



HAL
open science

Compréhension des processus biologiques dans les bioréacteurs à membranes : Choix d'un outil simplifié de simulation et identification des critères déterminant le contrôle des processus

Ameni Lahdhiri

► To cite this version:

Ameni Lahdhiri. Compréhension des processus biologiques dans les bioréacteurs à membranes : Choix d'un outil simplifié de simulation et identification des critères déterminant le contrôle des processus. Chimie. Univ. Montpellier, 2015. Français. NNT: . tel-01698565

HAL Id: tel-01698565

<https://hal.umontpellier.fr/tel-01698565>

Submitted on 1 Feb 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE DE MONTPELLIER**
et **UNIVERSITE DE GABES**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences des
procédés-Sciences des Aliments
Et de l'unité de recherche Laboratoire de Institut
Européen des Membranes

Spécialité : **Génie des procédés**

Présentée par **LAHDHIRI Ameni**

**Compréhension des processus biologiques dans
les bioréacteurs à membranes : Choix d'un outil
simplifié de simulation et identification des
critères déterminant le contrôle des processus**

Soutenue le 17 décembre 2015 devant le jury composé de

Mr Nicolas ROCHE, Professeur CNRS, M2P2 Marseille, UMR 7340
Mr Hedi SHAYEB, Professeur,
Mr Mehrez Romdhane, Professeur, Université de Gabès, ENIG

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Mr Marc HERAN, Professeur, UM, Polytech
Mr Ahmed HANNACHI, Professeur, Université de Gabès, ENIG
Mr Geoffroy LESAGE, Maître de Conférences, UM, IUT Montpellier

Directeur de thèse
Directeur de thèse
Invité

Sommaire

Introduction et contexte de l'étude.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	6
I.1. Traitement d'azote en boues activées	7
I.1.1. Nitrification	7
I.1.1.1. Nitritation	8
I.1.1.2. Nitratisation	9
I.1.1.3. Stœchiométrie et rendement de la nitrification	9
I.1.1.4. Cinétique de croissance des espèces nitrifiantes	10
I.1.1.5. Influence des caractéristiques du milieu de culture	12
I.1.2. Dénitrification	15
I.1.2.1. Métabolisme dénitrifiant	16
I.1.2.2. Biochimie et stœchiométrie de la dénitrification	17
I.1.2.3. Importance de la charge organique appliquée	18
I.1.2.4. Facteurs du milieu influençant la dénitrification	20
I.2. Colmatage membranaire	22
I.2.1. Principes du colmatage	23
I.2.2. Mécanismes du colmatage	24
I.2.3. Types du colmatage	25
I.2.4. Agents majeurs du colmatage	27
I.2.5. Paramètres influençant le colmatage	30
I.2.6. Nettoyage mécanique de la membrane	35
I.3. Modélisation des processus biologiques dans un BRM.....	38
I.3.1. ASM1	40
I.3.2. ASM3	42
I.3.3. Les modèles ASM-SMP	44
I.3.4. Adaptation des modèles ASM aux BRM.....	46
I.4. Production de boues dans un BRM.....	49
I.5. Respirométrie	53

I.6. Conclusion	55
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	56
II.1. Dispositif expérimental.....	57
II.1.1. Pilote 1	57
II.1.2. Pilote 2	59
II.1.3. Module membranaire.....	60
II.2. Caractéristiques du substrat synthétique d'alimentation	61
II.3. Techniques analytiques.....	61
II.3.1. Suivi des formes azotées.....	61
II.3.2. Suivi des MES et des MVS	62
II.3.3. Suivi des fractions organiques	62
II.3.4. Suivi des protéines et des polysaccharides	63
II.3.4.1. Dosage des protéines	63
II.3.4.2. Dosage des polysaccharides	64
II.3.5. Respirométrie.....	65
II.3.6. Vitesses maximales de consommation du substrat et d'oxygène	67
II.3.7. Suivi de la PTM au cours d'opération	68
II.3.8. Granulométrie	69
II.3.9. Mesure de la résistance spécifique	70
II.3.10. Détermination du type de colmatage et mesure des résistances correspondantes.....	72
Chapitre III : Etude expérimentale et par modélisation des performances du BRM	74
III.1. Etude expérimentale du BRM autotrophe	75
III.1.1. Performances biologiques du BRM	75
III.1.1.1. Présentation des campagnes expérimentales.....	75
III.1.1.2. Conditions de travail	76
III.1.1.3. Résultats expérimentaux des deux campagnes en régime permanent.....	77
III.1.1.3.1. Suivi des MES et des MVS	77
III.1.1.3.2. Suivi des formes azotées	80
III.1.1.3.3. Suivi de la fraction organique soluble.....	81
III.1.1.3.4. Suivi des besoins respirométriques	84

III.1.1.4. Résultats expérimentaux de la campagne en régime transitoire.....	88
III.1.1.4.1. Suivi des MES et des MVS	88
III.1.1.4.2. Suivi des formes azotées	88
III.1.1.4.3. Suivi de la fraction organique	90
III.1.1.4.4. Suivi des PMS	91
III.1.1.4.5. Suivi des besoins respirométriques	92
III.1.2. Etude du colmatage membranaire dans un BRM autotrophe.....	94
III.1.2.1. Etude du colmatage à long terme	94
III.1.2.1.1. Suivi de la PTM.....	95
III.1.2.1.2. Suivi de la résistance spécifique.....	97
III.1.2.1.3. Identification de l'origine principale du colmatage	98
III.1.2.2. Etude du colmatage à court terme	99
III.1.2.2.1. Présentation des essais de filtration.....	100
III.1.2.2.2. Analyse du colmatage observé au cours des essais de filtration	100
III.1.2.2.2.1. Suivi de la PTM.....	100
III.1.2.2.2.2. Suivi de la résistance spécifique.....	103
III.1.2.2.2.3. Suivi de la granulométrie	104
III.1.2.2.2.4. Identification de l'origine principale du colmatage	106
III.2. Modélisation et simulation de l'opération d'un BRM autotrophe : Développement et validation d'un modèle ASM3-SMP.....	108
III.2.1. Description du modèle développé	108
III.2.2. Développement des expressions des vitesses réactionnelles.....	109
III.2.3. Choix des paramètres	113
III.2.4. Calage et validation du modèle	118
III.2.5. Etude par le modèle ASM3s-SMP de l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement du BRM autotrophe.....	123
III.2.5.1. Effet du ratio DCO/N et du TRS sur le rendement de la dénitrification.....	123
III.2.5.2. Effet des conditions opératoires sur le colmatage membranaire.....	124
III.2.5.2.1. Facteur de rétention membranaire f_m	124
III.2.5.2.1. TRS.....	126
III.3. Conclusion.....	127

Chapitre IV : Simplification des modèles ASM1 et ASM3 et identification des critères déterminant les performances du BRM.....	130
IV.1. Linéarisation des modèles ASM1 et ASM3.....	131
IV.1.1. ASM1	132
IV.1.1.1. Expressions en régime permanent.....	132
IV.1.1.1.1. Concentrations des composés présents dans le milieu réactionnel	132
IV.1.1.1.2. Rendements de production de boues.....	138
IV.1.1.1.3. Besoins en oxygène.....	138
IV.1.1.1.4. Vitesses de dénitrification	139
IV.1.1.2. Validation des expressions obtenues.....	140
IV.1.2. ASM3	141
IV.1.2.1. Expressions en régime permanent.....	141
IV.1.2.1.1. Concentrations des composés présents dans le milieu réactionnel	141
IV.1.2.1.2. Rendements de production de boues.....	146
IV.1.2.1.3. Besoins en oxygène.....	147
IV.1.2.1.4. Vitesses de dénitrification	148
IV.1.2.2. Validation des expressions obtenues.....	148
IV.2. Dénitrification et rapport DCO/N minimal	150
IV.2.1. Expressions théoriques du rapport DCO/N minimal	150
IV.2.1.1. Modèle simple.....	150
IV.2.1.2. Modèles ASM	152
IV.2.1.2.1. ASM1	152
IV.2.1.2.2. ASM3	155
IV.2.1.2.3. Contribution relative de la dénitrification endogène selon ASM1 et ASM3	157
IV.2.2. Influence de la présence de l'oxygène dissous sur la dénitrification et le rapport DCO/N minimal	158
IV.2.2.1. Oxygène ramené par la recirculation des boues du bassin aéré.....	158
IV.2.2.2. Oxygène entrant par l'interface air/liquide du bassin anoxie.....	160
IV.3. Conclusion	161
Conclusion générale.....	162

Références bibliographiques **166**

Annexes..... **190**

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Rendements théoriques de la réaction de nitrification.....	10
Tableau I-2 : Valeurs de rendement en biomasse des bactéries nitrifiantes en kg DCO/kg N oxydé.	10
Tableau I-3 : Variation du taux de croissance maximal des espèces nitrifiantes.....	12
Tableau I-4 : Caractéristiques des quatre types de colmatage.....	26
Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'analyse colorimétriques.....	29
Tableau I-6 : Rôle des paramètres influençant le colmatage	32
Tableau I-7 : Dépendance des valeurs des coefficients de demi-saturation du procédé utilisé.	48
Tableau I-8 : Vitesses de décès des espèces bactériennes sous différentes conditions.....	48
Tableau II-1 : Les conditions des campagnes conduites par Yang (2014).....	57
Tableau II-2 : Différentes étapes du cycle de filtration.....	59
Tableau II-3 : Caractéristiques de la membrane.....	60
Tableau II-4 : Protocole de lavage chimique des membranes.....	73
Tableau III-1 : Conditions de travail des différentes périodes.	77
Tableau III-2 : Grandeurs cinétiques apparentes pour les deux périodes de stabilisation.	79
Tableau III-3 : Ratios calculés entre besoins en oxygène et substrat consommé.....	87
Tableau III-4 : Parts respectives des résistances hydrauliques de la résistance totale.	99
Tableau III-5 : Parts respectives des résistances hydrauliques de la résistance totale.	107
Tableau III-6 : Valeurs des paramètres cinétiques trouvées dans la littérature.....	114
Tableau III-7 : Conditions de travail pour le BRM aéré.	118
Tableau III-8 : Comparaison des données expérimentales et des résultats obtenus par simulation par ASM3s-SMP pour le BRM aéré.....	119
Tableau III-9 : Conditions d'opération du BRM à deux bassins (aéré et anoxie).....	120
Tableau III-10 : Conditions d'opération du BRM à deux bassins (aéré et anoxie).....	121
Tableau III-11 : Valeurs calibrées des paramètres stœchiométriques et cinétiques du modèle ASM3s-SMP adopté.....	122
Tableau IV-1 : Vitesses de dénitrification endogène calculées par les modèles ASM1 et ASM3 et obtenues à partir de l'étude expérimentale.	153

Tableau IV-2 : Conditions de simulation pour l'étude de l'influence du TRS. 154

Liste des figures

Figure 0-1 : Prévion de l'évolution du marché mondial des BRM	3
Figure I-1 : Formalisme de la croissance bactérienne autotrophe.....	11
Figure I-2 : Les composés intermédiaires de la réaction de dénitrification.	16
Figure I-3 : Formalisme de la croissance bactérienne hétérotrophe.....	17
Figure II-1 : Schéma simplifié du « Pilote 1 » utilisé lors de la 1ère campagne.....	57
Figure II-2 : Schéma représentatif du « Pilote 2 ».	59
Figure II-3 : Le module membranaire.	60
Figure III-1 : Evolution des MES et des MVS dans le réacteur au cours des deux campagnes.	78
Figure III-2 : Concentrations des formes azotées en sortie du bassin anoxie.	80
Figure III-3 : Concentrations des formes azotées en sortie de la zone aérée.	81
Figure III-4 : Evolution de la DCO au cours des deux campagnes.....	82
Figure III-5 : Concentration en polysaccharides durant les différentes périodes.....	84
Figure III-6 : Concentration en protéines durant les différentes périodes.....	84
Figure III-7 : Evolution des besoins en oxygène (OUR) pendant les deux campagnes.	85
Figure III-8 : Evolution des besoins en oxygène (OUR) en présence de substrats et inhibiteurs spécifiques.....	86
Figure III-9 : Concentration des composés azotés dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.....	89
Figure III-10 : Concentration des composés azotés dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.....	90
Figure III-11 : Evolution de la concentration en DCO lors de la campagne transitoire.	90
Figure III-12 : Variation de la teneur en polysaccharides pendant la campagne transitoire. ...	91
Figure III-13 : Variation de la concentration en protéines durant la campagne transitoire.	92
Figure III-14 : Evolution des besoins respirométriques endogènes en régime transitoire.	93
Figure III-15 : Evolution des besoins respirométriques exogènes en régime transitoire.	93
Figure III-16 : Evolution de la pression transmembranaire au cours des campagnes C1 et C2.	95

Figure III-17 : Effet du rétrolavage sur l'évolution de la PTM.....	96
Figure III-18 : Evolution de la résistance spécifique de la suspension.	97
Figure III-19 : Résistances hydrauliques calculées pour les deux campagnes.....	98
Figure III-20 : Test de reproductibilité de l'évolution de la PTM pour un débit de filtration de 20 LMH et un débit d'air membrane de 20 Nm ³ /h.	101
Figure III-21 : Evolution de la PTM sans et avec l'ajout des billes pour un débit de filtration de 30 LMH et un débit d'air membrane de 20 Nm ³ /h.....	101
Figure III-22 : Evolution de la PTM sans et avec l'ajout des billes pour un débit de filtration de 20 LMH et un débit d'air membrane de 4,5 Nm ³ /h.....	102
Figure III-23 : Distribution granulométrique des boues avant l'ajout des billes.....	105
Figure III-24 : Distribution granulométrique des boues après l'ajout des billes.....	105
Figure III-25 : Résistances hydrauliques mesurées au cours des différents essais.	106
Figure IV-1 : Schéma représentant un BRM à deux bassins, un bassin anoxie suivi d'un bassin aéré, ainsi que les flux de matière associés.	131
Figure IV-2 : Flux de DCO dans le modèle ASM1.....	133
Figure IV-3 : Comparaison des concentrations de la biomasse hétérotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.	140
Figure IV-4 : Comparaison des concentrations de la biomasse autotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.	141
Figure IV-5 : Processus métaboliques considérés dans le modèle ASM.....	141
Figure IV-6 : Comparaison des concentrations de la biomasse hétérotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.	149
Figure IV-7 : Comparaison des concentrations des produits de stockage données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.	149
Figure IV-8 : Comparaison des concentrations de la biomasse autotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.	149
Figure IV-10 : Variation de la vitesse de dénitrification endogène en fonction du TRS.	154
Figure IV-12 : Evolution de la vitesse de dénitrification endogène en fonction du TRS.	156
Figure IV-13 : Influence du TRS et de la fraction anoxie du volume ($a = V_1/V$) sur $RM_{C/N}$. 157	
Figure IV-14 : Contribution relative de la dénitrification endogène par rapport à la dénitrification totale selon le modèle ASM1 et le modèle ASM3.	157
Figure IV-15 : Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse de nitrification.	159

Figure IV-16 : Séparation du point de retour des boues recyclées du point d'entrée de l'alimentation dans le bassin anoxique.....	160
---	-----

Abbréviations et nomenclature

a	Fraction du volume d'anoxie par rapport au volume réactionnel total	-
AOB	Biomasse autotrophe nitritante	
ASM	Activated sludge model	
ASP	Advanced separation process	
ATU	Allylthiourée	
BAP	Produits microbiens solubles associés à la lyse de la biomasse	
BRM	Bioréacteur à membranes	
C_F	Facteur de concentration	
C_m	Charge massique	j^{-1}
C_V	Charge volumique	$kg.m^{-3}.j^{-1}$
DCO	Demande chimique en oxygène	
EPS	Substances polymériques extracellulaires	
f_m	Seuil de coupure de la membrane	-
J	Flux de filtration	$L.m^{-2}.h^{-1}$
K_{La}	Coefficient de transfert de l'oxygène	j^{-1}
MES	Matières en suspension	$kg.m^{-3}$
MVS	Matières volatiles en suspension	$kg.m^{-3}$
NOB	Biomasse autotrophe nitratante	
NT	Azote total	$gN.m^{-3}$
NUR	Vitesse de consommation des nitrates	$gN.m^{-3}.j^{-1}$
OUR	Vitesse de consommation de l'oxygène	$gO_2.m^{-3}.j^{-1}$
PMS	Produits microbiens solubles	
PTM	Pression transmembranaire	Bar
Q	Débit d'alimentation en eau usée	$m^3.j^{-1}$
Q_w	Débit d'extraction des boues	$m^3.j^{-1}$
R	Taux de recirculation entre le bassin aéré et le bassin anoxie du BRM	-
R_{bio}	Résistance hydraulique au colmatage due au biofilm	m^{-1}
R_g	Résistance hydraulique au colmatage due au gâteau de filtration	m^{-1}
R_m	Résistance hydraulique au colmatage due à la membrane	m^{-1}
$RM_{C/N}$	Rapport DCO/N minimal pour une dénitrification complète	-

R_p	Résistance hydraulique au colmatage due aux phénomènes d'adsorption et de blocage des pores	m^{-1}
R_t	Résistance hydraulique au colmatage totale	m^{-1}
TRH	Temps de rétention hydraulique	j^{-1}
TRS	Temps de rétention de la phase solide = âge des boues	j^{-1}
UAP	Produits microbiens solubles associés à l'utilisation du substrat	
Y_{O_2}	Besoins en oxygènes rapportés au flux de pollution à dégrader	-
Y_{obs}	Taux de conversion apparent	-
μ_{app}	Taux de croissance apparent	j^{-1}

Nomenclature utilisée pour le modèle ASM1

Variables d'état

S_I	Concentration des composés inertes solubles	$gDCO.m^{-3}$
S_{ND}	Concentration de l'azote organique soluble	$gN.m^{-3}$
S_{NH}	Concentration de l'azote ammoniacal (NH_4^+ et NH_3)	$gN.m^{-3}$
S_{NO}	Concentration des ions NO_x (NO_3^- et NO_2^-)	$gN.m^{-3}$
S_O	Concentration de l'oxygène dissous	$gO_2.m^{-3}$
S_S	Concentration du substrat organique soluble	$gDCO.m^{-3}$
X_{BA}	Concentration de la biomasse autotrophe	$gDCO.m^{-3}$
X_{BH}	Concentration de la biomasse hétérotrophe	$gDCO.m^{-3}$
X_I	Concentration des composés inertes particulaires	$gDCO.m^{-3}$
X_{ND}	Concentration de l'azote organique particulaire	$gN.m^{-3}$
X_P	Concentration des produits de lyse inertes	$gDCO.m^{-3}$
X_S	Concentration du substrat organique particulaire	$gDCO.m^{-3}$

Paramètres cinétiques et stoechiométriques :

b_A	Constante de décès des espèces autotrophes	j^{-1}
b_H	Constante de décès des espèces hétérotrophes	j^{-1}
f_P	Fraction des produits inertes issus du décès de la biomasse active	-
i_{XB}	Fraction d'azote contenue dans la biomasse active	$gN.gDCO^{-1}$
i_{XP}	Fraction d'azote contenue dans les produits de lyse inertes	$gN.gDCO^{-1}$

k_a	Constante d'ammonification	$m^3 (gDCO.j)^{-1}$
k_h	Vitesse maximale d'hydrolyse du substrat particulaire	j^{-1}
K_{NH}	Constante de demi-saturation de l'ammonium	$gN.m^{-3}$
K_{NO}	Constante de demi-saturation des ions NOx	$gN.m^{-3}$
K_S	Constante de demi-saturation du substrat organique soluble	$gDCO.m^{-3}$
K_X	Constante de demi-saturation de l'hydrolyse du substrat organique particulaire	-
Y_A	Rendement de conversion du substrat azoté en biomasse autotrophe	-
Y_H	Rendement de conversion du substrat organique en biomasse hétérotrophe	-
η_g	Facteur de correction pour la vitesse de croissance en anoxie de la biomasse hétérotrophe	-
η_h	Facteur de correction pour la vitesse d'hydrolyse en anoxie du substrat particulaire	-
μ_A	Vitesse maximale de croissance des bactéries autotrophes	j^{-1}
μ_H	Vitesse maximale de croissance des bactéries hétérotrophes	j^{-1}

