une activité biologique forte et en même temps un faible colmatage de la membrane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **Anderson G.K., Saw C.B. and Fernandes M.I.A.P.** (1986a). Application of porous membranes for biomass retention in biological wastewater treatment processes. *Process Biochem.* **21**, 174-182
- **Anderson G.K., James A., Saw C.B. and Le M.S.** (1986b). Crossflow Microfiltration - a membrane process for biomass retention in anaerobic digestion. *Proc. 4th World Filtration Congress, Ostend, Belgium*, 11.75-11.84
- **Anh Y.H.** (2000). Physicochemical and microbial aspects of anaerobic granular pellets. *J. Environ. Sci. Health. Part A.* **35**(9), 1617-1635
- **Aquino S.F. and Stuckey D.C.** (2001). Characterization of soluble microbial products (SMP) in effluents from anaerobic reactors. *Proc. 9th World Congress Anaerobic Digestion, Antwerpen, Belgium*, 109-116
- **Aquino S.F. and Stuckey D.C.** (2004). Soluble microbial products formation in anaerobic chemostats in the presence of toxic compounds. *Wat. Res.* **38**, 255-266
- **Arros-Alileche S., Gésan-Guiziou G., Daufin G., Lafforgue C., Torrijos M. and Amrane A.** Epuration anaérobie d'une eau résiduaire de l'industrie laitière: apport d'un bioréacteur de méthanisation à membrane. *Proc. PROSETIA 2003. Rennes, France*, 85-95
- **Bailey A.D., Hansford G.S. and Dold P.L.** (1994). The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration. *Wat. Res.* **28**(2), 291-295
- **Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H. and Vavilin V.A.** (2002). Anaerobic Digestion Model No 1. IWA. Task group for mathematical modelling of anaerobic digestion processes. IWA Editions. Cornwall, UK
- **Beaubien A., Bâty M., Jeannot F., Francoeur E. and Manen, J.** (1996). Design and operation of anaerobic membrane bioreactors: development of a filtration testing strategy. *J. Memb. Sci.* **109**, 173-184
- **Borja R. and Banks C.J.** (1995). Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. *Journal of Biotechnology.* **39**, 251-259
- **Brockmann M. and Seyfried C.F.** (1996). Sludge activity and cross-flow filtration -a non-beneficial relationship. *Wat. Sci. Technol.* **34**(9), 205-213
- **Cadi Z., Huyard A., Manem J. and Moletta R.** (1994a). Anaerobic digestion of a synthetic wastewater containing starch by a membrane reactor. *Env. Tech.* **15**, 1029-1039
- **Cadi Z., Moletta R., Beaubien A. and Huyard A.** (1994b). Performance of a membrane-equipped methanogenic reactor in a two-phase anaerobic digestion system. *Proc. Anaerobic Digestion 94, Cape Town, South Africa*, 256-259

- **Cho B.D. and Fane A.G.** (2002a). Fouling phenomena in a MBR – TMP transients and the role of EPS. *Proc. Membranes in drinking and industrial water production*. Mülheim an der Ruhr, Germany, 263-269
- **Cho B.D. and Fane A.G.** (2002b). Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* **209**, 391-403
- **Choate E.T., Houldsworth D. and Butler G.A.** (1983). Membrane enhanced anaerobic digesters. *Proc. 37th Industrial Waste Conf., Purdue University*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 661-665