Nomenclature utilisée pour le modèle ASM3

Variables d'état

S_I	Concentration des composés inertes solubles	$gDCO.m^{-3}$
S_{NH_4}	Concentration de l'azote ammoniacal (NH_4^+ et NH_3)	$gN.m^{-3}$
S_{NO_x}	Concentration des ions NOx (NO_3^- et NO_2^-)	$gN.m^{-3}$
S_{O_2}	Concentration de l'oxygène dissous	$gO_2.m^{-3}$
S_S	Concentration du substrat organique soluble	$gDCO.m^{-3}$
X_A	Concentration de la biomasse autotrophe	$gDCO.m^{-3}$
X_H	Concentration de la biomasse hétérotrophe	$gDCO.m^{-3}$
X_I	Concentration des composés inertes particulaires	$gDCO.m^{-3}$
X_S	Concentration du substrat organique particulaire	$gDCO.m^{-3}$
X_{STO}	Concentration des produits de stockage	$gDCO.m^{-3}$

Paramètres cinétiques et stoechiométriques :

$b_{A,NOx}$	Constante de respiration endogène en milieu anoxie de la biomasse autotrophe	j^{-1}
b_{A,O_2}	Constante de respiration endogène en milieu aéré de la biomasse autotrophe	j^{-1}
$b_{H,NOx}$	Constante de respiration endogène en milieu anoxie de la biomasse hétérotrophe	j^{-1}
b_{H,O_2}	Constante de respiration endogène en milieu aéré de la biomasse hétérotrophe	j^{-1}
$b_{STO,NOx}$	Constante de respiration endogène en milieu anoxie des produits de stockage	j^{-1}
b_{STO,O_2}	Constante de respiration endogène en milieu aéré des produits de stockage	j^{-1}
f_{SI}	Fraction de substrat soluble inerte générée par l'hydrolyse du substrat organique particulaire	-
f_{XI}	Fraction des produits inertes issus de la respiration endogène de la biomasse active	-
$i_{N,BM}$	Fraction d'azote contenue dans la biomasse active	$gN.gDCO^{-1}$
$i_{N,SI}$	Fraction d'azote contenue dans les composés inertes solubles	$gN.gDCO^{-1}$
$i_{N,SS}$	Fraction d'azote contenue dans le substrat organique soluble	$gN.gDCO^{-1}$
$i_{N,XI}$	Fraction d'azote contenue dans les composés inertes particulaires	$gN.gDCO^{-1}$
$i_{N,XS}$	Fraction d'azote contenue dans le substrat organique particulaire	$gN.gDCO^{-1}$
K_{NH_4}	Constante de demi-saturation de l'ammonium	$gN.m^{-3}$
K_{NOx}	Constante de demi-saturation des ions Nox	$gN.m^{-3}$
K_S	Constante de demi-saturation du substrat organique soluble	$gDCO.m^{-3}$
k_{STO}	Constante de stockage	-
K_{STO}	Constante de semi-saturation de stockage du substrat	-
Y_A	Rendement de conversion du substrat azoté en biomasse autotrophe	-
$Y_{H,NOx}$	Rendement de conversion en milieu anoxie des produits de stockage en biomasse hétérotrophe	-

Y_{H,O_2}	Rendement de conversion en milieu aéré des produits de stockage en biomasse hétérotrophe	-
$Y_{STO,NOx}$	Rendement de conversion en milieu anoxie du substrat organique soluble en produits de stockage	-
Y_{STO,O_2}	Rendement de conversion en milieu aéré du substrat organique soluble en produits de stockage	-
η_{NOx}	Facteur de correction pour la vitesse de croissance en anoxie de la biomasse hétérotrophe	-
μ_A	Vitesse maximale de croissance des bactéries autotrophes	j^{-1}
μ_H	Vitesse maximale de croissance des bactéries hétérotrophes	j^{-1}

Variables d'état et paramètres spécifiques au modèle ASM3s-SMP

Variables d'état

S_{BAP}	Concentration des produits microbiens solubles associés à la lyse de la biomasse active	$gDCO.m^{-3}$
S_{UAP}	Concentration des produits microbiens solubles associés à la consommation du substrat	$gDCO.m^{-3}$

Paramètres stoechiométriques et cinétiques

f_{BAP}	Fraction de BAP produite lors de la respiration endogène	-
$k_{h,BAP}$	Vitesse d'hydrolyse des BAP	j^{-1}
$k_{h,UAP}$	Vitesse d'hydrolyse des UAP	j^{-1}
$Y_{H,S,NOx}$	Rendement de conversion en milieu anoxie du substrat organique soluble en biomasse hétérotrophe	-
Y_{H,S,O_2}	Rendement de conversion en milieu aéré du substrat organique soluble en biomasse hétérotrophe	-
$Y_{H,STO,NOx}$	Rendement de conversion en milieu anoxie des produits de stockage en biomasse hétérotrophe	-
Y_{H,STO,O_2}	Rendement de conversion en milieu aéré des produits de stockage en biomasse hétérotrophe	-
$\mu_{H,S}$	Vitesse maximale de croissance des bactéries hétérotrophes sur le substrat organique soluble	j^{-1}

$\mu_{H,STO}$	Vitesse maximale de croissance des bactéries hétérotrophes sur les produits de stockage	j^{-1}
$\gamma_{UAP,A}$	Fraction d'UAP produite pendant la croissance des espèces autotrophes	-
$\gamma_{UAP,H}$	Fraction d'UAP produite pendant la croissance des espèces hétérotrophes	-

Introduction et contexte de l'étude

L'eau, source naturelle la plus précieuse se voit menacée par, d'une part une augmentation des prélèvements, nécessaires pour accompagner le développement, économique, et démographique, liés à la croissance de l'activité humaine (la consommation d'eau douce a été multipliée par sept depuis le début du XXème siècle) , et de l'autre, la restitution de ce volume et de la pollution, essentiellement anthropique, qu'il transporte. Ainsi, face à cette menace, le traitement des eaux usées urbaines et industrielles s'impose afin de limiter la détérioration des ressources naturelles. Si les rejets industriels doivent faire l'objet d'une étude au cas par cas à cause de leur grande variabilité en termes de composition et de flux, les eaux usées domestiques affichent des propriétés plus communes. Celles-ci sont majoritairement composées de matières organiques et éléments azotés et phosphorés. L'azote est considéré comme le second polluant des eaux après le carbone et avant le phosphore. On le retrouve dissous sous forme d'urée ou d'azote ammoniacal ou encore de protéines provenant principalement de l'urine. Un rejet non contrôlé de ce nutriment peut générer des déséquilibres écologiques importants qui se manifestent par une eutrophisation du milieu récepteur.

Du fait de sa forme principalement soluble, le traitement de l'azote par voie biologique permet d'oxyder l'azote en nitrates ou en diazote gazeux inerte (N_2) (Ahn, 2006 ; Kim et al., 2008). On peut alors citer les procédés à biomasses en suspension (Boues activées, lagunage) où les procédés à biomasses fixées (Biofiltres, les lits bactériens).. Si le système type boues activées est le plus usité, les dysfonctionnements, que peut occasionner l'étape de séparation liquide solide par décantation, ont poussé les recherches à fiabiliser cette séparation en introduisant une séparation membranaire transformant l'appellation boues activées en bioréacteur à membrane (BRM). Cette technologie s'est montrée prometteuse grâce à deux éléments clés : qui sont (i) la qualité de l'eau produite qui répond au niveau A de qualité sanitaire des eaux usées pour une réutilisation directe (Arrêté du 25 Juin 2014), et (ii) sa compacité et son empreinte au sol beaucoup plus faible par rapport aux procédés conventionnels représentant ainsi la meilleure alternative pour les pays à forte densité de population et en manque d'espace. Cependant ces performances se font aux détriments d'une forte dépense énergétique. L'apparition de membranes compactes et perméables (travaillant sous faibles pressions) a permis d'immerger les modules dans le bassin biologique ce qui a réellement lancé la commercialisation des BRM..Cependant la recherche continue d'accompagner ce procédé avec plus de 3400 articles scientifiques recensés (Huang et Lee, 2015). Cette recherche a permis de guider le développement de cette technologie où le marché

mondial a été évalué à plus de 216 million \$US en 2006 avec près de 2200 stations à BRM (BCC, 2006 ; Yang et al., 2006b) dont plus de 300 installations en Europe (Lesjean et al., 2007), et il est prévu d'atteindre 3.44 milliard \$US en 2018 avec une croissance linéaire (figure 0-1).

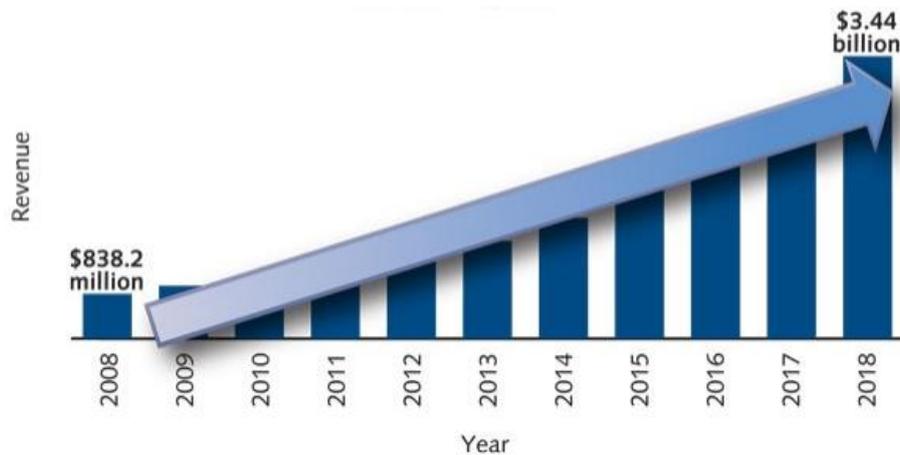


Figure 0-1 : Prévision de l'évolution du marché mondial des BRM (Royan, 2015).

Même si la réduction continue du prix des membranes et les efforts de recherche ont permis de réduire les coûts d'investissement les coûts d'exploitation restent élevés à cause des coûts de remplacement des membranes et des dépenses énergétiques liées au contrôle hydrodynamique du colmatage de la membrane. Ce phénomène qui réduit la stabilité à long terme de la production reste un des freins au développement des BRM et à la pénétration des technologies membranaires en général (Naessens et al., 2012). La complexité de cette technologie réside dans la forte corrélation entre la réaction biologique et la séparation membranaire. Pour cela, une approche multidisciplinaire doit être adoptée couvrant les connaissances nécessaires en traitement biologique et à la filtration membranaire. Dans ce contexte, les modèles ASM (Activated Sludge Models) se présentent comme un outil très performant de la modélisation des processus biologiques de traitement des eaux usées urbaines. Ces modèles, basés sur l'application de bilans de matière sur des systèmes à boues activées, sont capables de décrire plusieurs systèmes et configurations hydrauliques. Ils sont fréquemment appliqués pour la description des systèmes conventionnels à boues activés. Depuis plusieurs années, ils constituent les modèles les plus utilisés, notamment le modèle ASM1, pour la caractérisation de l'opération des BRM.

Ce travail a pour objectif l'étude des phénomènes biologiques et du colmatage induit lors de la conduite particulière d'un BRM. Ce BRM qu'on appellera autoBRM (BRM autotrophe) reçoit une eau usée dont la majorité de la matière organique a été enlevée lors du traitement

primaire par un ASP (advanced Separation process) afin (i) d'augmenter les rendements des digesteurs et (ii) de diminuer les besoins en oxygène, et donc en énergie de l'autoBRM. Ce BRM est, avant tout, dédié au traitement de l'azote avec un intrant présentant un faible rapport C/N favorisant la croissance des espèces autotrophes. Parallèlement à l'oxydation poussée de l'azote, les dépenses énergétiques devraient diminuer du fait (i) des faibles teneurs en matière organique dans l'intrant et (ii) du faible taux de conversion ($Y_A=0,24$) des bactéries autotrophes.

Les gains attendus concernent alors :

- Une augmentation de la production de biogaz (par un cycle « court » de transformation de la matière organique en biogaz)
- Une diminution des teneurs en substrat dans l'AutoBRM
 - o Une diminution des teneurs en MES dans l'AutoBRM
 - Une meilleure efficacité de transfert gaz/liquide (Transfert O_2)
 - Une diminution de l'air process dans le réacteur biologique
 - Une réduction du colmatage et donc une diminution de l'air membrane

Les verrous à lever concernent alors :

- Le pouvoir colmatant d'une population « autotrophe »
- Le traitement de l'azote sous faible rapport C/N

Cette étude a alors été centrée sur la compréhension du comportement spécifique d'un AutoBRM opérant sous une faible charge organique. Le travail d'analyse a été réalisé selon deux approches : une approche expérimentale basée sur des essais pilotes conduits en régime permanent et en régime transitoire, et une approche de modélisation, en conditions dynamiques et stationnaires, s'appuyant sur les modèles ASM.

Ce manuscrit est alors constitué de quatre chapitres. Un 1^{er} chapitre s'attache à recenser dans la littérature l'état de l'art sur le traitement biologique de l'azote et la technologie BRM avec une focalisation sur les connaissances en modélisation de tels systèmes. Le 2^{ème} chapitre présente les dispositifs expérimentaux et les techniques analytiques utilisées dans cette étude. Le 3^{ème} chapitre regroupe les résultats en rapport avec les performances épuratives du BRM autotrophe en intégrant le calcul de grandeurs cinétiques. Ce suivi a été effectué pour différentes conditions biologiques de travail. Egalement, l'analyse du colmatage membranaire sous plusieurs modes d'opération a été synthétisée. Une attention plus particulière a été

accordée à l'effet de nettoyage mécanique de la membrane par ajout de matériaux granulaires dans le compartiment membranaire. Les résultats obtenus ont été exploités par le biais d'outils de modélisation type ASM3 modifié pour (i) vérifier l'adéquation des paramètres cinétiques du modèle aux conditions de travail imposées, (ii) adapter le modèle modifié pour représenter la production des produits bactériens solubles PMS, et (iii) simuler l'importance des critères DCO/N et temps de rétention de la phase solide sur l'activité du système, notamment la réaction de dénitrification et la production de PMS. Le 4^{ème} chapitre développe par linéarisation les expressions décrivant le comportement biologique du système à travers les modèles ASM1 et ASM3. Par la suite, ces équations ont servi de base pour une étude de la limitation de la réaction de dénitrification par l'apport en substrat organique.

Une conclusion générale et les perspectives que peuvent offrir ce travail sont proposées à la fin de ce mémoire.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Traitement d'azote en boues activées

L'élimination de l'azote par voie biologique s'effectue en le transformant par des microorganismes capables de l'utiliser comme source d'énergie pour leur croissance. L'azote est présent dans les eaux usées urbaines sous forme d'azote ammoniacal qui regroupe l'ammonium (NH_4^+) et la forme libre de l'ammoniaque (NH_3) qui sont en équilibre. Il provient suite à une étape d'ammonification de l'azote organique. L'élimination se fait alors à partir des ions ammonium jusqu'à sa transformation en diazote gazeux (N_2) en deux étapes successives que sont la nitrification et la dénitrification. Ces principaux processus sont catalysés par deux types de biomasse :

- La biomasse autotrophe qui assure les réactions d'oxydation de l'ammonium en nitrites puis en nitrates sous conditions aérobies.
- La biomasse hétérotrophe, responsable des réactions de transformation des polluants organiques en conditions aérobies avec l'oxygène comme accepteur d'électrons ou en conditions anoxies accompagné d'une consommation des nitrates qui remplacent l'oxygène, d'où la dénitrification qui les transforment en nitrites avant de passer à l'état de diazote gazeux.

Notons qu'au cours de toute transformation biologique l'azote ammoniacal est éliminé par les deux espèces au moyen de l'assimilation. Durant ce processus, l'azote nécessaire à la synthèse bactérienne est intégré dans la biomasse. Il représente près de 9% de son poids sec ; 8,7% et 8,6% respectivement si on considère les deux formules chimiques de la biomasse $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ et $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{O}_{23}\text{N}_{13}\text{P}$.

Actuellement, l'approche la plus utilisée pour l'élimination de l'azote dans les stations d'épuration des eaux usées urbaines consiste à associer un bassin aéré pour la nitrification autotrophe suivi d'un bassin anoxie où la dénitrification hétérotrophe aura lieu (Pynaert et al., 2004).

I.1.1. Nitrification

La nitrification biologique est définie comme étant l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrates via les nitrites assurée par des bactéries autotrophes. L'ammonium ou le nitrite représentent les sources d'énergie (donneurs d'électrons) pour le catabolisme et comme source d'azote nécessaire à l'assimilation bactérienne, le dioxyde de carbone est la source de carbone minéral, représentant la source d'énergie pour l'anabolisme, et l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. Près de 95% de l'énergie libérée au

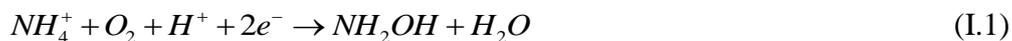
cours de l'oxydation est dissipée sous forme de chaleur afin de générer du pouvoir réducteur indispensable pour la fixation du CO₂ et le reste est utilisé pour la synthèse cellulaire (Schroeder, 1985). La nitrification s'opère en deux étapes : la nitritation qui oxyde l'ammonium en nitrites et la nitratisation qui convertit les nitrites en nitrates.

I.1.1.1. Nitritation

La nitritation se fait par les bactéries autotrophes appelées nitritantes ou encore ammonio-oxydantes (AOB). Elles peuvent être réparties sur cinq genres dont les noms portent le préfixe « nitroso » : *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* et *Nitrosovibrio* (Bergey, 1985). Ces familles se différencient par des paramètres cinétiques distincts. Le genre *Nitrosomonas* a été pendant longtemps la seule espèce reconnue, de ce fait c'est l'espèce la plus étudiée, elle constitue l'espèce de référence et elle est souvent prise comme modèle pour l'étude de la nitritation.

La réaction d'oxydation de l'ammonium se fait en une succession d'étapes :

- 1- Oxydation de l'ammonium en hydroxylamine (NH₂OH) par l'enzyme « Ammonium Monooxygénase » (AMO) localisée dans la fraction membranaire de la bactérie. C'est l'étape limitante de la nitrification :



- 2- Oxydation de l'hydroxylamine en nitrite par l'enzyme « Hydroxylamine Oxydoréductase » (HAO) :



- 3- Consommation de l'O₂ comme accepteur d'électron final par le « Cytochrome Oxydase »

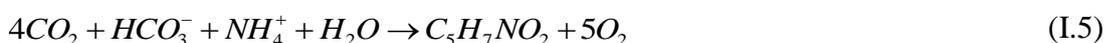


L'équation globale d'oxydation de l'ammonium en nitrite est alors donnée par l'équation I.4 :



L'énergie libérée par l'oxydation d'un atome d'azote N-NH₄⁺ est estimée entre 276 et 351 kJ/mol N.

A cette réaction s'ajoute celle de la synthèse de la biomasse durant laquelle l'espèce nitrifiante utilise l'azote pour ses besoins de croissance. Elle est décrite par l'équation I.5 :



La combinaison des équations I.4 et I.5 donne l'équation globale de la réaction de nitritation décrite par l'équation I.6 :



Cette équation permet de déterminer le rendement en cellule et d'identifier les besoins en oxygène et en carbone minéral rapportés au gramme d'azote N-NH₄⁺ oxydé (tableau I.1).