- **Choo K.H., Kang I.J., Yoon S.H., Park H., Kim J.H., Adiya S. and Lee C.H.** (2000). Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors. *Wat. Sci. Tech.* **41**(10-11), 363-371
- **Choo K.H. and Lee C.H.** (1996a). Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability. *Wat. Sci. Tech.* **34**(9), 173-179
- **Choo K.H. and Lee C.H.** (1996b). Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Wat. Res.* **30**, 1771-1780
- **Choo K.H. and Lee C.H.** (1998). Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Wat. Res.* **32**(11), 3387-3397
- **Cui Z.F., Chang S and Fane A.G.** (2003). The use of gas bubbling to enhance membrane processes. *J. Memb. Sci.* **221**, 1-35
- **Doyle J.D. and Parsons S.A.** (2002). Struvite formation, control and recovery. *Wat. Res.* **36**, 3925-3940
- **Edeline, F.** *L'épuration biologique des eaux. Théorie et technologie des réacteurs*. Cebedoc Ed. Liège, Belgique. 1993
- **Elmaleh S. and Abdelmoumni L.** (1998). Experimental test to evaluate performance of an anaerobic reactor provided with an external membrane unit. *Wat. Sci. Technol.* **38**(8-9), 385-392
- **Eng S.C., Fernandes X.A. and Paskins A.R.** (1986). Biochemical effects of administering shock loads of sucrose to a laboratory-scale anaerobic (UASB) effluent treatment plant. *Wat. Res.* **20**(6), 789-794
- **Fakhru'l-Razi A.** (1994). Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.* **30**(1-2), 321-327
- **Fakhru'l-Razi A. and Noor M.J.M.M.** (1999). Treatment of palm mill effluent (POME) with the membrane anaerobic system (MAS). *Wat. Sci. Technol.* **34**(1-2), 129-136
- **Fang H.H.P. and Liu H.** (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology.* **82**, 87-93

- **Field J.** (1993). Técnicas simples para determinación de parámetros en digestión anaerobia. *Proc. Seminario Internacional de Digestión Anaerobia, Cali, Colombia*, 201-217
- **Fuchs W., Binder H., Mavrias G. and Braun R.** (2003). Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Wat. Res.* **37**(4), 902-908
- **Fukuzaki S., Nishio N. and Nagai S.** (1995). High rate performance and characterization of granular methanogenic sludges in upflow anaerobic sludge blanket reactors fed with various defined substrates. *J. Ferm. Bioeng.* **79**(4), 354-359
- **Ghyoot W.R. and Verstraete W.H.** (1997). Coupling membrane filtration to anaerobic primary sludge digestion. *Envir. Techn.* **18**, 569-580
- **Grethlein H.E.** (1978). Anaerobic digestion and membrane separation of domestic wastewater. *Journal WPCF*, April 1978, 754-763
- **Guwy A.J., Hawkes F.R., Hawkes D.L. and Rozzi A.G.** (1997). Hydrogen production in a high rate fluidized bed anaerobic digester. *Wat. Res.* **31**(6), 1291-1298
- **Hao O.J. and Lao A.O.** (1988). Kinetics of microbial by-product formation in chemostat pure cultures. *J. Environ. Eng. Div. ASCE.* **114**(5), 1097-1115
- **Hall E.R., Onysko K.A. and Parker W.J.** (1995). Enhancement of bleached kraft organochlorine removal by coupling membrane filtration and anaerobic treatment. *Envir. Techn.* **16**, 115-126
- **Harada H., Momonoi K., Yamasaki S. and Takizawa S.** (1994). Application of anaerobic-uf membrane reactor for treatment of a wastewater containing high strength particulates. *Wat. Sci. Tech.* **30** (12), 307-319.