I.1.1.2. Nitratisation

La réaction de nitratisation se fait par les bactéries autotrophes dites nitratantes ou nitrite-oxydantes (NOB). Ces microorganismes appartiennent à quatre genres bactériens dont les noms commencent par le préfixe « Nitro » : *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina* et *Nitrospira*. Le genre *Nitrobacter* a été considéré pendant longtemps comme la seule espèce responsable de l'oxydation des nitrites, de ce fait elle est considérée comme référence pour la nitratisation (Tchobanoglus et Burton, 1991).

Contrairement à la réaction de nitritation, la nitratisation se fait en une seule étape par le biais de l'enzyme « Nitrite Oxydoréductase » (NOS) selon le schéma réactionnel suivant :



Elle est accompagnée par la consommation de l'oxygène comme accepteur d'électrons final donnée par l'équation I.3. Leur combinaison donne l'équation de la réaction d'oxydoréduction globale de la nitratisation décrite par l'équation I.8 :



L'énergie libérée par l'oxydation d'un atome d'azote N-NO₂⁻ est estimée entre 64,4 et 87,5 kJ/mol N.

Si on ajoute l'équation I.5 de la synthèse bactérienne, on peut écrire l'équation globale de nitritation :



De même, les ratios stœchiométriques relatifs à la nitratisation peuvent être calculés par cette équation.

I.1.1.3. Stœchiométrie et rendement de la nitrification

Le processus de nitrification se fait par une nitritation suivie d'une nitratisation. Il est à noter que la vitesse de nitratisation est plus rapide que la nitritation, donc celle-ci est l'étape limitant

la nitrification (Kim et al., 2008). Ainsi, pour représenter la réaction totale de nitrification, les deux équations I.6 et I.9 sont additionnées pour donner l'équation I.10 :



A l'aide des équations I.6, I.9 et I.10, les coefficients stœchiométriques théoriques sont calculés et présentés dans le tableau I.1.

Tableau I-1 : Rendements théoriques de la réaction de nitrification.

	Nitritation	Nitratation	Nitrification
Rendement en production de biomasse (g DCO/g N)	0,15	0,02	0,17
Rendement de consommation (g O ₂ /g N)	3,16	1,11	4,25

Les équations I.6 et I.9 ne sont valables qu'en culture pure, pour cela des rendements légèrement différents sont trouvés dans le cas d'une culture mixte (tableau I.2).

Tableau I-2 : Valeurs de rendement en biomasse des bactéries nitrifiantes en kg DCO/kg N oxydé (Philips et al., 2002).

Espèces nitritantes	Espèces nitratantes	Auteurs
0,03-0,13	0,02-0,08	Sharma et Ahlert (1977)
0,3	0,08	Focht et Verstraete (1977)
0,04-0,13	0,02-0,07	Randall et Buth (1984a) Randall et Buth (1984b)
0,076	-	Neufeld et al. (1986)
0,05-0,08	0,02-0,05	Alleman et Preston (1991)

I.1.1.4. Cinétique de croissance des espèces nitrifiantes

La croissance bactérienne autotrophe se fait selon le formalisme présenté sur la figure I.1 :

Y_A est le rendement en biomasse autotrophe de la nitrification. Ce formalisme peut être décrit mathématiquement par des vitesses réactionnelles d'ordre 1 par rapport à la biomasse :

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - b) X \quad \text{(I.11)}$$

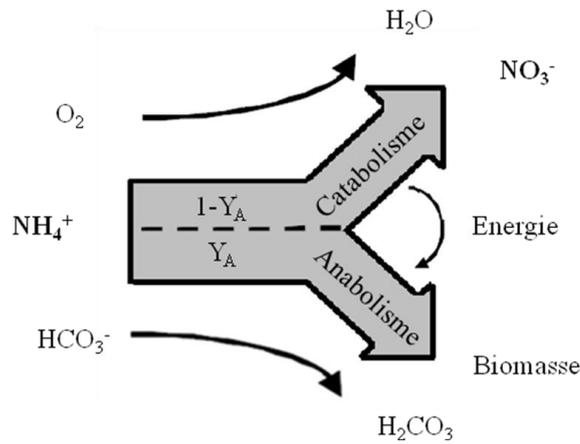


Figure I-1 : Formalisme de la croissance bactérienne autotrophe (d'après Spanjers et al., 1996).

μ représente le taux de croissance de la biomasse et b une constante appelée de décès qui quantifie la diminution de la concentration des bactéries due au décès. La valeur du taux de croissance est liée à plusieurs paramètres. La dynamique de croissance est donnée par la consommation de l'ammonium, généralement décrite par une équation du type Monod, couplée à des fonctions interrupteurs (Michaelis-Menten) traduisant des limitations dues aux conditions environnementales (concentration du substrat ou d'oxygène, inhibiteurs, température, pH...):

$$\mu = \mu_{\max} f(\text{Inhibitions}) \frac{S}{K + S} \quad (\text{I.12})$$

μ_{\max} est le taux de croissance maximal de l'espèce lorsque le substrat est non limitant et aucune inhibition ne se trouve dans le milieu réactionnel. Ce taux varie dans une large gamme pour les deux populations nitrifiantes du fait qu'il dépend fortement de la nature de la biomasse, les conditions de croissance (effluent synthétique ou réel, concentration du substrat et de l'oxygène), limitations ou pas aux transferts du substrat et de l'oxygène... Charley et al. (1980) proposent l'équation I.13 pour décrire le taux de croissance maximal des nitrifiantes, à une température T , fonction des concentrations en oxygène et en substrat (ammonium):

$$\mu_A(T) = \mu_{A,\max}(T) \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{O,A}} \frac{[N - NH_4^+]}{[N - NH_4^+] + K_{NH}} \quad (\text{I.13})$$

Différentes valeurs relevées de la littérature sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I-3 : Variation du taux de croissance maximal des espèces nitrifiantes (adapté de Filali (2011)).

	Procédé	T (°C)	μ_{\max} (j ⁻¹)	Auteurs
AOB	Boues activées	20±1	1,05-1,4	Münz et al. 2011
	Boues activées	20±1	0,72±0,2	Münz et al. 2010
	BRM		0,35±0,07	
	Boues activées	25	0,43±0,24	Chandran et al. 2008
			0,57±0,24	
	Boues activées	20-22	2,71±0,26 ⁽¹⁾	Park et Noguera 2004
1,95±0,28 ⁽²⁾				
NOB	Boues activées	20	0,91-1,31	Münz et al. 2011
	Boues activées	20±1	0,42±0,2	Münz et al. 2010
	BRM		0,41±0,06	
	Boues activées	25	0,55±0,24	Chandran et al. 2008
0,65				

(1) Culture de *Nitrosomonas europaea* acclimatée à de faibles concentrations en oxygène dissous (0,12-0,24 mg O₂/L).

(2) Culture de *Nitrosomonas europaea* acclimatée à de fortes concentrations en oxygène dissous (8,5 mg O₂/L).

Il convient de noter que malgré la différence des valeurs du taux maximal, celui-ci reste très faibles comparé aux espèces hétérotrophes ($\mu_{\max,H}=6 \text{ j}^{-1}$ à 20°C et pH 7 d'après Henze et al. (2000)). Ceci justifie le fonctionnement avec des âges de boues élevés dans les réacteurs afin de permettre l'implantation des espèces autotrophes et éviter leur lessivage (Stephenson et al., 2000).

I.1.1.5. Influence des caractéristiques du milieu de culture

L'activité des espèces nitrifiantes est contrôlée par un certain nombre de paramètres : disponibilité du substrat, oxygène dissous, pH, température, présence d'inhibiteurs... D'une manière générale les AOB et les NOB présentent des caractéristiques physiologiques et des réponses aux agressions environnementales différentes (Galí et al., 2006).

- Concentration en oxygène dissous

L'oxygène, accepteur final d'électrons, est un réactif essentiel à la nitrification. Une carence en oxygène induit un ralentissement ou même un arrêt. La constante de demi-saturation est faible pour les deux espèces nitrifiantes avec une constante de demi-

saturation de nitrification de 0,5 mg O₂/L (Henze et al., 2000). Globalement, 100% de nitrification peut être obtenue à 3 mg O₂/L (Poduska et Andrews, 1975 ; Sorensen et Jorgensen, 1993). Il a été montré que les NOB ont une affinité à l'oxygène beaucoup plus faible que celle des AOB, avec des coefficients de demi-saturation en oxygène de 1,2-2,5 mg O₂/L et 0,2-0,4 mg O₂/L respectivement, traduisant la grande sensibilité des NOB vis-à-vis à l'oxygène (Chuang et al., 2007 ; Aslan et al., 2009). Ce qui explique l'accumulation des nitrites dans les procédés opérant à des concentrations en oxygène dissous allant de 0,2 à 2 mg O₂/L (Garrido et al. 1997; Wang et Yang 2004; Blackburne et al. 2008).

- pH

L'activité des bactéries autotrophes la plus élevée est obtenue pour des pH compris entre 8 et 9 (Shammas, 1986 ; Antoniou et al., 1990). Il est aussi noté qu'elle ne soit pas significativement affectée jusqu'à un pH de 7. Au-delà de cet intervalle de pH (de 7 à 9), la vitesse de nitrification chute considérablement sous l'effet de l'inhibition exercée par de l'ammoniac (NH₃) et l'acide nitreux (HNO₂). Leurs formes libres inhibent la croissance des AOB et NOB à différentes concentrations. Les concentrations de NH₃ et HNO₂, fonctions du pH, peuvent être déterminées par les équations I.14 et I.15 (Anthonisen et al., 1976) :

$$[NH_3](mgN / L) = \frac{17}{14} \frac{TAN \times 10^{pH}}{\left[e^{6344/(273+T)} + 10^{pH} \right]} \quad (I.14)$$

$$[HNO_2](mgN / L) = \frac{47}{14} \frac{TNN}{\left[e^{-2300/(273+T)} \times 10^{pH} + 1 \right]} \quad (I.15)$$

TAN est la somme de l'azote ammoniacal : TAN=[N-NH₄⁺]+[N-NH₃] et TNN est la somme de l'azote sous forme de nitrites et acide nitreux : TNN=[N-NO₂⁻]+[N-HNO₂]. T est la température (°C).

Anthonisen et al. (1976) ont indiqué que l'activité des NOB est inhibée pour une concentration en NH₃ aussi faible que 0.1-1 mg/L, alors que des concentrations de 10 à 150 mg/L sont nécessaires pour inhiber l'activité des AOB. L'inhibition des NOB par l'acide nitreux commence à des concentrations entre 0,011 et 2,8 mg/L (Anthonisen et al., 1976 ; Vadivelu et al., 2006 ; 2007a ; 2007b). Vadivelu et al. (2006, 2007a, 2007b) ont aussi indiqué que la croissance des AOB est inhibée pour une concentration de HNO₂ de 0,1 mg/L et qu'elle s'arrête complètement à 0,4 mg/L.

L'influence du pH sur la nitrification quand il diffère de la valeur optimale, se traduit particulièrement sur le taux de croissance maximal des espèces nitrifiantes. D'après Henze et al. (1995), elle peut être décrite par l'équation I.16 :

$$\mu_{A,\max}(pH) = \mu_{A,\max}(pH_{optimal}) \frac{200}{200 + 10^{|pH_{optimal} - pH|}} \quad (I.16)$$

Il convient de rappeler la nécessité de contrôler le pH du milieu lors de la nitrification notamment par ajout de solutions basiques, du fait que celle-ci est un processus acidogène.

- Température

Les cinétiques de croissance des bactéries nitrifiantes dépendent de la température du milieu : la vitesse maximale de croissance et l'affinité augmentent avec la température avec une valeur optimale située entre 28 et 36°C (Knowles et al., 1965). L'activité des AOB devient plus importante que celle des NOB pour des températures supérieures aux températures ambiantes (supérieures à 30°C). La vitesse de croissance des AOB est quasiment deux fois plus rapide que celle des NOB à 30°C (Bougard et al., 2006 ; Xue et al., 2009). L'inverse est observé à moins de 25°C (Hellings et al. 1998; Zhu et al. 2008). Les équations I.17 et I.18 donnent la variation du taux de croissance des AOB et des NOB avec la température (Knowles et al., 1965) :

$$\mu_{\max,AOB} = e^{(0,0179 \times T - 0,4104)} \quad (I.17)$$

$$\mu_{\max,NOB} = e^{(0,01108 \times T - 0,2139)} \quad (I.18)$$

μ_{\max} est exprimée en j^{-1} et la température en °C.

La température a aussi un effet indirect en modifiant la concentration en oxygène dissous ainsi que les teneurs en ammoniac (NH_3) et en acide nitreux (HNO_2) à cause de la variation des constantes d'acidité avec la température.

- Charge en carbone organique

Dans une culture biologique mixte, les bactéries hétérotrophes peuvent rentrer en compétition, avec les bactéries autotrophes, pour l'azote qu'elles utilisent pour leur croissance cellulaire (l'azote représente près de 9% du poids sec de la biomasse). Contrairement aux cultures d'espèces nitrifiantes pures, l'assimilation de l'ammoniaque (NH_4^+) devient plus prononcée du fait qu'elle accompagne la consommation de la matière organique par les hétérotrophes. D'ailleurs, cette assimilation est proportionnelle à la DCO consommée. Ceci limite la disponibilité de l'ammoniaque pour la nitrification, ce

qui explique les pourcentages de nitrification plus faibles à fortes charges organiques (Hanaki et al., 1990a). Cette observation est appuyée par les travaux de Dinçer et Kargi (2000), qui affirment que la fraction des organismes nitrifiants dans les boues croît avec le rapport N/DCO de l'eau en entrée, et Thiem et Alkhatib (1988) qui rapportent que plus le rapport DBO_5/N est faible plus les boues sont riches en autotrophes. Aussi, Tan et Ng (2007) ont observé que près de 15 à 20% des concentrations en azote global dans l'eau sont éliminées dans le compartiment de dénitrification par synthèse cellulaire des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes. Cependant, ils ont constaté que, dans le cas d'un bioréacteur à membrane et à un âge de boues élevé, la quantité d'azote à éliminer est plus importante du fait que la nitrification consomme la quasi-totalité de l'azote présent dans l'eau d'entrée. En réalité, avec des rendements de production de 0,1 g MVS/g DCO et de 0,09 g N/g MVS, on obtient un taux d'élimination d'azote par assimilation de seulement 0,009 g N/g MVS, ce qui signifie que l'azote éliminé par l'extraction des boues représente seulement 0,9% de la DCO éliminée.

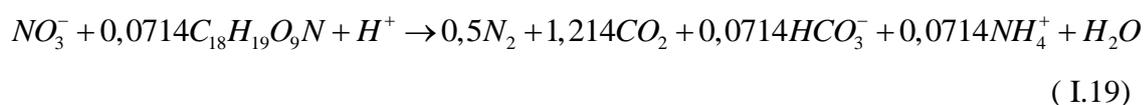
Di Trapani et al. (2015) ont observé une perturbation sévère de la nitrification lors de l'application d'une baisse brutale (un choc) du rapport C/N à fortes concentrations d'ammonium.

- Inhibiteurs

Outre les formes libres de l'ammoniac et l'acide nitreux, certains acides volatiles gras comme l'acide formique, acétique, propionique et n-butyrique ainsi que les métaux lourds à savoir le chrome (Cr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) inhibent préférentiellement les NOB (Peng et Zhu, 2006). Il est important de préciser que ces composés ne sont pas inhibiteurs aux mêmes concentrations et que les microorganismes nitrifiants ont une forte capacité d'adaptation (Martin, 1979).

I.1.2. Dénitrification

La dénitrification consiste en l'utilisation des formes oxydées de l'azote (nitrates, nitrites...) comme accepteurs d'électrons finaux tout en les réduisant en diazote gazeux. L'équation stœchiométrique de la réaction biologique de la dénitrification s'écrit (Choubert, 2002) :



Elle est réalisée par des bactéries hétérotrophes en conditions d'anoxie (absence d'oxygène dissous) et avec dégradation de la pollution organique. La source de carbone externe est nécessaire pour la biosynthèse et la génération d'énergie (Dinçer et Kargi, 2000).

I.1.2.1. Métabolisme dénitrifiant

La dénitrification peut être divisée en deux processus : la dénitratation (réduction des nitrates en nitrites) et la dénitrification (réduction des nitrites en diazote). Elle se déroule en plusieurs étapes avec pour intermédiaires le nitrite, l'oxyde nitrique (NO) et l'oxyde nitreux (N₂O), appelé aussi protoxyde d'azote :

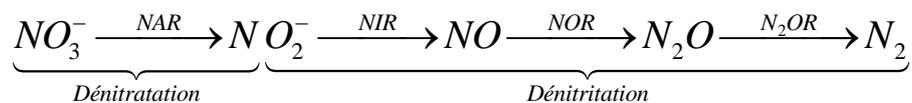


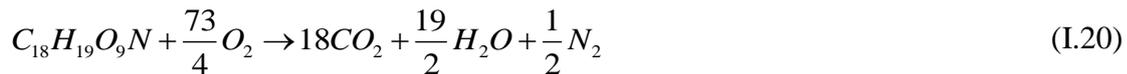
Figure I-2 : Les composés intermédiaires de la réaction de dénitrification.

Ces réactions sont catalysées par différentes enzymes spécifiques dites « réductases » que sont : NitrAte Réductase (NAR), NitrIte Réductase (NIR), Oxyde Nitrique Réductase (NOR) et Oxyde Nitreux Réductase (N₂OR). La cinétique de dénitrification est 1,5 à 2 fois plus rapide que la vitesse de dénitratation, ce qui fait que généralement il n'y a pas d'accumulation de nitrites (Peng et Zhu, 2006; Aslan et Dahab, 2008; Kornaros et al., 2008).

Les espèces dénitrifiantes sont des micro-organismes hétérotrophes aérobies capables de réduire le nitrate dans des conditions d'anoxie. Leur particularité réside dans leur aptitude à utiliser soit l'oxygène soit les formes oxydées de l'azote comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire, elles sont alors dites aérobie/anoxie facultatives. Dans les boues activées, plusieurs bactéries hétérotrophes ont la faculté de dénitrifier dont on cite notamment les genres *Pseudomonas* et *Alcaligenes* (Gamble et al., 1977 ; Payne, 1981). Dans le genre *Pseudomonas*, l'espèce dominante est *Pseudomonas fluorescens* (Tiedje, 1988). D'autres bactéries peuvent aussi réaliser la dénitrification comme les bactéries du genre *Bacillus*, *Aerobacter* et *Paracoccus* (Knowles, 1982). Certaines espèces comme *Alcaligenes acidovorans* ne peuvent conduire que la dénitrification (Pichinoty et al., 1978). D'autres comme *Pseudomonas aurofaciens*, *Corynebacterium nephridii* et *Rhizobium japonicum* s'arrêtent au protoxyde d'azote (Kuenen et Robertson, 1987).

I.1.2.2. Biochimie et stœchiométrie de la dénitrification

L'équation I.19 permet de déterminer la quantité de carbone organique minimale à fournir pour assurer une dénitrification complète. Le calcul du rapport C/N à partir des coefficients stœchiométriques donne une valeur de 1,1016 g C/g N. La mesure de la DCO étant une grandeur plus parlante, l'écriture de la réaction d'oxydation du composé organique (I.20) donne la valeur de la DCO nécessaire pour atteindre le degré d'oxydation ultime des produits obtenus :



Ce qui donne un rapport DCO/C de 2,7. Enfin, l'analyse des deux équations I.19 et I.20 permet d'évaluer la valeur minimale du rapport DCO/N soit de 2,97. Cette valeur est proche de celles trouvées par Yang (2014) dans le cas du méthanol et de l'acide acétique soit 2,84 et 2,5 respectivement. Henze et al. (2000) proposent une valeur de 2,86 quelque soit la nature de la matière organique.

Notons que les équations biologiques utilisées pour le calcul de ce rapport ne tiennent pas en compte les besoins pour la croissance cellulaire. En réalité, les valeurs obtenues correspondent à un rapport DCO/N théorique. Puisqu'une fraction de la matière organique est aussi utilisée lors de la synthèse de la biomasse, le taux de conversion de la DCO en biomasse contrôle alors le rapport DCO/N.