- **Hernández A.E., Belalcazar L.C., Rodríguez M.S. and Giraldo E.** (2002). Retention of granular sludge at high hydraulic loading rates in an anaerobic membrane bioreactor with immersed filtration. *Wat. Sci. Tech.* **45**(10), 169-174
- **Hong S.P., Bae T.H., Tak T.M., Hong S. and Randall A.** (2002). Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactor. *Desalination.* **143**, 219-228
- **Hogetsu A., Ishikawa T., Yoshikawa M., Tanabe T., Yudate S. and Sawada J.** (1992). High rate anaerobic digestion of wool scouring wastewater in a digester combined with membrane filter. *Wat. Sci. Technol.* **25**(7), 341-350
- **Howell J.A.** (1995). Subcritical flux operation of microfiltration. *J. Memb. Sci.* **107**, 165-171
- **Hu A.Y. and Stuckey D.C.** (2001). Anaerobic In-Tank membrane bioreactors for wastewater treatment. *Proc. 9th World Congress Anaerobic Digestion, Antwerpen, Belgium*, 69-71
- **Huang G.H., Hsu S.F., Liang T.M. and Huang Y.H.** (2004). Study on hydrogen production with hysteresis in UASB. *Chemosphere.* **54**, 815-821

- **Hulshoff Pol L.W., de Castro Lopes S.I., Lettinga G. and Lens P.** (2004). Anaerobic sludge granulation. *Wat. Res.* **38**, 1376-1389
- **Hulshoff Pol L.W., de Zeew W.J., Velzeboer C.T.M. and Lettinga G.** (1983). Granulation in UASB reactors. *Wat. Sci. Technol.* **15**(8-9), 291-304
- **Imasaka T., Kanekuni N., So H. and Yoshino S.** (1989). Cross-flow filtration of methane fermentation broth by ceramic membranes. *J. Ferm. Bioeng.* **68**(3), 200-206
- **Ince O., Anderson G.K., Kasapgil B.** (1995). Effect of changes in composition of methanogenic species on performance of a membrane anaerobic reactor system treating brewery wastewater. *Env. Tech.* **16**, 901-914
- **Ince O., Anderson G.K., Kasapgil B.** (1997). Composition of the microbial population in a membrane anaerobic reactor system during start-up. *Wat. Res.* **31**(1), 1-10
- **Kalyuzhnyi S.V., Sklyar V.I., Davlyatshina M.A., Parshina S.N., Simankova M.V., Kostrikina N.A. and Nozhevnikova A.N.** (1996). Organic removal and microbiological features of UASB-reactor under various organic loading rates. *Bioresource Technology.* **55**, 47-54
- **Kang J.L., Yoon S.R. and Lee C.R.** (1996). Comparison of fouling characteristics between inorganic and organic membrane in membrane coupled anaerobic bioreactor (MCAB). *Proc. ICOM 96, Yokohama, Japan*, 910-911
- **Kang J.L., Yoon S.R. and Lee C.R.** (2002). Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Wat. Res.* **36**(7), 1803-1813
- **Kasapgil B., Ince O., Sallis P.J. and Anderson G.K.** (2000). Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. *Wat. Res.* **34**(16), 3943-3948
- **Kayawake E., Narukami Y. and Yamagata M.** (1991). Anaerobic digestion by a ceramic membrane enclosed reactor. *J. Ferm. Bioeng.* **68**, 200-206
- **Kimura S.** (1991). Japan's Aqua Renaissance '90 project. *Wat. Sci. Tech.* **23**, 1573-1582
- **Kiriyama K., Tanaka Y. and Mori I.** (1994). Field test on a methane fermentation treatment system incorporating a membrane module for municipal sewage. *Desalination.* **98**, 199-206
- **Kuo W.C. and Parkin G.F.** (1996). Characterization of soluble microbial products from anaerobic treatment by molecular weight distribution and nickel-chelating properties. *Wat. Res.* **30**(4), 915-922
- **Kuo W.C., Sneve A. and Parkin G.F.** (1996). Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment. *Water Environment Research.* **68**(3), 279-285
- **Laguna, A., Ouattara, A., Gonzalez, R.O., Baron, O., Famá, G., El Mamouni, R., Guiot, S., Monroy, O. and Macarie, H.** (1999). A simple and low cost technique for

determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge. *Wat. Sci. Technol.* **40**(8), 1-8

- **Lee S.M., Jung J.Y. and Chung Y.C.** (2001). Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Wat. Res.* **35**(2), 471-477
- **Leitão R.C., van Haandel A.C., Zeeman G. and Lettinga G.** (2005). The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. *Bioresource Technology*. Article in press
- **Li A., Kothari D. and Corrado J.J.** (1985). Application of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewaters. *Proc. 39th Industrial Waste Conf., Purdue University*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 627-636
- **Liu Y. and Tay J.H.** (2004). State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnology Advances.* **22**, 533-563
- **Liu R., Wang X., Wang C., Chen L. and Qian Y.** (1999). Study on hydraulic characteristics in a submerged membrane bioreactor process. *Process Biochem.* **36**, 249-254
- **Lu S.G., Imai T., Ukita M., Sekine M., Fukagawa M. and Nakanishi H.** (1999). Fermentation Wastewater Treatment In A Membrane Bioreactor. *Env. Tech.* **20**(4), 431-436
- **Madigan M., Martinko J. and Parker J. J.** *Brock. Biology of Microorganisms.* 8^{ème} Ed. Prentice Hall. 1996.
- **Mahmoud N., Zeeman G., Gijzen H. and Lettinga G.** (2003). Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. *Bioresource Technology.* **90**, 1-9
- **Massé A.** (2004). Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines: spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage. Thèse de Doctorat. INSA, Toulouse, France
- **McCarty P.L. and Brosseau M.H.** (1963). Effect of high concentration of individual volatile acids on anaerobic treatment. *Proc. 18th Industrial Waste Conf., Purdue University*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 283-296
- **Minami K., Okamura O., Ogawa S. and Naritomi T.** (1991). Continuous anaerobic treatment of wastewater from a kraft pulp mill. *J. Ferm. Bioeng.* **71**, 270-274
- **Moletta R.** (2002). La digestion anaérobie des déchets municipaux. *L'Eau, l'Industrie, Les Nuisances.* **275**, 75-82
- **Nagano A., Arikawa E. and Kobayashi H.** (1992). The treatment of liquor wastewater containing high-strength solids by membrane bioreactor system. *Wat. Sci. Tech.* **26**(3-4), 887-895
- **Nagata N., Herouvis K.J., Dziejwski D.M. and Belfort G.** (1989). Cross-flow membrane microfiltration of a bacterial fermentation broth. *Biotechnol. Bioeng.* **34**, 447-466

- **Ognier S., Wisniewski C. and Grasmick A.** (2004). Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *J. Memb. Sci.* **229**, 171-177
- **Pereboom J.H.F.** (1994). Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactors. *Wat. Sci. Tech.* **30**(12), 211-221
- **Pereira M.A., Cavaleiro A.J., Mota M. and Alves M.M.** (2003). Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity. *Wat. Sci. Tech.* **48**(6), 33-40
- **Rittmann B.E., Bae W., Namkung E. and Lu C.J.** (1987). A critical evaluation of microbial products formation in biological processes. *Wat. Sci. Tech.* **19**, 517-528
- **Rittmann B.E. and McCarty P.L.** (2001). Environmental Biotechnology. Principles and Applications. 1^{ère} Ed. Mc Graw Hill. Singapore
- **Ross W.R., Barnard J.P., Le Roux J. and de Villiers H.A.** (1990). Application of ultrafiltration membranes for solid-liquid separation in anaerobic digestion systems: the ADUF process. *Water S.A.* **16**(2), 85-91
- **Ross W.R., Barnard J.P., Strohwald N.K.H., Grobler C.J. and Sanetra J.** (1992). Practical application of the ADUF process to full-scale treatment of a maize-processing effluent. *Wat. Sci. Tech.* **25**(10), 27-39
- **Ross W.R., Strohwald N.K.H., Grobler C.J. and Sanetra J.** (1994). Membrane-assisted anaerobic treatment of industrial effluents: the South African ADUF process. *Proc. 7th World Congress Anaerobic Digestion, Durban, South Africa*, 550-559
- **Schmidt J.E. and Ahring B.K.** (1993). Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Enzyme. Microb. Technol.* **15**, 304-310
- **Shimizu Y., Rokudai M., Tohya S., Kayawake E., Yazawa T., Tanaka H. and Eguchi K.** (1989). Filtration characteristics of charged alumina membranes for methanogenic waste. *J. Chem. Eng. Japan.* **22**(6), 635-641
- **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** (1995). 19th Ed, American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environmental Federation. Washington D.C, USA.