Afin d'explicitier la relation du rapport DCO/N et ce taux de conversion, on considère un système biologique aéré traitant une pollution organique. L'ensemble des processus de la croissance bactérienne hétérotrophe peut être représenté de manière simplifiée comme indiqué dans la figure I.3 :

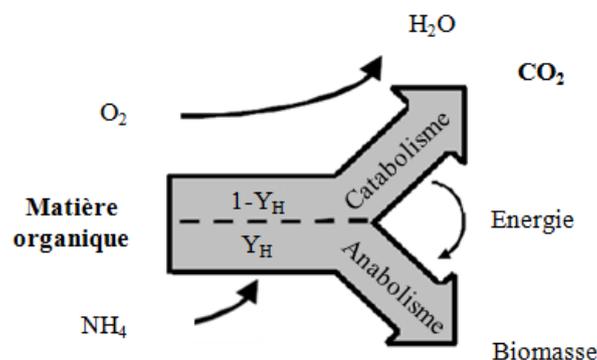


Figure I-3 : Formalisme de la croissance bactérienne hétérotrophe (d'après Spanjers et al., 1996).

Y_H représente le taux de conversion en biomasse de la DCO éliminée. L'oxygène dissous correspond à une DCO négative (1 g O_2 = -1 g DCO), donc les besoins en O_2 nécessaires à l'oxydation d'un g de DCO sont donnés par $(1-Y_H)$ g DCO.

Dans des conditions anoxies, les processus sont observés pour la croissance bactérienne sont exactement les mêmes mais avec les nitrates comme accepteur d'électrons. Il a été trouvé précédemment que théoriquement la consommation de 1 g de N dégrade 2,86 g de DCO (on garde la valeur indiquée par Henze et al. (2000)). La quantité de DCO réelle tenant en compte

la synthèse cellulaire nécessaire pour dégrader 1 g de N serait alors de $\frac{2,86}{1-Y_H}$.

Il faut noter qu'un raisonnement basé sur la notion de l'équivalent-électron permet de passer de l'oxygène au nitrate et de retrouver la quantité de nitrate consommée par g de DCO éliminée :



D'après les équations I.19 et I.20, un équivalent électron correspond à 8 g O_2 et 2,8 g $N-NO_3^-$, ce qui donne un rapport de $8/2,8=2,86$ g O_2/g $N-NO_3^-$. On retrouve la même valeur que celle indiquée par Henze et al. (2000), indépendante de la nature de la pollution organique et la plus rencontrée dans la littérature. La quantité de nitrates nécessaire à l'oxydation de 1 g de DCO est ensuite déterminée, elle est égale à $\frac{1-Y_H}{2,86}$.

I.1.2.3. Importance de la charge organique appliquée

La dénitrification biologique est réalisée par les bactéries hétérotrophes d'où la nécessité d'un apport de carbone organique externe, source d'énergie essentielle à leur métabolisme (Han et al., 2015). Dans les procédés conventionnels, cette présence nécessaire d'un donneur d'électrons se traduit par un apport coûteux de matière organique (généralement d'origine fossile). Dans le domaine des eaux usées, le méthanol et l'acétate sont les substrats carbonés synthétiques les plus utilisés pour améliorer les performances de la dénitrification (Tam et al., 1992 a et b ; Nyberg et al., 1992 ; Isaacs et al., 1994 ; Louzeiro et al., 2002 ; Foglar et Briski, 2003). Cependant, ces eaux domestiques sont souvent chargées en carbone organique, elles fournissent donc une bonne partie du carbone nécessaire, mais pas la totalité. De ce fait, le potentiel de dénitrification est étroitement lié à la quantité de carbone organique disponible,

souvent exprimée par un rapport de Demande Chimique en Oxygène biodégradable par rapport à l'azote (DCO/N) ou de carbone (C/N) ou encore de Demande Biochimique en Oxygène (DBO/N) (Okabe et al., 1996 ; Kujawa et Klapwijk, 1999).

Beccari et al. (1983) ont proposé un ratio minimal de DCO/N égal à 13 et une valeur similaire a été indiquée par Komorowska-Kaufman et al. (2006) pour une expérience de dénitrification menée à grande échelle. De nombreux auteurs recommandent des rapports compris entre 3 et 6 pour assurer une dénitrification biologique complète (Skrinde et Bhagat, 1982 ; Tam et al., 1992 a et b). Carley et Mavinic (1991) ont relevé que le rapport DCO/N minimum pour effectuer une dénitrification complète dépend de la source du carbone : 5,9 pour l'acétate ; 6,2 pour le méthanol et 9 pour le glucose. Cette variation peut s'expliquer par la différence des rendements de conversion du substrat en biomasse par les micro-organismes. Fatone et al. (2006) et Kumar et al. (2012) ont rapporté que pour l'acide acétique l'élimination totale maximale de l'azote atteint 96% pour des ratios de DCO/N à l'eau en entrée supérieurs à 8. Fabio et al. (2013) ont aussi étudié l'effet de l'augmentation du ratio DCO/N dans le cas de l'acide acétique pour un BRM à l'échelle pilote. Ils ont observé une amélioration de 46% du rendement de l'élimination de l'azote pour une variation du ratio de 6 à 11,7. Henze et al. (1994) ont trouvé un ratio minimal DCO/N de 3,5-4,5 mais ils recommandent l'utilisation d'un rapport de 6-11 afin d'avoir une élimination complète de l'azote pour les procédés utilisant la même boue activée qui circule entre les compartiments.

L'équation I.23 décrivant la réaction de dénitrification proposée par Henze et al. (2008) (tenant en compte des besoins énergétiques) donne un ratio minimal de 4.

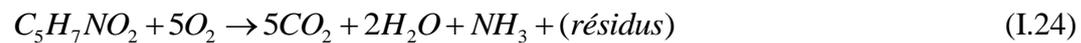


Très récemment, Yang et al. (2014) a trouvé que dans le cas d'une eau usée synthétique composée d'un mélange d'éthanol et d'acétate de sodium, un rapport DCO/N de 5 est suffisant pour obtenir une dénitrification complète.

Cependant, le ratio DCO/N dans les eaux usées domestiques est communément plus faible que les valeurs précédemment indiquées, d'où la limitation de l'élimination de l'azote par défaut de carbone organique (Ryu et Lee, 2009). A l'issu des travaux mentionnés plus haut et du fait que généralement la valeur du ratio DCO/N pour un effluent d'eaux usées urbaines typique varie entre 10,5 et 12,5 (Tchobanoglous et al., 2004 ; Grasmick et al., 2007), tout effluent présentant un ratio inférieur à 8 peut être considéré comme eau usée à faible ratio DCO/N (Jiang, 2007 ; Sun et al., 2010).

- Dénitrification endogène

En absence de sources de carbone externes la vitesse spécifique de dénitrification appelée « dénitrification endogène », due aux processus endogènes, varie de 0,2 à 0,6 mg N/g MVS/h (Kujawa et Klapwijk, 1999). Une des principales réactions prenant part dans ces processus est l'auto-oxydation de la biomasse, appelée décès de la biomasse dont l'équation en condition aérée est la suivante :



Une fois que les bactéries cessent leur activité (mort), la lyse des membranes bactériennes constitue une source de matière organique hydrolysée en carbone et en azote. Ainsi, le carbone est utilisable pour la dénitrification dite dans ce cas « endogène ». Cette réaction est aussi connue sous le nom de minéralisation de la biomasse. L'espèce hétérotrophe étant la plus abondante dans le milieu, c'est elle qui contribue essentiellement à produire ces éléments minéraux avec des quantités proportionnelles à sa concentration dans le bioréacteur (Choubert, 2002). Ce processus génère 0,09 g N/g DCO éliminée.

Ce processus est favorisé dans le cas d'un système opérant à des teneurs importantes de matières en suspension (MES). Le décès de la forte concentration en biomasse et donc son apport en matière organique (la biomasse en elle-même) permettent de soutenir la dénitrification endogène (Sun et al., 2010). Ces teneurs élevées en biomasse peuvent être obtenues dans le cas d'un BRM (rétention totale de la biomasse) et fonctionnant à avec des âges de boues importants.

I.1.2.4. Facteurs du milieu influençant la dénitrification

Contrairement aux espèces nitrifiantes, les microorganismes dénitrifiants dominent dans les procédés à boues activées. Ceci est expliqué d'une part par leur taux de conversion plus élevé et d'autre part par le fait qu'ils soient plus résistants aux agressions du milieu réactionnel.

- Température

La dénitrification est possible entre 5 et 75°C (Martin, 1979) grâce à la grande diversité des populations dénitrifiantes. Généralement, elle est réalisée par des espèces mésophiles. Néanmoins, l'augmentation de la température résulte en une diminution de la concentration saturante en oxygène dissous, donc une limitation du transfert de l'oxygène. Or les bactéries hétérotrophes consomment l'oxygène préférentiellement au nitrate comme accepteur d'électron (Stouthamer, 1988), alors la réduction de la concentration de

l'oxygène du milieu induite par l'élévation de la température ne peut que favoriser la dénitrification.

- pH

Le pH optimal pour la dénitrification se situe entre 7 et 8,5. La réaction de dénitrification entraîne une augmentation du pH devant être contrôlé de peur qu'il y ait une inhibition au-delà de 9. A pH acide, la réduction de l'azote est incomplète et elle s'arrête à l'oxyde nitrique (NO) ou l'oxyde nitreux (N₂O) (Knowles, 1982).

- Concentration en oxygène dissous

Les espèces dénitrifiantes sont des bactéries aérobies facultatives. Le choix de l'accepteur final d'électrons se fait en faveur de celui qui génère la quantité d'énergie la plus importante, à savoir l'oxygène qui produit plus d'énergie que le nitrate ou le nitrite (Wisjnuprpto, 1981). En effet, l'oxygène dissous contrôle l'enzyme nitrate réductase (NAR) de telle façon que les électrons du substrat, dans ce cas la matière organique, passent aux cytochromes de l'oxygène (Stouthamer, 1988). De ce fait, la dénitrification se voit fortement ralentie par la présence d'oxygène. Lorsque la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu croit, les différentes étapes de dénitrification sont graduellement inhibées. Au début c'est la réduction du protoxyde d'azote (N₂O) qui est touchée, ensuite celle du nitrite et enfin celle du nitrate (Bougard, 2004). De plus, il a été noté que l'oxygène a un effet à la fois métabolique et cinétique sur le mécanisme de dénitrification. Plusieurs auteurs ont rapporté que les vitesses de réaction chutent considérablement même à des concentrations en oxygène dissous très faibles (Wild et al., 1995; Kornaros et al., 1998; Oh et al., 1999). Par exemple, Oh et al. (1999) ont remarqué un ralentissement de la vitesse de dénitrification de 35% pour une concentration de 0,09 mg O₂/L seulement. Jobbágy et al. (2000) ont noté que l'impact de ce ralentissement est étroitement lié à la vitesse de dénitrification. Cet effet a été trouvé insignifiant à des vitesses de réduction des nitrates rapides, cependant il devient plus prononcé à des vitesses moins importantes obtenues dans le cas de dénitrification avec un substrat organique insuffisant (faible rapport DCO/N) ou absent (dénitrification endogène) (Plósz et al., 2003).

Or, il est très difficile d'atteindre des conditions d'anoxie parfaite quelque soit le mode d'opération. De par les fuites dues à l'étanchéité des bassins anoxies, l'oxygène peut entrer dans les boues à travers l'intrant, l'agitation nécessaire pour assurer l'homogénéité et la mise en suspension des boues ou encore à travers les boues ramenées des

compartiments aérés (Kuba et al., 1997; Plósz et al., 2003). En outre, les bassins anoxies dans les stations d'épuration sont couramment ouverts à l'atmosphère. Mais le transfert d'oxygène à travers l'interface boues/air est considéré négligeable le plus souvent à cause de la surface de cette interface comparée au volume total du bassin (Jobbágy et al., 2000).

Afin d'étudier l'effet de l'oxygène dissous sur la dénitrification, des recherches ont été conduites dans l'objectif de déterminer le coefficient de transfert d'oxygène ($K_L a$) dans des bassins anoxies. Oh et al. (1999) ont mesuré une valeur de $0,44 \text{ h}^{-1}$, malgré la mise en place d'une agitation à palettes lente appliquée à un réacteur de laboratoire. Koch et al. (2000) ont relevé une même valeur de $0,12 \text{ h}^{-1}$ dans des réacteurs de laboratoire et à grande échelle. Plósz et al. (2003) ont trouvé un coefficient de $0,2-0,25 \text{ h}^{-1}$ caractérisant le transfert dans un réacteur expérimental. L'apport en oxygène aux boues pourra ensuite être déterminé par l'expression I.25 :

$$F_{O_2} = K_L a (OD^* - OD) \quad (\text{I.25})$$

OD est la concentration en oxygène dissous dans les boues. OD^* est la concentration saturante fortement dépendante de la température et pouvant être estimée par l'expression suivante (Plósz et al., 2003) :

$$DO^* = \beta (-0,00008 T^3 + 0,008 T^2 - 0,4102 T + 14,65) \quad (\text{I.26})$$

β est un facteur de correction égal à 0,95 pour les eaux usées urbaines (Scuras et al., 2001).

I.2. Colmatage membranaire

Les procédés intégrant les BRM présentent de nombreux avantages comparés aux procédés conventionnels : bonne qualité de l'effluent, haute compacité, production de boues plus faible, charges organiques plus importantes applicables, meilleure nitrification (Ghyoot et al., 1999 ; Sonune et Ghate, 2004 ; Münz et al., 2008 ; Lee et Kim, 2013 ; Lin et al., 2014). Cependant, certaines limitations à l'utilisation des membranes dans le domaine de traitement des eaux usées urbaines persistent encore. Elles sont liées à plusieurs facteurs qui contrôlent les dépenses liées à l'exploitation notamment les besoins en énergie qui dépassent d'au moins 50% ceux d'un procédé conventionnel (Fenu et al., 2010b ; Krzeminski et al. 2012), le nettoyage des membranes ainsi que leur durée de vie et leur remplacement et enfin le colmatage membranaire (Bennett, 2005). On désigne par colmatage tous les mécanismes liés à l'opération de filtration qui entraînent une augmentation de la résistance au transfert à travers la barrière membranaire. Ceci se traduit par une diminution du flux de perméat au cours de l'opération. De ce fait, le colmatage reste l'obstacle majeur à l'application des procédés

membranaires (Frost and Sullivan et al., 2007, Drews et al., 2010 ; Meng et al., 2012). Certaines stratégies ont été adoptées afin de limiter l'accumulation des composés sur la surface de la membrane. On cite principalement l'utilisation de fortes aérations. Mais cela implique des consommations énergétiques plus conséquentes. Par conséquent, la viabilité économique de la génération de BRM actuelle dépend du flux de perméat réalisable avec un contrôle de colmatage efficace à une consommation d'énergie modeste, généralement inférieure à 1 kWh/m³ produit (Le-Clech et al., 2006).

I.2.1. Principes du colmatage

Les BRM utilisés dans les eaux usées domestiques utilisent le plus souvent des membranes d'ultrafiltration ou de microfiltration. Le gradient de pression de part et d'autre de la membrane assure le transfert de l'eau à travers la barrière membranaire.

On désigne par J le flux de perméat défini comme étant le volume traversant la membrane par unité de surface et par unité de temps. Si la membrane est propre et dans le cas d'une filtration d'un solvant pur (eau), le flux de perméat est décrit par la loi de Darcy :

$$J = \frac{dV}{A dt} = \frac{PTM}{\mu R_m} \quad (I.27)$$

Avec J : flux de perméat (m³/m²/s)

V : volume du filtrat (m³)

A : surface filtrante (m²)

t : temps de filtration (s)

PTM : pression transmembranaire (Pa)

μ : viscosité du perméat à la température de filtration (Pa.s)

R_m : résistance hydraulique intrinsèque de la membrane (m⁻¹)

Le colmatage intervient très rapidement lors de la filtration d'une suspension biologique, ce qui modifie rapidement la sélectivité de la membrane (Ueda et Horan, 2000). Dans ce cas la loi de Darcy n'est plus valable. Il faudrait tenir compte de deux résistances supplémentaires en plus de la résistance de la membrane. La loi de Darcy est alors modifiée et le modèle de résistances en série suivant est obtenu (Shirazi et al., 2010) :

$$J = \frac{dV}{A dt} \frac{PTM}{\mu R_t} = \frac{PTM}{\mu (R_m + R_g + R_p)} \quad (I.28)$$

Avec R_t : résistance totale à la filtration (m⁻¹)

R_g : résistance due à la couche du gâteau déposée (m⁻¹)

R_p : résistance induite par le blocage des pores et/ou l'adsorption des solutés (m^{-1})

Un concept important qui est le « flux critique » est souvent utilisé lors de l'étude de l'opération de filtration. Il est défini comme le flux au-dessous duquel aucun dépôt de particules n'est observé sur la membrane, c'est la frontière entre le colmatage par les colloïdes et les matières solubles et celui par les particules (Pollice et al., 2005 ; Lebègue, 2008). Cette notion est critiquable dans le cas de suspensions biologiques car le colmatage est inévitable et le flux critique, avec sa définition stricte, tend vers zéro (Massé, 2004). On définit alors un « flux soutenable » par le flux qu'il est possible de maintenir au cours de la filtration en faisant varier les conditions opératoires (Howell, 2004 ; Le-Clech et al., 2006).

L'évolution typique de la PTM en fonction du temps au cours de l'opération de filtration en régime sub-critique (Field et al., 1995) peut être divisée en trois étapes successives. Une première augmentation rapide et courte de la PTM qui dure quelques heures, elle décrit la mise en place du colmatage irréversible. Ensuite, un accroissement lent et faible de la PTM induit par l'accumulation de matières produites par l'activité biologique à la membrane et la formation du gâteau. Enfin, un saut de PTM nécessitant un lavage de la membrane est observé (Cho et Fan, 2002). Plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer cette variation violente de la PTM (Massé, 2004 ; Ognier et al., 2004 ; Shiao et al., 2004 ; Zhang et al., 2006 ; Fane, 2007). Elle est communément expliquée par une augmentation du flux local induite par l'accumulation progressive des composés sur et dans la membrane et les changements dans la structure du biofilm ou du gâteau. Le colmatage devient sévère et la valeur du flux local dépasse celle du flux critique.

I.2.2. Mécanismes du colmatage

Théoriquement, il existe quatre mécanismes de colmatage : blocage complet des pores, blocage standard, blocage intermédiaire et formation d'un gâteau (Hermans et Bredée, 1936 ; Carmen, 1937). Le blocage complet suppose que chaque particule arrivant à la surface de la membrane bloque un pore sans aucune superposition de particules l'une sur l'autre. Les particules prenant part à ce colmatage ont des tailles comparables à la taille des pores. Au cours du blocage standard les particules s'adsorbent à l'intérieur des pores réduisant leur ouverture. Par suite, ces particules sont composées essentiellement des macromolécules organiques et de petits colloïdes dont les dimensions sont inférieures à celles des pores. Ce mécanisme est provoqué par un déséquilibre thermodynamique entre la membrane et la suspension où les interactions du type matière colloïdale-surface membranaire ont un rôle

important (Lobos, 2006 ; Jiang, 2007). Le blocage intermédiaire est obtenu si toutes les particules peuvent se déposer sur la surface membranaire et dans les pores ou sur les autres particules. La formation du gâteau se produit quand chaque particule vient se poser sur une autre particule qui est précédemment déposée. Dans ce cas, aucune particule n'a la possibilité de venir se déposer sur la surface membranaire (figure I.4).