- **Stephenson T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K.** (2000). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. IWA Publishing., London. U.K.
- **Steyer J.P., Buffière P., Rolland D. and Moletta R.** (1999). Advanced control of anaerobic digestion processes through disturbances monitoring. *Wat. Res.* **33**(9), 2059-2068
- **Strohwald N.K.H.** (1991). The application of the anaerobic digestion - ultrafiltration process to brewery effluent. *Contract Report No. 338/1/91 Water Research Commission, Pretoria, South Africa.*

- **Strohwald N.K.H.** (1993a). An investigation into the application of the ADUF process to fruit processing effluent. *Contract Report No. 460/1/93 Water Research Commission, Pretoria, South Africa.*
- **Strohwald N.K.H.** (1993b). Laboratory scale treatment of the acetic acid effluent by the ADUF process. *Contract Report No. 459/1/93 Water Research Commission, Pretoria, South Africa.*
- **Strohwald N.K.H. and Ross R.** (1992). Application of the ADUF® process to brewery effluent on a laboratory scale. *Wat. Sci. Technol.* **25**(10), 95-105
- **Tanaka T., Kamimura R., Fujiwara R. and Nakanishi K.** (1994). Cross-flow filtration of yeast broth cultivated in molasses. *Biotechnol. Bioeng.* **43**, 1094-1101
- **Trably E.** (2002). Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de Polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier II, Montpellier, France
- **Trouvé E., Dupont C., Huyard A. and Manem J.** (1994). Cost of anaerobic treatment of wastewaters on membrane bioreactors: optimal filtration device. *Proc. Anaerobic Digestion 94*, Cape Town, South Africa, 567-576
- **van Lier J.L., Tilche A., Ahring B.K., Macarie H., Moletta R. Dohanyos M., Hulshoff Pol L.W., Lens P and Verstraete W.** (2001). New perspectives in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.* **43**(1), 1-18
- **Visvanathan C, Ben Aim R and Parameshwaran K.** (2000). Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Crit. Rev. Env. Sci Tech.* **30**(1), 1-48
- **Wen C., Huang X. and Qian Y.** (1999). Domestic wastewater treatment using an anaerobic bioreactor coupled with membrane filtration. *Process Biochem.* **35**, 335-340
- **Wisniewski C. and Grasmick A.** (1998). Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces.* **138**, 403-411
- **Wisniewski C., Grasmick A. and Leon A.** (2000). Critical particle size in membrane bioreactors case of a denitrifying bacterial suspension. *J. Memb. Sci.* **178**, 141-150
- **Xia Huang R.L., Wang C., Chen L. and Qian Y.** (2000). Study on hydraulic characteristics in a submerged membrane bioreactor process. *Process Biochem.* **36**, 249-254
- **Xing J., Criddle C. and Hickey R.** (1997). Effects of a long-term periodic substrate perturbation on an anaerobic community. *Wat. Res.* **31**(9), 2195-2204
- **Xu H.L. and Tay J.H.** (2002). Anaerobic granulation with methanol-cultured seed sludge. *J. Environ. Sci. Health. Part A.* **37**, 85-94

- **Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T. and Matsuo T.** (1989). Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Wat. Sci. Tech.* **21**, 43-54
- **Yiliang H.** (2002). High concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Proc. Membranes in drinking and industrial water production.* Mülheim an der Ruhr, Germany, 255-258
- **Young J.C. and McCarty P.L.** (1969). The anaerobic filter for waste treatment. *Journal WPCF*, **41**, 160-173
- **Yu H.Q., Tay J.H. and Fang H.H.P.** (2001). The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Wat. Res.* **35**(4), 1052-1060