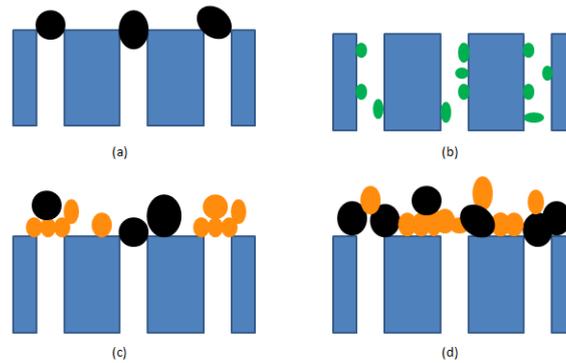


Figure I-4 : Schéma simplifié des différents mécanismes de colmatage : (a) blocage complet des pores, (b) blocage standard, (c) blocage intermédiaire et (d) formation du gâteau.

Dans un processus de filtration réel, les quatre mécanismes prennent part au colmatage simultanément et un mécanisme ou plusieurs peuvent dominer pour chaque stade de la filtration (Peter-Varbanetsa et al., 2011). Le colmatage commence toujours à partir d'une polarisation de concentration. Pendant la phase initiale de filtration, les phénomènes de blocage complet dominant, suivis par les mécanismes de blocage standard et intermédiaire. Avec la progression de la filtration et l'accumulation des particules, la surface membranaire est entièrement recouverte par un dépôt et une mince couche du gâteau se forme. Dès lors, la filtration sur gâteau domine la phase de filtration suivante. Il importe de mentionner que ce gâteau joue le rôle d'une membrane « dynamique » secondaire qui retient les colloïdes et les macromolécules organiques et réduit leur contact direct avec la membrane. Ainsi le seuil de coupure de la membrane paraît modifié et des colloïdes de dimensions plus faibles que la taille des pores se voient rejetés par cette nouvelle membrane dynamique (Lee et al., 2001).

I.2.3. Types du colmatage

Le colmatage des membranes met en jeu des interactions physiques et chimiques complexes, d'une part entre les différents constituants à caractère colmatant de l'intrant, et d'autre part entre ces mêmes constituants et la surface membranaire (Judd 2004 ; Ognier et al., 2002). Le transfert de matière entraîne l'attachement, l'accumulation ou l'adsorption des composés sur

la surface de la membrane et/ou dans les pores. De point de vue constitutif, quatre types de colmatage sont observés (Jiang, 2007 ; Guo et al., 2012) :

- Colmatage particulaire : Les petites particules et les colloïdes organiques ou inorganiques s'accumulent sur la surface membranaire et bloquent les pores. Ces composés empêchent le transfert de matière vers la surface par la formation d'un gâteau (Field, 2010) ;
- Colmatage organique : Les composés dissous et les colloïdes (les acides humiques et fulviques, les matières hydrophiles et hydrophobes et les protéines) s'adsorbent sur la surface membranaire ou dans les pores grâce aux interactions intermoléculaires entre le matériau membranaire et la matière organique (Zeman et Zydney, 1996, Metzger et al., 2007) ;
- Colmatage inorganique : Les sels et les hydroxydes se précipitent une fois leur solubilités sont atteintes. Certains cations comme le calcium facilitent les autres types de colmatage (Shi et al., 2014) ;
- Bio-colmatage : Il désigne l'adhésion, la croissance et le métabolisme des microorganismes bactériens et des floccs sur la surface membranaire, c'est-à-dire le développement d'un biofilm (Wahl, 1989, Jermann et al., 2008 a,b) .

Les caractéristiques des différents types du colmatage sont résumées dans le tableau I.4.

Tableau I-4 : Caractéristiques des quatre types de colmatage (adapté de Jiang, 2007).

	Colmatage particulaire	Colmatage organique	Colmatage inorganique	Bio-colmatage
Colmatants	- Colloïdes - Matières en suspension	- Matière organique	- Sels - Cations de métaux	- Microorganismes
Facteurs principaux	- Concentration - Distribution de la taille des particules - Compressibilité des particules	- Concentration - Charge - Hydrophobicité - pH - Force ionique - Calcium	- Température - Concentration - pH	- Température - Nutriments
Indicateurs	- 'Fouling Index' - Résistance spécifique au colmatage	- Matière organique dissoute - UV ₂₅₄	- Solubilité	- Carbone organique assimilable - Vitesse de formation du biofilm
Prétraitement	- Coagulation - Microfiltration et/ou ultrafiltration	- Ajustement du pH - Coagulation	- Acides - Anti-tartres	- Filtration sur sable - Coagulation - Flocculation - Microfiltration et/ou ultrafiltration

On peut aussi classer le colmatage selon le mode d'adhésion des composés avec le matériau membranaire et la réversibilité hydraulique, deux catégories, réversible et irréversible, sont alors identifiées. Elles se différencient aussi par les méthodes utilisées pour le nettoyage ou la régénération (Meng et al., 2009). Le colmatage réversible se produit à cause du gâteau de filtration et de la polarisation de concentration des composés induite par leur rejection au niveau de la membrane. Pour ce type de colmatage, on distingue : (i) le colmatage réversible détachable qui peut être enlevé par la mise en place d'un protocole de lavage physique approprié tel que le rétrolavage ou le décapage hydrodynamique de la surface et (ii) le colmatage réversible non détachable qui ne peut être éliminé que par un nettoyage chimique (Judd et al., 2008 ; Akhondi et al., 2011). Quant au colmatage irréversible, il résulte des mécanismes de chimisorption et d'obturation des pores. Dans ce cas, la perte du flux transmembranaire ne peut pas être récupérée hydrodynamiquement ou chimiquement. Les membranes doivent passer par un nettoyage chimique intense ou doivent être remplacées (Guo et al., 2012).

Enfin, de point de vue échelle d'observation le colmatage peut être divisé en trois éléments : (i) le nano-colmatage qui concerne l'adsorption de molécules sur le matériau membranaire due aux interactions molécules solubles-matériau, (ii) le micro-colmatage traduit par le développement de matrices polymères ou biologiques (biofilm) structurées en surface de la membrane et (iii) le macro-colmatage représenté par l'accumulation de matières particulaires sur la surface membranaire ainsi que dans et sur le module membranaire (entre les feuilles ou les fibres) (Metzger et al., 2007 ; Lebègue et al., 2007).

Il est possible d'accéder à ces différentes échelles et mesurer leurs résistances respectives en appliquant un protocole spécifique de nettoyage du module qui consiste à retirer successivement chaque niveau de colmatage (Lebègue et al., 2010 ; Johir et al., 2011). Ce protocole est explicité en détails dans la section II.3.10.

I.2.4. Agents majeurs du colmatage

Plusieurs constituants de la suspension sont reconnus pour leur pouvoir colmatant important dans le cas d'un BRM. Ce sont principalement les EPS, les PMS, les matières organiques dissoutes, les colloïdes et les floccs bactériens (Le-Clech et al., 2006 ; Al-Halbouni et al., 2008 ; Wang et al., 2011 ; Lee et Kim, 2013 ; Lin et al., 2014).

Les EPS ont un rôle primordial dans l'agrégation des bactéries en floccs ou en biofilms et dans la formation d'une couche protectrice autour des cellules ainsi que dans l'adhésion aux

surfaces. Geesey (1982) les a définis comme étant « les substances polymériques extracellulaires d'origine microbienne qui participent à la formation des agrégats microbiens ». Mais cette définition concernerait plutôt les EPS liés seulement alors que ces substances peuvent être sous forme liée ou soluble. Une définition plus large est introduite désignant comme EPS tout biopolymère, soluble ou non, d'origine microbienne. Pour les BRM, les EPS solubles sont considérés comme les PMS (Zuthi et al., 2012). Patsios et Karabelas (2010) définissent les EPS solubles ou les PMS comme la fraction biodégradable de la matière organique dissoute. Pour faire simple et pouvoir différencier entre les deux, on désigne par EPS les substances polymériques présentes à l'intérieur des agrégats microbiens et par PMS les substances polymériques solubles présentes dans la suspension (Drews, 2010 ; Lin et al., 2014). Meng et Yang (2007) ont mis en relief l'équilibre qui existe entre les PMS et les EPS qui induit ou est induit par la floculation ou la défloculation des floes. La floculation entraîne un internement des PMS qui deviennent des EPS, et à l'inverse, la défloculation génère des PMS issus des EPS présents dans les floes.

Il est largement admis que les EPS et les PMS se composent majoritairement de polysaccharides et de protéines (Bura et al., 1998 ; Liu et Fang, 2003 ; Yu, 2008 ; Juang et al. 2013). D'autres composés comme les acides humiques et nucléiques peuvent aussi apparaître (Nielsen et al., 1996 ; D'Abzac et al., 2010). Le tableau I.5 présente, succinctement, les principales méthodes d'analyses fréquemment utilisées (Sheng et al., 2010). Généralement, les méthodes d'analyse innovantes quantifient généralement les différents composés à la fois. On cite à titre indicatif la spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) (Pradier et al., 2005), Microbalance à cristal de quartz (QCM) (Zhu et al., 2009) ou encore la spectroscopie Raman (Wagner et al., 2009).

Il est à noter que grâce aux méthodes d'analyse récentes, d'autres composés ont été identifiés comme agents de colmatage membranaire. Ce sont les amas de biopolymères (« biopolymeric clusters », BPC) qui sont des composés organiques non filtrables distincts des EPS et des PMS (Wang et al., 2007; Lin et al., 2009; Sun et al., 2011), et les exopolymères particuliers transparents (TEP) qui constituent la fraction gluante des EPS (De la Torre et al., 2008, 2010).

Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'analyse colorimétriques (adapté de Sheng et al. (2010)).

	Polysaccharides	Protéines	Substances humiques
Provenance	Ils proviennent majoritairement de la paroi cellulaire et des couches extérieures des bactéries.	Elles correspondent à des enzymes ou à du matériel intracellulaire.	Elles sont amenées directement par l'effluent de l'entrée.
Méthodes d'analyse	Méthode à l'antrone Méthode phénol-acide sulfurique (PAS)	Méthode de Lowry Méthode de Bradford Méthode de la teneur totale d'azote	Méthode de Lowry modifiée Méthode de fluorescence DAPI Méthode d'absorbance UV Méthode de la diphénylamine
Particularités des méthodes	Les résultats sont similaires mais le coefficient de variation de la méthode à l'antrone est plus faible.	La méthode de Lowry a un recouvrement plus élevé que la méthode de Bradford. La méthode de la teneur totale d'azote est plus précise, mais les procédures sont plus complexes. La méthode de Lowry est plus fréquemment appliquée.	Le procédé d'absorbance UV est facile à réaliser, mais facilement perturbé par la présence des protéines. La méthode DAPI fonctionne bien, mais ses procédures sont complexes. Par conséquent, le procédé de la diphénylamine peut être utilisé plus commodément et largement.

Les EPS et les PMS ont un caractère colmatant très important, notamment leurs fractions en protéines et carbohydrates (Brookes et al., 2003 ; Evenblij et al., 2004). Les EPS ont la capacité de bloquer les pores de la membrane, adhérer à la surface et modifier la structure du gâteau de filtration (Nielson et Jahn, 1999 ; Laspidou et Rittmann, 2002b). Quant aux PMS, ils ont la possibilité de s'adsorber sur la surface, bloquer les pores et former une couche de gel sur la surface de la membrane (Rosenberger et al., 2005). Ils pourraient également affecter la tendance au colmatage des EPS. Il a été suggéré que l'adhésion initiale des PMS colonise la surface membranaire et facilite l'adhésion des floes bactériens et les EPS (Hong et al., 2013, Wang et al., 2013b). De plus, il a été noté que les comportements de biodégradation des EPS sont différents de ceux des PMS. Les EPS comprennent un nombre important de protéines facilement biodégradables, de polysaccharides lentement biodégradables et de substances humiques. En revanche, les PMS sont majoritairement composés de protéines, de polysaccharides lentement biodégradables et de substances humiques non biodégradables (Zhou et al., 2012). Ceci révèle le pouvoir colmatant très puissant des PMS si ceux-ci s'accumulent dans le milieu. Des auteurs ont rapporté que la contribution des PMS au colmatage membranaire global varie entre 17% et 81% (Itonaga et al., 2004 ; Bae et Tak, 2005). Ils ont aussi trouvé que le rôle des EPS et les floes bactériens est faible par rapport à celui des PMS. En termes de mécanismes de colmatage, les matières solubles et colloïdales sont responsables du blocage des pores alors que les EPS et les floes participent au développement du gâteau (Itonaga et al., 2004). Or les BRM opèrent généralement avec des flux modestes limitant la formation du gâteau. Par conséquent, les composés de petite taille ont plus tendance à se déposer (Le-Clech, 2006). Notons que l'intrant peut contenir des PMS, mais ce sont principalement des substances humiques qui sont de faibles dimensions, donc qui ne peuvent pas retenues par les membranes d'ultra et de microfiltration utilisées dans les BRM (Drews et al., 2006 ; Yu et al., 2015). De ce fait, les PMS produits dans la suspension biologique lors des métabolismes microbiens représentent l'agent colmatant le plus dangereux dans un BRM.

I.2.5. Paramètres influençant le colmatage

Les études ont montré que le type de colmatage et les caractéristiques des substances colmatantes dépendent fortement des facteurs suivants (Li et Elimelech, 2004 ; Wang et al., 2013a) :

- Les propriétés de la suspension biologique telles que la viscosité, la granulométrie et plus particulièrement les concentrations en matière en suspension (MES), en exopolymères (EPS) et en produits microbiens solubles (PMS) ;
- Les conditions opératoires notamment la composition de l'eau usée en entrée et ses caractéristiques chimiques (pH, force ionique, concentration en cations divalents), charge volumique, temps de rétention hydraulique (TRH), âge de boues ou temps de rétention solide (TRS), température ;
- Les propriétés de la membrane, à savoir la morphologie de la surface, hydrophobicité, charge, perméabilité et seuil de coupure, et du module membranaire, s'il est plan, capillaire ou à fibres creuses et sa densité en membranes ;
- Le mode de filtration, frontal ou tangentiel ;
- Les conditions hydrodynamiques qui regroupent le flux de perméat initial et pression associée, la vitesse d'écoulement transversal, type et intensité de l'aération, périodes de relaxation ou de rétrolavage...

Une fois les paramètres de filtration sont fixés (membrane, module et conditions hydrodynamiques), les paramètres décrits dans le tableau I.6 ci-dessous sont reconnus comme les plus déterminants.

Tableau I-6 : Rôle des paramètres influençant le colmatage (adapté de Guo et al. (2012) et Lin et al. (2014)).

Paramètre	Action sur le colmatage	Références
Taille et forme des floccs	Les floccs de petites tailles résultent en des colmatages plus importants. La même chose est observée pour les gros floccs de forme irrégulière formés en présence de boues filamenteuses.	Meng et al. (2006 ; 2007)
MES	Une augmentation de la concentration en MES s'accompagne d'une augmentation des concentrations en polysaccharides et des protéines ainsi qu'un changement de la distribution de taille des particules vers des tailles plus petites.	Yigit et al. (2008)
Charge organique et ratio Substrat/Biomasse	Une forte charge organique ou une alimentation à un ratio Substrat/Biomasse élevé conduit à la production de plus de EPS et de PMS. Une carence de substrat entraîne une surproduction des biopolymères microbiens.	Meng et al. (2007), Pollice et al. (2007), Rosenberger et Kraume (2002)
Rapport DCO/N	La production en EPS et PMS diminue avec le rapport DCO/N. Une réduction du rapport DCO/N entraîne une baisse de la teneur en polysaccharides et une augmentation des protéines des EPS et des PMS. Les EPS et PMS produits pendant des phases de carences en substrat ont un caractère plus colmatant que ceux métabolisés en présence de substrat.	Feng et al. (2012) Ye et al. (2011) Drews et al. (2006)
TRH	Réduire le TRH libère les EPS des floccs bactériens, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration en PMS et de favoriser la défloculation. De plus, un TRH court occasionne la croissance des bactéries filamenteuses et la formation de gros floccs de formes irrégulières. A un TRH élevé, les substances colmatantes s'accumulent dans les boues.	Meng et al. (2007) Wang et al. (2009) Fallah et al. (2010)

Paramètre	Action sur le colmatage	Références
TRS	<p>Des TRS courts ont une influence négative sur le colmatage à cause des fortes teneurs en PMS et EPS, et plus particulièrement les polysaccharides présents dans le surnageant.</p> <p>Pour des TRS courts, les concentrations des EPS et des PMS déposés sur la membrane sont plus importantes que celles obtenues à des TRS plus longs.</p> <p>Bien que les TRS longs soient propices à la concentration des boues et minimisent leur production, les TRS trop élevés accélèrent le colmatage à cause du cumul des matières colmatantes et l'augmentation de la viscosité.</p> <p>Le TRS optimal des BRM est situé entre 20 et 50 jours mais cette valeur dépend du TRH et des caractéristiques de l'eau à l'entrée.</p>	<p>Al-Halbouni et al. (2008), Meng et al. (2009) Keskes et al. (2012)</p>
Viscosité	La viscosité élevée, due généralement à une forte teneur en MES, réduit l'efficacité du régime hydraulique, ce qui favorise le colmatage.	<p>Trussell et al. (2007) Le-Clech et al. (2006)</p>
Salinité	De fortes teneurs en sels influencent considérablement les propriétés physiques et biochimiques des boues activées en accroissant les concentrations en PMS et EPS et limitant la perméabilité de la membrane.	Reid et al. (2006)
Ions métalliques présents dans l'eau d'alimentation	Les ions métalliques facilitent le colmatage en créant des ponts entre la surface de la membrane et la matière organique et entre les cellules déposées et les biopolymères, d'où la formation d'un gâteau dense, plus résistant à la filtration.	Lee et al. (2005), Meng et al. (2009), Arabi et Nakhla (2009), Kim et Jang (2006)
Nutriments	Une carence en azote fait accroître la fraction des protéines dans les EPS et PMS associé à une bonne filtrabilité, contrairement à une déficience en phosphore qui augmente la teneur en EPS et PMS tout en réduisant leurs proportions en protéines.	<p>Sponza (2002) Liu et al. (2006) Feng et al. (2012)</p>

Paramètre	Action sur le colmatage	Références
Température	<p>Une montée de la température détruit la biomasse, augmente la concentration des PMS et la turbidité, et diminue la concentration des protéines dans les EPS.</p> <p>Une température trop faible favorise l'apparition des bactéries filamenteuses qui produisent plus de PMS dans la suspension biologique.</p>	<p>Al-Halbouni et al. (2008)</p> <p>Drews et al. (2007)</p>
Concentration en oxygène dissous	<p>Des concentrations en oxygène dissous faibles engendrent une accumulation des composés à masses moléculaires élevées dans la suspension et une structure de biofilm moins poreuse caractérisée par une mauvaise filtrabilité.</p> <p>Une forte aération cause le cassage des floccs bactériens et la production des PMS.</p>	<p>Jin et al. (2006)</p> <p>Fan et Zhou (2007)</p>
Cisaillement	<p>Les forces de cisaillement trop élevées accentuent la défloculation. Il en découle un accroissement des teneurs en EPS et PMS.</p>	<p>Adav et al. (2007)</p>
Potentiel Redox	<p>Des potentiels d'oxydo-réduction faibles tendent à augmenter la concentration en PMS dans le milieu.</p>	<p>Lim et al. (2007)</p>
Stress bactérien	<p>La production des PMS est accentuée lors des périodes de stress qui peuvent être dues à des conditions opératoires instables ou des variations brutales environnementales (pH, température...).</p>	<p>Drews et al. (2006)</p>
Nitrate et nitrification	<p>En présence de nitrate ou durant la nitrification, il a été rapporté que la dégradation des PMS est supérieure.</p>	<p>Rosenberger et al. (2006)</p> <p>Drews et al. (2007)</p>

I.2.6. Nettoyage mécanique de la membrane

La combinaison des facteurs biologiques, chimiques et physiques du colmatage détermine le degré d'attachement et à quel point il est sévère, ce qui oriente le choix des stratégies efficaces pour le contrôler (Pearce, 2007). Tout paramètre pouvant modifier l'hydrodynamique au sein du module membranaire a un impact sur les performances globales de la membrane et la vitesse à laquelle celle-ci perd sa perméabilité (Zhou et Smith, 2002). Plusieurs techniques de nettoyage sont utilisées pour ralentir le colmatage membranaire dont on cite : le rétrolavage au perméat, les périodes de relaxation, le nettoyage par des bulles de gaz, le nettoyage chimique... Les recherches récentes sont centrées sur les stratégies qui n'utilisent pas de produits chimiques, causant des dégâts au matériau membranaire. La méthode la plus répandue est l'injection d'air à l'interface suspension/membrane afin de réduire/enlever le dépôt de matières sur le matériau membranaire (Cui et al., 1997). Dans un système à membrane immergée, l'aération, dite « aération membrane », se fait par une injection de grosses bulles à la base du module membranaire. Les forces de flottabilité associées aux bulles maintiennent la suspension en mouvement (Cui et al., 2003). Les bulles d'air « décolmatent » la surface membranaire en raclant le gâteau formé. L'aération est d'autant plus efficace qu'elle est proche de la surface, ce qui crée des forces de cisaillement local avec une distribution hydraulique favorable (Bouhabila et al., 2001 ; Pradhan et al., 2012). De plus, ce rapprochement de l'aération implique une optimisation de l'aération (Wicaksana et al., 2006 ; Meng et al., 2008) qui constitue un surcoût énergétique très important estimé à près de 70% de la dépense énergétique totale consommée dans un BRM (Kraume et Drews, 2010 ; Verrchaht et al., 2010).

Dans l'objectif de réduire les dépenses énergétiques, dues entre autres à l'aération membrane, lors du fonctionnement du BRM, il est nécessaire d'utiliser des stratégies alternatives. Une des approches les plus utilisées en ce moment est l'élimination de la couche du gâteau formée par introduction de matériaux granulaires (Kurita et al., 2014 ; Yu et Graham, 2015). Dans la littérature on trouve différents matériaux utilisés comme additifs tels que le charbon actif granulaire (CAG), l'éponge ou des particules granulaires en polymères. Souvent, ces matériaux peuvent jouer le rôle d'un support de biofilm, ce qui constitue le « bioréacteur à biofilm à lit mobile », permettant de combiner les avantages des deux processus (Guo et al., 2010 ; Ivanovic et Leiknes, 2012). A la base, un tel procédé consiste en l'utilisation de petites pièces en plastiques sur lesquelles se développent des biofilms bactériens (Ødegaard, 2006 ; Di Trapani et al., 2010). Elles sont maintenues en suspension et peuvent se déplacer,

constamment, partout dans le volume du réacteur (Di Trapani et al., 2015). Plusieurs auteurs ont rapporté que ce système améliore le rendement d'élimination de l'azote total dans les BRM grâce à la biomasse attachée au niveau des supports et les zones d'anoxie créées par le biofilm (Yang et al., 2009 ; Khan et al., 2011). De plus, il a été remarqué que le colmatage membranaire a diminué sous l'effet mécanique des supports sur la surface membranaire (Yang et al., 2006a ; Lee et al., 2006 ; Jin et al., 2013 ; Alresheedi et Basu, 2014). Hu et al. (2012) ont expliqué que cette réduction du colmatage est due aussi à l'effet biochimique des supports sur les caractéristiques des boues. Leur action réduit la résistance du gâteau (Yang et al., 2006a ; Huang et al., 2009 ; Jin et al., 2013). Une analyse de la composition du gâteau a montré que les supports réduisent la quantité de polymères déposés tels que les protéines (Jin et al., 2013). L'ajout des supports permettrait alors de diminuer l'aération nécessaire à l'opération de filtration. Par contre, le nettoyage physique ne contrôle pas le colmatage irréversible dû à l'adsorption des constituants solubles de la suspension sur la surface ou dans les pores de la membrane (Kimura et al., 2004), l'influence des granules semble minime (Yang et al., 2006a ; Jin et al., 2013).

Ainsi, différentes recherches ont été conduites afin de réduire le colmatage membranaire, des additifs externes ont été testés au BRM pour favoriser l'action mécanique au niveau de la surface de la membrane et/ou adsorber les substances colmatantes présentes dans la suspension (Huang et al., 2015). Ayral et al. (2010) ont étudié l'impact de l'introduction de granules d'antracite dans un BRM immergé et ils ont trouvé une réduction de la cinétique de colmatage de deux à trois fois moins importante que celle du BRM sans granules. Johir et al. (2011) ont utilisé le charbon actif granulaire (CAG) et non en poudre pour coupler l'effet abrasif des granules au pouvoir d'adsorption du charbon. Plusieurs auteurs ont montré que l'adsorption par le charbon actif a été efficace et elle concerne essentiellement les composés organiques solubles, notamment les PMS, identifiés comme responsables du colmatage irréversible (Kim et Lee, 2003 ; Guo et al., 2005 ; Li et al., 2005 ; Fang et al., 2006 ; Wu et al., 2006 ; Akram et Stuckey, 2008 ; Lesage et al., 2008 ; Hu et al., 2014 ; Shao et al., 2015). L'étude a montré que l'utilisation du (CAG) a réduit le colmatage de 50% environ et qu'elle a contribué à l'élimination de la matière organique. La taille des particules de CAG ajoutées a un effet de ralentissement sur le colmatage, comme le montre l'étude de Johir et al. (2013). Basu et Huck (2005) ont étudié l'effet de deux types de matériaux (CAG ou antracite ajoutés à des concentrations connues à la suspension) sur un système de biofiltre couplé à une membrane. Le colmatage était deux fois moins rapide. Une autre étude sur l'effet du GAC a

été faite par Pradhan et al. (2012) dans un BRM immergé. Ils ont trouvé que l'introduction du GAC a réduit le colmatage de près de 85% et que cet effet sur le colmatage est similaire à celui obtenu si l'aération est doublée.

Quelques études ont été réalisées pour examiner l'effet des éponges sur le colmatage (Xing et al. 2012 ; Kimura et al., 2000 ; Guo et al., 2008 ; Ngo et al., 2008 ; Guo et al., 2009 ; Deng et al., 2014). Guo et al. (2008) ont montré que le flux critique est doublé (de 25 à 50 LMH) sous l'effet abrasif des éponges. Deng et al. (2014) ont trouvé que les morceaux d'éponge ajoutés ont entravé la formation du gâteau de filtration et le blocage des pores dû principalement aux PMS dans un BRM immergé. Zuthi et al. (2015) ont utilisé des morceaux d'éponge sans un BRM immergé, mais ils ont aussi réussi à modéliser et simuler la performance du système. Nguyen et al. (2013a, 2013b) ont évalué la performance d'un réacteur pilote composé d'un lit bactérien fluidisé, avec ajout du CAG et d'éponge, et d'un BRM. Le système étudié a gardé une PTM faible pendant toute la période de l'expérimentation. Ceci peut s'expliquer par la bonne élimination (près de 90%) de la matière organique dissoute, facteur clé du colmatage.

Krause et al. (2008a, 2008b), Siembida et al. (2010) et Kurita et al. (2014) ont adopté le nettoyage mécanique des membranes par l'introduction de matériaux granulaires polymères dans le BRM immergé. L'ajout de ces matériaux a entraîné une amélioration du décapage à la surface membranaire. Siembida et al. (2010) ont réalisé une étude à long terme (plus de 600j) d'un BRM à l'échelle pilote avec addition de granules en polypropylène de caractéristiques distinctes (forme, taille, concentration). Il a été prouvé qu'avec l'ajout des granules, le BRM peut opérer à un flux à 20% plus important que celui d'un BRM sans granules. Kurita et al. (2014) ont trouvé que l'utilisation des granules dans un BRM immergé a augmenté le flux critique de 40% et que le fonctionnement du BRM reste stable même suite à une réduction de l'aération de 50%. Ils ont noté que les granules favorisent le colmatage irréversible à long-terme et que la contribution des substances humiques devient significative. Kurita et al. (2015) ont ajouté des granules à un réacteur à chicanes dans l'objectif de promouvoir la turbulence.

Il est à noter que d'autres matériaux ont aussi été utilisés. Rezaei et Mehrnia (2014) ont étudié l'ajout de la zéolite clinoptilolite qui a permis de réduire la quantité de PMS ainsi que la chute de la PTM. Yu et Graham (2015) ont utilisé une couche de sable pour freiner le colmatage à la surface d'une membrane d'ultrafiltration.

I.3. Modélisation des processus biologiques dans un BRM

Le procédé de boues activées combiné à une étape de séparation membranaire, communément appelé BRM a fait sa véritable entrée sur le marché depuis la commercialisation de la configuration immergée qui a prouvé son efficacité énergétique (Judd, 2006). Depuis, certaines contraintes comme les normes environnementales de plus en plus strictes et le réel besoin de réduire l'empreinte au sol des stations d'épuration d'eaux usées ont appuyé l'utilisation des BRM. Récemment, les différents progrès technologiques et recherches scientifiques ont permis de réduire ces dépenses énergétiques.

Les toutes premières tentatives de modélisation dynamique des processus biologiques de traitement des eaux ont commencé avec des modèles à deux variables d'état décrivant la dégradation du substrat et la formation de la biomasse par des cinétiques d'ordre 1 (McKinney, 1962). Cependant, les modèles les plus récents incorporent beaucoup plus de variables d'état et de processus décrits principalement par la cinétique de Monod, largement acceptée dans ce genre de procédé. La compréhension des différents processus complexes a amélioré les modèles. Un modèle pour un fonctionnement dans des conditions aérobies et en régime permanent a été proposé (Marais et Ekama, 1976). Ce modèle a évolué en un modèle dynamique intégrant des hypothèses clés dont le bi-substrat et la mort-régénération (Dold et al., 1980). Ces tout premiers modèles dynamiques ont prouvé leur utilité en matière de dimensionnement, optimisation et contrôle des systèmes de traitement des eaux usées avec maintes configurations pour la bioremédiation en carbone, azote et même en phosphore. Les modèles ASM représentent un pilier dans la modélisation des processus biologiques. Ils ont été initialement développés pour les procédés à boues activées conventionnels opérant sous conditions de fonctionnement usuelles avec des TRS de 3 à 15 j, des TRH variant entre 3 et 5 h et de MES allant de 1,5 à 4 g/L pour des systèmes parfaitement agités (Tchobanoglous et al., 2003 ; Metcalf et Eddy, 2003). Seulement, puisque le BRM comprend le processus de boues activées comme processus principal, les modèles ASM ont été appliqués depuis la fin des années 90 (Chaize and Huyard, 1991 ; Wagner et Rosenwinkel, 2000 ; Wintgens et al., 2003 ; Delrue et al., 2010) afin de simuler les cinétiques relatives à la biomasse dans un BRM nécessitant toutefois quelques adaptations inhérentes au comportement spécifique dans ce système.

Les ASM sont des modèles dynamiques robustes largement utilisés pour la compréhension des procédés basés sur les boues activées ainsi que leur dimensionnement, optimisation et contrôle. Il existe différentes versions des ASM dont l'un ou l'autre est préférable selon

l'objectif de l'étude, la précision souhaitée, la difficulté de calibration, la facilité d'utilisation ou encore la pertinence des processus. Plusieurs modèles ont été introduits durant 20 ans, à savoir ASM1, ASM2, ASM2d et ASM3. Ce sont avant tout des modèles déterministes basés principalement sur des bilans de masse ou autre grandeur conservative aboutissant à un système d'équations différentielles. ASM1 a été initialement développé pour les stations d'épuration des eaux usées urbaines dans l'objectif de décrire l'élimination des composés organiques du carbone et les composés azotés avec la consommation d'oxygène ou du nitrate comme accepteurs d'électrons (Henze et al., 1987). Deux familles de décomposeurs, hétérotrophes et autotrophes, sont considérées. ASM1 a été largement appliqué que ce soit pour des fins académiques ou d'ingénierie. Avec ses différentes versions, c'est le modèle ASM le plus utilisé, considéré souvent comme référence (Hauduc et al., 2009). ASM2 élargit le champ d'application de l'ASM1 en introduisant l'élimination du phosphore réalisée par un nouveau type d'organismes capables d'accumuler le phosphore. ASM2d est une version de l'ASM2d comprenant la dénitrification anoxie effectuée par ces bactéries par consommation des produits cellulaires stockés (les poly-hydroxy-alkanoates). Enfin, ASM3 a été développé pour répondre aux mêmes besoins qu'ASM1, donc essentiellement le traitement de la matière organique et des composés azotés. La différence fondamentale avec ASM1 est qu'il reconnaît l'importance du rôle des polymères stockés lors de la conversion des espèces hétérotrophes. De plus, durant le décès de la biomasse, ASM3 adopte le concept de décès usuel pour remplacer la boucle de mort-régénération dans le ASM1, ce qui facilite largement la calibration du modèle (Gujet et al., 1999). En plus des modèles ASM introduits par l'IWA (International Water Association), certains auteurs ont réussi à développer leurs propres modèles pour différents objectifs, principalement pour décrire le processus complexe qu'est l'élimination du phosphore ; entre autres on cite le modèle TUDP (Van Veldhuizen et al., 1999 ; Brdjanovic et al., 2000), le modèle BIO-P introduit par EAWAG (Rieger et al., 2001) ou encore le UCTPHO+ (Hu et al., 2007) et l'ASM2d+TUD (Meijer, 2004). L'élimination du phosphore ne faisant pas l'objet de cette thèse, seuls ASM1 et ASM3 seront utilisés.

ASM1 et ASM3 peuvent être employés en régime transitoire afin de prédire des performances de traitement dans des conditions de fonctionnement dynamiques et contrôler les installations en temps réel (Choubert et al., 2005). En régime permanent, les modèles ASM constituent un outil très performant de dimensionnement des installations et la prédiction du rendement en conditions de fonctionnement stabilisées (Larrea et al., 2001).

Dans ce qui suit, un rappel succinct décrivant des principaux mécanismes et variables des deux modèles.

I.3.1. ASM1

Deux familles de biomasse bactérienne sont distinguées :

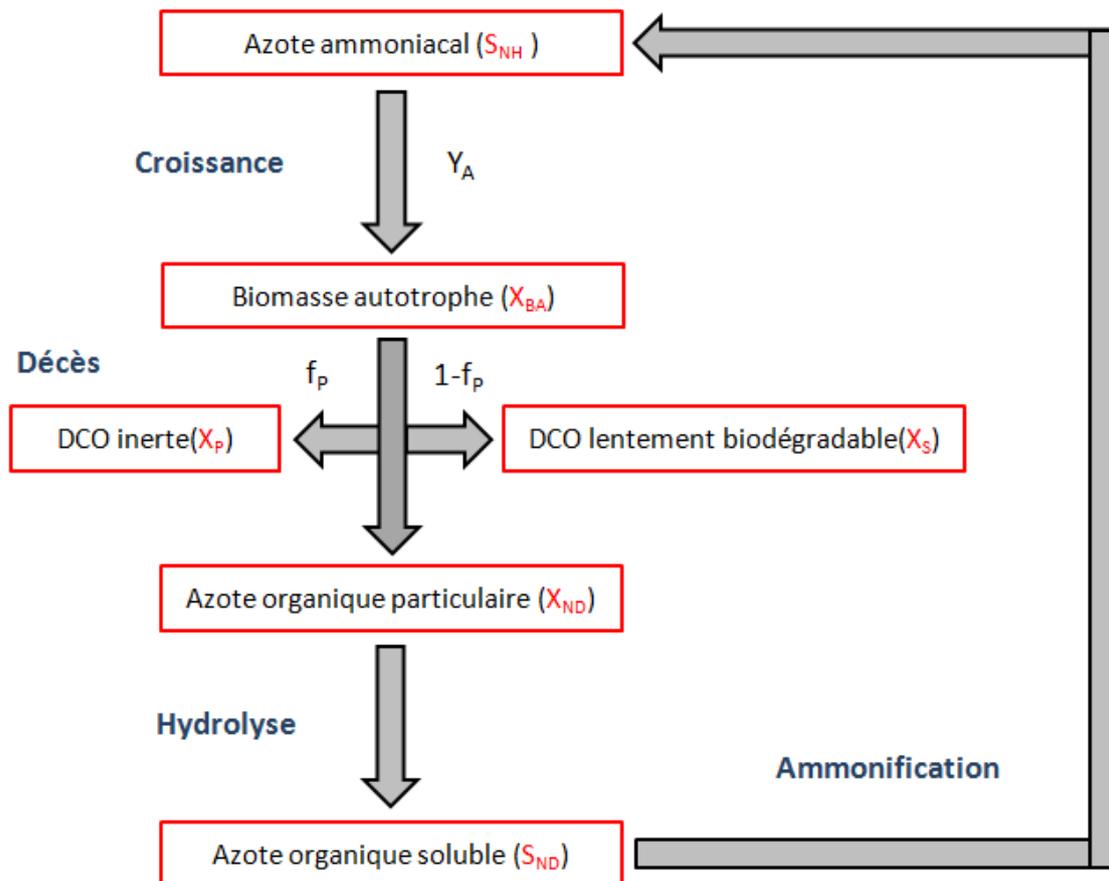
- Les bactéries hétérotrophes (X_{BH}) qui utilisent le carbone organique en condition aérobie ou anoxie avec l'oxygène comme accepteur d'électron ;
- Les bactéries autotrophes (X_{BA}), capables d'utiliser le carbone minéral avec l'azote comme accepteur d'électrons. Cet ensemble regroupe les espèces nitritantes (AOB) et nitratantes (NOB) décrites dans la section I.1.1.

Les modèles ASM utilisent des variables d'état au lieu de variables composites (MES, MVS, DCO, azote total NT...). Les variables d'état sont obtenues suite au fractionnement des composés présents dans le BRM. La matière organique est classée suivant des critères physico-chimiques (particulaire, soluble) et de biodégradabilité (inerte, rapidement ou lentement biodégradable). Les fractions inertes (solubles S_I ou particulières X_I) représentent les substances dont la dégradation est trop lente pour les considérer biodégradables. Les substances facilement biodégradables (S_S) sont des composés de petite taille et solubles capables de traverser les membranes cellulaires et de contribuer au métabolisme bactérien. A titre d'exemple, on cite les alcools, les acides gras volatils, les acides aminés ou les sucres simples. Les composés lentement biodégradables (X_S) incluent des molécules complexes de poids moléculaire élevé qui peuvent être solubles, colloïdaux ou particulières nécessitant une étape d'hydrolyse extracellulaire avant d'être disponibles pour les processus de dégradation. Les débris inertes de cellule issus de la lyse bactérienne sont représentés par la variable X_P .

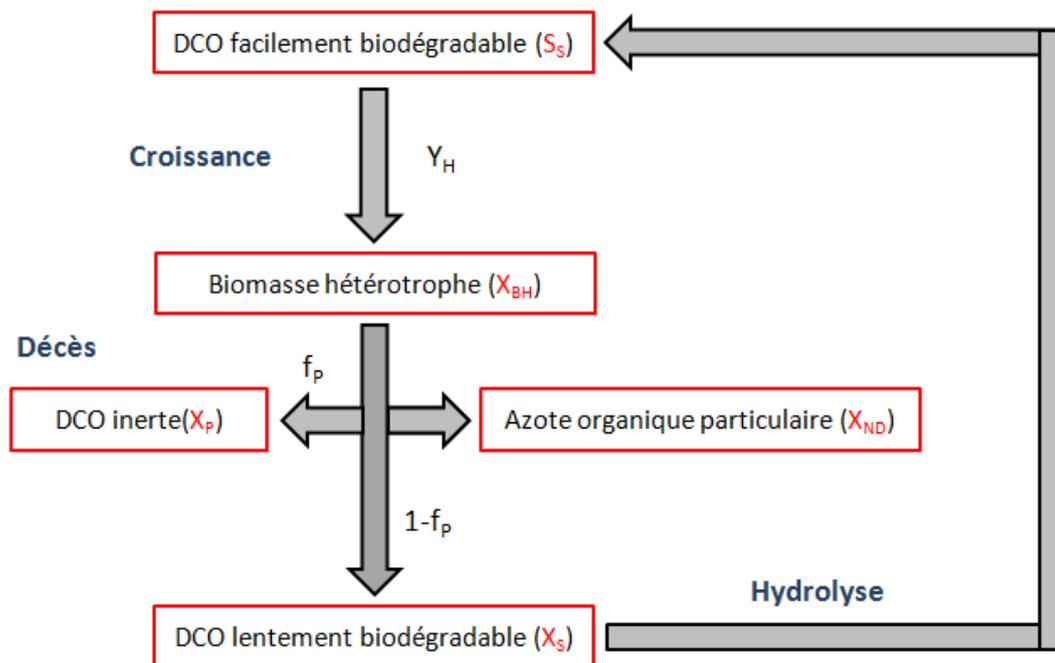
En ce qui concerne la matière azotée, elle est fractionnée sur quatre composés qui sont : (i) l'azote ammoniacal (S_{NH}) qui regroupe la forme libre et ionique de l'ammoniaque ; (ii) les formes oxydées de l'azote (S_{NO}) qui sont les nitrites et les nitrates ; (iii) l'azote organique soluble (S_{ND}) constitué majoritairement par l'urée dans les eaux usées domestiques et (iv) l'azote organique particulaire (X_{ND}) qui contient notamment les protéines constituant la biomasse.

A toutes ces variables s'ajoutent deux autres représentant la concentration en oxygène dissous (S_O) et l'alcalinité (S_{ALK}).

Les hétérotrophes (X_{BH}) oxydent le substrat organique facilement biodégradable (S_S) en dioxyde de carbone, alors que les autotrophes permettent l'oxydation de l'azote ammoniacal (S_{NH}) en nitrates (S_{NO}). Ensuite, une partie de la biomasse active (X_{BH} et X_{BA}) subit une lyse cellulaire générant des fractions organiques (X_S) et azotées (X_{ND}) biodégradables, d'où le concept de mort-régénération, et une fraction inerte (X_P). Les fractions particulières X_S et X_{ND} sont alors hydrolysées ce qui produit des fractions solubles organiques (S_S) et azotées (S_{ND}). S_S peut être directement assimilé par la biomasse hétérotrophe. Par contre, S_{ND} doit subir une ammonification préalable le transformant en S_{NH} qui constitue le substrat des espèces autotrophes. L'ensemble des processus est représenté dans la figure I.5.



(a)



(b)

Figure I-5 : Processus métaboliques considérés dans le modèle ASM1 pour (a) une population autotrophe (X_{BA}) et (b) une population hétérotrophe (X_{BH}).

Les vitesses réactionnelles sont toutes d'ordre un par rapport à la biomasse. La consommation des substrats facilement biodégradables, relativement rapide, s'exprime par une équation de Monod couplée à des fonctions interruptrices du type Michaelis-Menten qui traduisent une limitation par l'oxygène ou le substrat. Le décès cellulaire est simplement représenté par une constante de décès (b_H). L'hydrolyse du substrat particulaire produit lors du décès est décrite par une cinétique du type homographique dans laquelle le S_s est remplacé par le rapport X_s/X_{BH} . Ce rapport indique la limitation de l'hydrolyse par la présence d'enzymes.

I.3.2. ASM3

Deux caractéristiques principales différencient le modèle ASM3 de l'ASM1 qui sont le processus de stockage du substrat (non considéré dans le modèle ASM1), considéré comme une étape intermédiaire entre consommation du substrat et croissance de la biomasse, et le processus expliquant la diminution de la concentration en biomasse dans le milieu réactionnel, liée à la respiration endogène avec production de matière particulaire inerte. Par opposition à l'ASM1, aucune génération de substrat issue de la lyse bactérienne n'est considérée dans le modèle ASM3. Ceci implique une séparation des processus de conversion des deux familles de décomposeurs.

Le concept de respiration endogène inclut tous les processus pouvant être à l'origine d'une perte de la biomasse et à des besoins énergétiques non liés à des processus de croissance: mort de bactéries, maintenance, mobilité cellulaire, prédation... Dans ASM3, l'accent n'est plus mis sur l'hydrolyse mais sur le stockage de matières organiques qui a été constaté par plusieurs chercheurs (Henze et al., 2000).

Il faut noter que le même fractionnement qu'ASM1 est utilisé dans ASM3 avec ajout d'une variable représentant les produits de stockage (X_{STO}) et l'intégration de la variable X_P utilisée dans ASM1 sous forme de X_I pour ASM3.

La figure I.6 présente le schéma métabolique du modèle ASM3 indiquant où les principales étapes sont rappelées : hydrolyse du substrat particulaire (X_S), stockage du substrat soluble (S_S), croissance de la biomasse hétérotrophe (X_{BH}) sur les composés stockés (X_{STO}) et respiration endogène de la biomasse avec production finale de la DCO inerte (X_I).

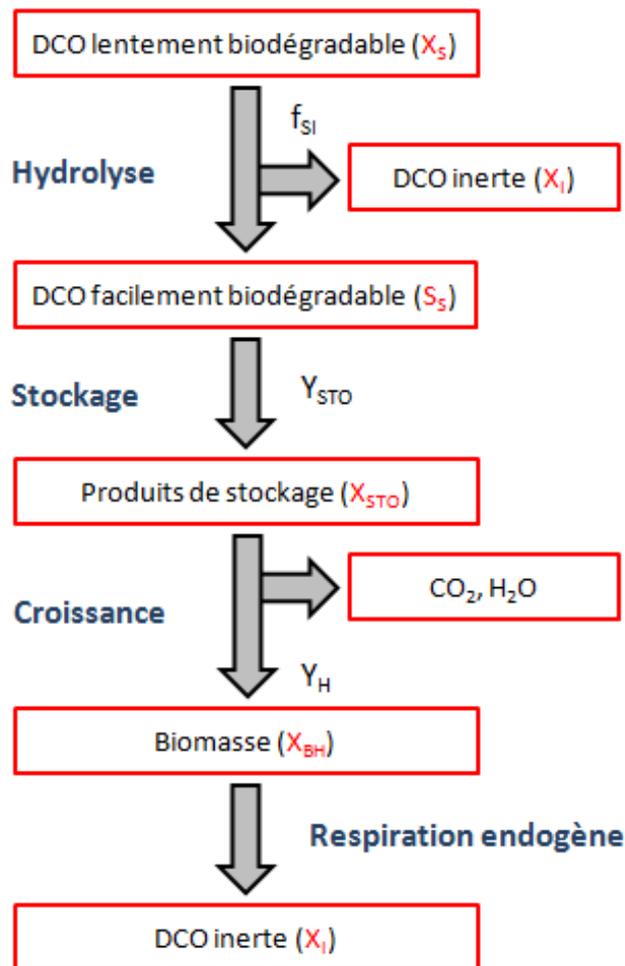


Figure I-6 : Processus métaboliques considérés dans le modèle ASM3 pour une population hétérotrophe (X_H).

I.3.3. Les modèles ASM-SMP

Depuis l'identification des PMS comme agent majeur de colmatage, plusieurs auteurs ont cherché à les modéliser afin de simuler leur production et leur dégradation dans un BRM (Furumai et Rittmann, 1992 ; de Silva et al., 1998 ; Urbain et al., 1998).

Namkung et Rittmann (1986) ont été les premiers à introduire la formation des PMS dans un modèle étendu appliqué à un réacteur de biofilm en régime permanent. Le modèle est basé sur la répartition des PMS en deux catégories : les produits associés à l'utilisation du substrat (UAP, « Utilization Associated Products ») et les produits associés à la lyse de la biomasse (BAP, « Biomass Associated Products »). Les UAP sont contrôlés par la vitesse spécifique de consommation du substrat et ils sont composés des sous-produits générés lors de la dégradation du substrat et de la croissance de la biomasse. Quant aux BAP, ils sont régulés par la concentration en biomasse active, indépendamment de la vitesse de croissance bactérienne. Les BAP peuvent être considérés comme sous-produit de la respiration endogène des populations microbiennes (Zuthi et al., 2012). Jiang et al. (2008) ont réparti les UAP, en faibles ou grands poids moléculaires selon la phase de croissance cellulaire (phase de stockage ou de prolifération). Toutefois, il n'y a pas de consensus général sur les mécanismes de production et de dégradation des BAP. Laspidou et Rittmann (2002a, b) considèrent que les BAP sont produits uniquement par hydrolyse des EPS, alors qu'Aquino et Stuckey (2008) ont démontré que les EPS solubles et les produits de lyse cellulaire représentent tous les deux les sources des BAP. De plus, Jiang et al. (2008) ont indiqué que, outre les mécanismes de dégradation directs, les BAP peuvent subir une hydrolyse générant une DCO biodégradable.

Ohron et al. (1989) étaient les premiers à intégrer les cinétiques de formation et de dégradation des PMS dans ASM1. Le modèle proposé était simple introduisant un seul type de composés appelés « produits résiduels solubles » qui sont équivalents aux BAP et qui contribuent significativement à la DCO soluble de la suspension. Artan et al. (1990) ont développé ce modèle en intégrant les UAP, mais une forte corrélation des paramètres due à la combinaison des concepts de formation et de dégradation des UAP et des BAP empêche la détermination correcte des paramètres. Lu et ses collaborateurs ont intégré un modèle très complexe décrivant les PMS dans ASM1 et ASM3 (Lu et al., 2001 ; Lu et al., 2002) pour l'étude des BRM. Le modèle ASM1-SMP comprend 8 paramètres liés aux PMS pouvant être déterminés par la méthode d'essai et erreur ou approchés à partir de valeurs existantes dans la littérature. Le modèle était capable de prédire les performances d'un BRM fonctionnant avec une aération intermittente mais avec une importante surestimation des MVS. Oliveira-

Esquerre et al. (2006) ont suggéré une modification de l'ASM3 en introduisant cinq paramètres cinétiques relatifs aux PMS dont les valeurs ont été adoptées du modèle ASM1-SMP de Lu et al. (2001). Les UAP et les BAP ont été fusionnés en une seule variable MP (produits microbiens). L'évaluation des deux modèles a été faite par l'étude d'un BRM immergé. Comparé à l'ASM1-SMP, le modèle ASM3 modifié a donné une estimation plus précise de la matière organique, alors que la simulation des nitrates du modèle de Lu et al. (2001) était meilleure.

Ahn et al. (2006) ont introduit les EPS dans le modèle ASM1-SMP (Lu et al., 2001) en intégrant un terme de perte d'EPS et en supposant que les BAP sont produits uniquement par hydrolyse des EPS. Cinq processus et huit paramètres ont été ajoutés. Ahn et ses collaborateurs ont réussi ensuite à lier les PMS au colmatage de la membrane (Lee et al., 2002 ; Cho et al., 2003 ; Cho et al., 2004). Mais la calibration du modèle biologique a été jugée inappropriée (Jiang et al., 2008). Janus et Ulanicki (2010) ont aussi proposé un modèle CES-ASM3 en incluant la formation des PMS et la dégradation des EPS. La production des UAP a été liée à la croissance bactérienne et la consommation du substrat, et celle des BAP a été associée au décès de la biomasse et à l'hydrolyse des EPS. Ce même modèle a été utilisé pour la description du colmatage membranaire (Janus, 2014).

Jiang et al. (2008) ont étendu le modèle ASM2d à un modèle ASM2dSMP comprenant les processus de formation et de dégradation des PMS. Leur modèle se distingue des autres modèles intégrant les PMS ; les UAP et les BAP sont dégradés par hydrolyse créant ainsi trois nouveaux processus et imposant des variations dans 13 autres. La détermination des paramètres et la calibration ont été réalisées par des essais en batch couplés à une caractérisation à l'aide d'un LC-OCD (« Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection ») (Jiang et al., 2010). Cette procédure a été recommandée par Fenu et al. (2010) pour ses résultats intéressants.

Les limitations de ASM1 étant devenues évidentes, il a été constaté que les efforts les plus récents de modélisation intégrant les PMS (Janus et Ulanicki, 2010 ; Tian et al., 2011 ; Fenu et al., 2011) sont des extensions d'ASM3 (Naessens et al., 2012). Tian et al. (2011) ont intégré les PMS à l'ASM3 en ajoutant deux composés (UAP et BAP) et de nouveaux processus. Les auteurs ont ensuite effectué une étude à l'échelle du laboratoire complète comprenant une collection exhaustive des données expérimentales à partir des essais en batch, pour la calibration du modèle, et des systèmes continus pour la validation. Les tests en batch ont servi à la mesure des cinétiques caractérisant les UAP et les BAP en utilisant des boues

adaptées aux conditions de TRS et de TRH de l'étape de validation. Des techniques d'analyse multiples ont été mises en œuvre pour la détermination des concentrations des UAP et des BAP : DCO, teneurs en protéines et carbohydrates, la fluorescence en utilisant les matrices d'excitation-émission (EEM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la chromatographie en phase gazeuse (GPC). La calibration a été faite à l'aide de tous les résultats expérimentaux obtenus, couplée à un contrôle de qualité des données basé sur la matrice d'information de Fisher (FIM). Ceci est considéré comme une bonne pratique de modélisation (Naessens et al., 2012 ; Rieger et al., 2012). Ensuite, le modèle a été validé sur une campagne d'opération continue d'un BRM fonctionnant sous le même TRH/TRS que pour les mesures en batch. Naessens et al. (2012) ont estimé que le modèle était bien calibré et validé, ils ont encouragé les recherches futures à suivre une telle procédure bien qu'ils trouvaient une validation dynamique aurait pu être plus instructive.

I.3.4. Adaptation des modèles ASM aux BRM

Même si le procédé de boues activées est le processus fondamental dans un BRM, rien ne mène à affirmer qu'il présente les mêmes paramètres stœchiométriques et cinétiques qu'un système conventionnel de boues activées (Dochain and Vanrolleghem, 2001). Il y avait un réel besoin d'étudier l'influence de la rétention totale sur la modification des caractéristiques biologiques des boues, à savoir évaluer si ces modèles ASM communément utilisés pour les systèmes conventionnels sont toujours aussi valables pour les BRM et relever les différences des paramètres entre les deux systèmes.

La modélisation des BRM à l'aide des modèles ASM a commencé depuis la « popularisation » de l'utilisation de l'ASM1 pour les procédés conventionnels de traitement d'eaux usées. Une première étude a été faite par Chaize et Huyard (1991) en utilisant les valeurs par défaut des paramètres d'ASM1. Le modèle non calibré a donné une estimation acceptable de la DCO et de l'azote total de l'effluent mais il n'a pas réussi à prédire la concentration des MVS surtout pour des BRM opérant à des TRH faibles et des TRS importants. Cela dévoile l'importance de la compréhension des paramètres et la calibration du modèle en tenant compte de la nature biologique et les conditions opératoires spécifiques du BRM. Différentes études ont relevé l'importance de plusieurs paramètres cinétiques sensibles ainsi que fractionnement de l'eau à l'entrée (Jiang et al. 2005 ; Sperandio et Espinosa, 2008 ; Delrue et al., 2010). Jiang et al. (2005) ont comparé les deux méthodes de caractérisation de l'eau à traiter (la méthode d'analyses chimiques, physiques et biologiques et la procédure

d'essai et erreur) afin de calibrer l'ASM1 pour un BRM à boucle externe. Des différences significatives entre les deux approches ont été observées, notamment pour les composés inertes particulaires (X_I) trouvée très importante par la méthode d'analyses expérimentales, ce qui engendré une nette surestimation des MES. Delrue et al. (2010) ont précisé que, malgré certaines difficultés, ASM1 est adapté à la modélisation des BRM à condition de réaliser une bonne caractérisation de l'eau à l'entrée et une calibration convenable de l'aération. Généralement, pour l'application des outils de modélisation aux stations réelles, il est préférable de caractériser l'eau brute par la méthode d'essai et erreur (Zuthi et al., 2012).

Sperandio et Espinosa (2008) ont étudié la prédiction d'ASM1 et ASM3 de l'évolution des MVS. Pour ASM1 la prédiction était précise pour des faibles TRS et une estimation a été observée pour un TRS élevé (110 j). En revanche, ASM3 a sous-évalué la teneur en MVS pour les TRS faibles avec une prédiction légèrement meilleure pour le TRS de 110 j. Jusqu'à présent, les études ne tranchent pas lequel, entre ASM1 et ASM3, est meilleur pour la modélisation des BRM, mais il est apparait qu'une calibration soigneuse est nécessaire particulièrement à cause de l'opération à des TRS élevés correspondant à une production de boues et un comportement des bactéries nitrifiantes spécifiques (Massé et al., 2006 ; Naessens et al., 2012).

Certains paramètres du BRM ont des effets considérables sur les paramètres cinétiques, tout comme la teneur en MES qui influence la production des boues en excès, la vitesse de transfert d'oxygène, les concentrations en matières azotées éliminées et résiduelles ainsi que la vitesse de consommation de l'oxygène (OUR) (Fenu et al., 2010a). L'étude de Jiang et al. (2005) a souligné l'effet très ou moyennement important du paramètre stœchiométrique Y_H et des paramètres cinétiques b_H , b_A , μ_H et μ_A sur la concentration des MES et la qualité de l'effluent.

Concernant l'impact du BRM sur la cinétique de nitrification, Jiang et al. (2005) a trouvé que la consommation d'ammonium est sensible aux paramètres de nitrification suivants, ordonnés du plus influent au moins influent : μ_A , b_A , K_{NH} , K_{OA} et Y_A . Manser et ses collaborateurs ont mené des études approfondies concernant l'influence de la séparation membranaire sur les nitrifiants. Ces études ont été faites sur un BRM et un système conventionnel opérant en parallèle (avec le même intrant et le même TRS). L'étude a visé la dynamique des populations (Manser et al., 2005a), la cinétique et le transfert de matière (Manser et al., 2005b) et le processus de décès (Manser et al., 2006). Selon les résultats du FISH (fluorescent in situ hybridization), une légère différence a été observée pour la composition en bactéries

nitritantes et nitratantes. Le même taux de nitrification maximal a été obtenu pour les deux systèmes. Il semblerait que l'étape de séparation n'agit en aucun cas sur les espèces nitrifiantes ou la nitrification elle-même (Manser et al., 2005a). Les coefficients de demi-saturation pour le substrat (K_{NH_4} et K_{NO_2}) apparaissent plus faibles et quasiment les mêmes pour les deux systèmes (tableau I.7). Par contre, le coefficient de demi-saturation relatif à l'oxygène présente une nette différence entre les deux procédés que ce soit pour les bactéries nitritantes ou les espèces nitratantes, avec des valeurs plus faibles dans le cas d'un BRM (tableau I.7).

Tableau I-7 : Dépendance des valeurs des coefficients de demi-saturation du procédé utilisé.

Coefficients de demi-saturation	BRM	Procédé conventionnel
K_{NH_4} (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	0,13±0,05	0,147±0,1
K_{NO_2} (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,17±0,06	0,287±0,2
$K_{O, AOB}$ (mg O ₂ /L)	0,18±0,04	0,79±0,08
$K_{O, NOB}$ (mg O ₂ /L)	0,13±0,06	0,47±0,04

Ces différences s'expliquent par l'effet de la taille des floes plus importante dans le système conventionnel sur le transfert de matière, comme il est connu que la taille des floes dans un BRM est plus petite, d'où les phénomènes de résistance à la diffusion deviennent de plus en plus négligeables (Manser et al., 2005b ; Masse et al., 2006). De même, les constantes de décès pour les espèces nitrifiantes (nitritantes et nitratantes) ont été comparées et des valeurs assez proches ont été retrouvées pour le décès en conditions aérobies, par opposition aux conditions d'anoxie où une vitesse de décès plus rapide est notée dans le cas d'un BRM (Manser et al., 2006) (tableau I.8).

Tableau I-8 : Vitesses de décès des espèces bactériennes sous différentes conditions.

Constante de décès b	Conditions aérobies		Conditions d'anoxie	
	BRM	Procédé conventionnel	BRM	Procédé conventionnel
Espèces nitritantes (AOB)	0,14±0,01	0,15±0,02	0,010±0,003	0,015±0,004
Espèces nitratantes (NOB)	0,14±0,01	0,15±0,01	0,020±0,009	<0,001
Espèces hétérotrophes	0,23±0,03	0,28±0,05	0,064±0,002	0,033±0,002

La modélisation d'un BRM par le moyen d'un modèle ASM1 modifié faite par Hocaoglu et al. (2011) a démontré que les cinétiques de nitrification et de dénitrification varient en fonction de l'âge de boues ; les valeurs calibrées des coefficients de demi-saturation doivent être réduite si l'âge de boues baisse. Néanmoins, il a été remarqué que contrairement à la nitrification la dénitrification est moins impactée par la configuration membranaire (Parco et al., 2007), à l'exception du coefficient de demi-saturation en oxygène K_{OH} légèrement plus bas dans le cas d'un BRM grâce à la taille de floccs réduite comme expliqué précédemment.

Quant à l'effet de la membrane sur les PMS, il est admis que, comparé au procédé conventionnel, des fractions larges de floccs, de bactéries, de biopolymères tels que les polysaccharides et les protéines et de colloïdes organiques sont majoritairement retenus par les BRM. Ceci peut changer d'une façon considérable les cinétiques de biodégradation dans le bioréacteur. Ce changement est plus significatif pour les carbohydrates que pour les protéines. Dans le cas d'un système de BRM opérant le plus souvent avec des faibles charges organiques, les molécules retenues peuvent avoir une influence importante sur les voies métaboliques bactériennes en permettant la consommation de ces métabolites à base de carbone (Furumai and Rittmann, 1992). Ne pas tenir compte des PMS résulte en une surestimation de la vitesse de croissance bactérienne et une sous-estimation sévère de la DCO soluble (Jiang et al., 2008), d'où l'extension des modèles pour remédier à ce problème. Toutefois, la bonne caractérisation de l'eau en entrée, c'est-à-dire son fractionnement, devient cruciale notamment la détermination de la fraction de DCO inerte soluble S_I pour pouvoir différencier lors des analyses entre les composés inerts provenant de l'entrée et ceux d'origine bactérienne.

Enfin, les recherches menées sur les PMS dans un BRM ont révélé que leur concentration en équilibre ne peut pas être un paramètre constant puisque c'est une variable dynamique qui n'est pas seulement le résultat des mécanismes de production et de dégradation, mais dépend aussi de la rétention des PMS par la barrière membranaire (Fenu et al., 2010a).

I.4. Production de boues dans un BRM

Les équations utilisées pour le dimensionnement des bassins biologiques s'appuient sur des bilans de matière en régime stationnaire. Une fois l'hydrodynamisme du réacteur est fixé, le dimensionnement est défini par trois éléments principaux que sont le TRH, le TRS et la charge organique appliquée. Le TRH représente le temps de contact moyen pour l'échange de matière entre l'eau à traiter et les microorganismes décomposeurs maintenus dans le réacteur. Le TRS, traduisant le rapport entre la biomasse présente dans le réacteur et le flux de

biomasse extrait du système, définit le temps imparti à la biomasse pour dégrader et assimiler les fractions polluantes présentes dans l'eau à traiter. Quant à la charge organique, elle quantifie le flux de la pollution organique à dégrader rapporté soit au volume utile du bassin biologique, donnant une charge volumique (C_v) donnée par l'équation I.29, soit à la biomasse présente dans le réacteur, c'est alors une charge massique (C_m) décrite par l'équation I.30 :

$$C_v = \frac{QS_0}{V} \quad (I.29)$$

$$C_m = \frac{Q \times S_0}{X_{MVS} \times V} \quad (I.30)$$

Où : Q : le flux volumique de l'eau à traiter (m^3/j)

S_0 : la concentration en composés organiques dans l'eau à traiter ($kg\ DCO/m^3$)

V : le volume du réacteur (m^3)

X_{MVS} : la concentration en biomasse dans le réacteur assimilée à la teneur en matières volatiles en suspension.

Le choix du TRH et du TRS ou C_m et C_v est déterminant pour les performances du système déduites à travers les paramètres suivants :

- Le taux de conversion observé Y_{obs} , appelé aussi production relative de boues par le système biologique, représentant le flux de biomasse produit rapporté au flux de pollution éliminée :

$$Y_{obs} = \frac{\text{Flux de boues produites}}{\text{Flux de pollution éliminée}} \quad (I.31)$$

- Les besoins en oxygène Y_{O_2} , exprimés par un rapport représentant le flux d'oxygène à fournir rapporté au flux de pollution à dégrader :

$$Y_{O_2} = \frac{\text{Flux d'oxygène à fournir}}{\text{Flux de pollution à traiter}} \quad (I.32)$$

A partir des besoins en oxygène, les besoins en énergie à dépenser pour fournir cet oxygène peuvent être déterminés.

Dans un BRM, la rétention complète des boues par la séparation membranaire permet de maintenir une forte teneur en MES dans le bioréacteur, ce qui accroît le TRS et réduit le ratio Substrat/Biomasse. Un TRS important minimise la production de boues alors qu'un faible ratio Substrat/Biomasse permet de travailler à des TRH faibles (Yoon et al., 2004). Par conséquent, une diminution de la production de boues peut être obtenue pour des BRM opérant à de faibles TRH (Rosenberger et al., 2002). Mais cela n'est plus valable si la teneur

en MVS est fixée, ce qui fait que la production de boues minimale et le TRH le plus faible ne peuvent pas être atteints simultanément (Yoon et al., 2004).

Dans le cas de rétention totale de la biomasse, ce qui signifie des TRS très longs, des rendements de production de boues très faibles sont observés (Muller et al., 1995 ; Heran et al., 2008). Par des simulations à différents TRS, Jorge et al. (2009) ont remarqué que le taux de conversion Y_{obs} baisse si le TRS augmente mais que cette diminution n'est plus significative au delà d'un TRS de 30 j.

La production de boues est étroitement liée à la charge massique (C_m), plus la C_m est importante, plus la production de boues augmente indépendamment de l'effluent utilisé (Lee et al., 2003 ; Massé et al., 2006). Mais il faut noter que l'effet de la C_m peut être masqué par la variation du TRS si la teneur en MVS augmente dans le réacteur due à une augmentation du TRS. En effet, la C_m diminue avec l'augmentation de la concentration des MVS, par conséquent il est impossible de savoir si la baisse de la production de boues est engendrée par l'augmentation du TRS ou par la baisse de la C_m .

D'autres facteurs peuvent réguler la production de boues telle que la nature de l'effluent à traiter. L'influence de la fraction inerte présente dans les eaux usées domestiques sur la production de boues était majeure selon l'étude de Salhi (2003). L'augmentation de la fraction des composés inertes dans l'eau de 10% à 20% a fait passer le rendement de production de boues Y_{obs} de 0,35 à 0,43 g DCO/g DCO éliminée. Heran et al. (2008) montrent qu'à des âges de boues trop élevés l'augmentation observée au niveau de la concentration des MVS n'est pas due à une augmentation de l'activité bactérienne qui reste constante. Elle est attribuée plutôt à une accumulation d'inertes composés principalement de débris cellulaires, des bactéries mortes et des produits microbiens très lentement ou non-biodégradables. Les simulations de Lobos et al. (2009) vont dans le même sens que ces études. Il a été noté que la biomasse active se stabilise à un TRS bien défini (30 j) alors que les MES continuent à augmenter linéairement, ceci est expliqué par l'accumulation des inertes provenant de l'effluent et de l'activité bactérienne. La biomasse active se trouve alors « diluée » dans la matrice boue et cette dilution est d'autant plus significative que la fraction de composés inertes particuliers dans l'eau d'entrée est importante (figure I.7).

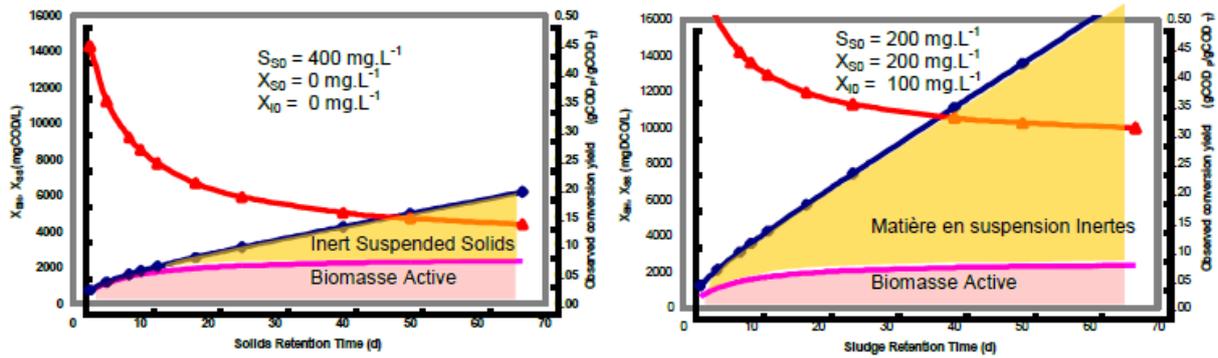


Figure I-7 : Effet du TRS et de la fraction d'inertes particulières de l'eau à traiter sur la composition des boues et le taux de conversion Y_{obs} (Lobos et al., 2009).

Une fois la teneur en MES est connue, l'énergie nécessaire au transfert de l'oxygène peut être calculée en utilisant la relation I.33 proposée par Drews et Kraume (2005) qui prend en considération l'influence des MES (Krampe et Krauth, 2003).

$$\Phi_{O_2} = \alpha K_L a (C^* - C) \quad \text{avec } \alpha = e^{-0,08788 \text{ MES}} \quad (\text{I.33})$$

Où Φ_{O_2} : le flux d'oxygène à fournir

α : le facteur de correction quantifiant l'effet des MES

$K_L a$: le coefficient de transfert de l'oxygène

C^* : la concentration saturante de l'oxygène dans les conditions opératoires données

C : la concentration d'oxygène dissous dans les boues

MES : la concentration des MES dans le milieu

La minimisation de la production de boues réduit les besoins en oxygène et par suite les coûts liés à l'aération. La biomasse active et ses besoins en oxygène évoluant peu en fonction du TRS, Lobos et al. (2009) ont remarqué que le gain apporté par l'augmentation du TRS par rapport à la minimisation de la production de boues devient négligeable si on continue à augmenter l'âge de boues. Les besoins en énergie deviennent considérablement importantes à cause de la croissance linéaire des MES due, comme expliquée plus haut, à l'accumulation des composés particuliers inertes (figure I.8).

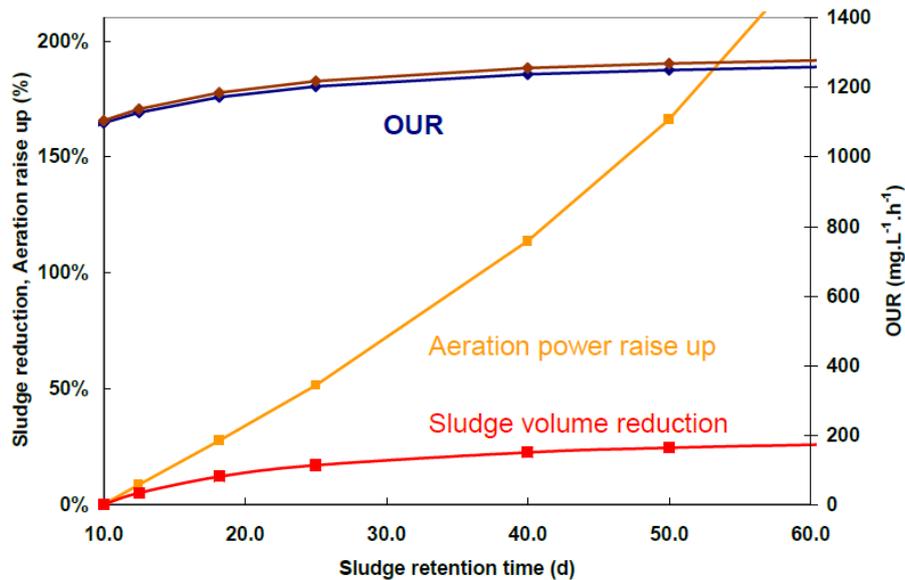


Figure I-8 : Effet du TRS sur la réduction de la production de boues et la consommation d'énergie (Lobos et al., 2009).

I.5. Respirométrie

La teneur en MVS a été longtemps assimilée à la concentration en biomasse active or plusieurs auteurs ont démontré que les MVS ne se composent pas seulement de la biomasse active mais également une fraction organique inerte provenant de l'eau en entrée et du métabolisme bactérien (Heran et al., 2008 ; Lebègue et al., 2008 ; Spérandio et Espinosa, 2008 ; Lobos et al., 2009). L'étude d'Espinosa (2005) sur des boues alimentées par des eaux usées urbaines a montré que la fraction de la biomasse active ne dépasse pas 57% des MVS. Maintes études ont été menées afin d'identifier la microbiologie des boues activées (Gilbride et al., 2006), mais beaucoup de difficultés ont été rencontrées dont on cite la structure très agrégée des boues et la complexité de désagréger les floccs au risque de causer le décès de certaines cellules, la nécessité de convertir le nombre de bactéries en un équivalent masse de bactérie exprimé en poids sec, l'impossibilité d'utiliser des techniques mises au point pour des cultures pures comme l'analyse d'image assistée par ordinateur (Van Wambeke, 1995), et enfin le coût d'investissement élevé de certaines analyses telles que les sondes de la méthode FISH nécessitant une sonde spécifique pour chaque type de bactéries.

C'est ainsi que la respirométrie a gagné en importance, elle est rapidement devenue l'outil le plus utilisé permettant la caractérisation de la viabilité de la biomasse. Elle repose sur la mesure en ligne de la vitesse de consommation d'oxygène OUR (pour 'Oxygen Uptake Rate') par les populations épuratives placées dans des conditions expérimentales définies (Spanjers et al., 1999 ; Rodriguez et al., 2011). L'intérêt porté à la respirométrie par rapport à d'autres

techniques basées sur la vitesse de consommation du substrat s'explique par le fait que la concentration de l'oxygène dissous peut être mesurée facilement et de façon continue avec, relativement, peu d'effort expérimental tout en obtenant des données de bonne qualité (Vanrolleghem et Verstraete, 1993). La respirométrie est alors considérée comme un outil rapide et fiable (Spanjers et Vanrolleghem, 1995). D'une part, l'objectif de la respirométrie est de pouvoir suivre durant les phases d'acclimatation, stationnaires ou de stress généré l'évolution de l'activité des espèces hétérotrophes et autotrophes consommant l'oxygène comme accepteur d'électron final dans la chaîne respiratoire. Cette consommation de l'oxygène est reliée directement à la consommation du substrat et la croissance de la biomasse ce qui permet d'estimer les teneurs en biomasse active présente dans le milieu (Vanrolleghem et al., 1999). D'autre part, elle permet de caractériser et donc fractionner l'eau à traiter et de calibrer ou déterminer les paramètres cinétiques pour la population dans son ensemble ou pour des populations sélectionnées par l'utilisation de relations classiques (relations stœchiométriques définies à partir de voies métaboliques connues) liant la consommation du substrat à celle de l'oxygène (Vanrolleghem et Spanjers, 1998 ; Damayanti et al., 2010).

De façon générale, trois vitesses remarquables de respiration peuvent être mesurées (Villain, 2012) :

- La vitesse de respiration endogène (OUR_{end}) : Elle représente la consommation de l'oxygène par la biomasse active en l'absence d'un substrat exogène (provenant de l'eau usée). Elle est induite par les mécanismes de dégradation des résidus cellulaires (utilisés comme substrat pour la formation de biomasse), de respiration des protozoaires (Ray et Peters, 2008), de mobilité des cellules et de consommation d'énergie pour la maintenance.
- La vitesse de respiration exogène maximale ($OUR_{exo,max}$) : C'est la vitesse de consommation d'oxygène par les microorganismes en présence d'un excès de substrat.
- La vitesse de respiration spécifique (SOUR) : Elle correspond à la vitesse de consommation de l'oxygène mesurée dans des conditions de respiration endogène ou de respiration exogène maximale rapportée à la concentration en MES ou le plus souvent en MVS. Elle décrit la respiration spécifique des espèces actives. Cependant cette vitesse est souvent critiquée ; elle est considérée comme non représentative vu qu'en plus de la biomasse active, les MVS comprennent une fraction organique inerte qui ne peut pas être négligée.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre de synthèse bibliographique, des notions de base ont été rappelées, axées sur trois volets que sont :

- Le premier volet a présenté les mécanismes responsables du traitement biologique des composés azotés communément rencontrés dans les eaux usées urbaines et les différentes populations épuratives, ainsi que l'effet de certains facteurs déterminants (pH, température, concentration d'oxygène dissous...). Notamment, le ratio DCO/N a été identifié comme facteur limitant de la dénitrification par suite limitant l'élimination de l'azote dans le cas d'une opération sous faible charge organique.

- Le deuxième volet a concerné le colmatage membranaire considéré comme le frein majeur du développement des BRM. Une description des processus prenant part à ce phénomène a été faite tout en étalant la contribution des propriétés biologiques et des paramètres opératoires à chaque type ou échelle du colmatage. Le choix de faibles ratios DCO/N réduit la teneur en MES et en substances colmatantes, plus particulièrement les PMS, ce qui permettrait de minimiser le colmatage. De plus, quelques stratégies de nettoyage physique en ligne ont été énumérées.

- Le troisième volet a été consacré à la modélisation des BRM en par les modèles ASM. Les principes et les concepts des modèles ASM1 et ASM3 aussi bien que les modèles modifiés intégrant les PMS sont détaillés. L'adaptation des modèles, développés à la base pour les systèmes conventionnels, a été étudiée confirmant l'applicabilité de la famille des modèles ASM aux BRM. Une fois validés sur des études expérimentales, ces modèles sont utilisés pour des objectifs variés : (i) étudier l'impact des paramètres afin d'optimiser le fonctionnement du système, (ii) définir les limitations du procédé sous des conditions opératoires données et (iii) dimensionner l'unité en se basant sur des équations établies en régime permanent par linéarisation des modèles.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Dispositif expérimental

Ce travail expérimental est la suite des travaux de thèse de Yang (2014) au cours desquels quatre campagnes ont été menées pour étudier les performances de la nitrification couplée à la dénitrification sous l'effet de deux rapports DCO/N égaux à 5 et 3,5 à deux TRS distincts que sont 40 et 60 j. Les conditions opératoires de ces campagnes sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II-1 : Les conditions des campagnes conduites par Yang (2014).

	DCO/N	TRS (j)	TRH (h)	$C_{V_{DCO}}$ (kg DCO/m ³ /j)	C_{V_N} (kg N/m ³ /j)
C1	5	40	12	0,81	0,16
C2	3,5	40	12	0,56	0,16
C3	3,5	60	12	0,56	0,16
C4	5	60	12	0,81	0,16

Il a été décidé de réaliser l'étude expérimentale sur des unités pilote de laboratoire alimentées par des effluents synthétiques afin de mieux contrôler les réactions biologiques et dissocier l'influence des paramètres qui peuvent entrer en interaction.

Deux campagnes ont été conduites en utilisant deux pilotes décrits ci-dessous.

II.1.1. Pilote 1

La 1^{ère} campagne de cette étude (qui correspond à la 4^{ème} campagne de Yang (2014)) a été faite en collaboration avec Yu Yang en utilisant le pilote, noté « pilote 1 », présenté dans la figure II.1.

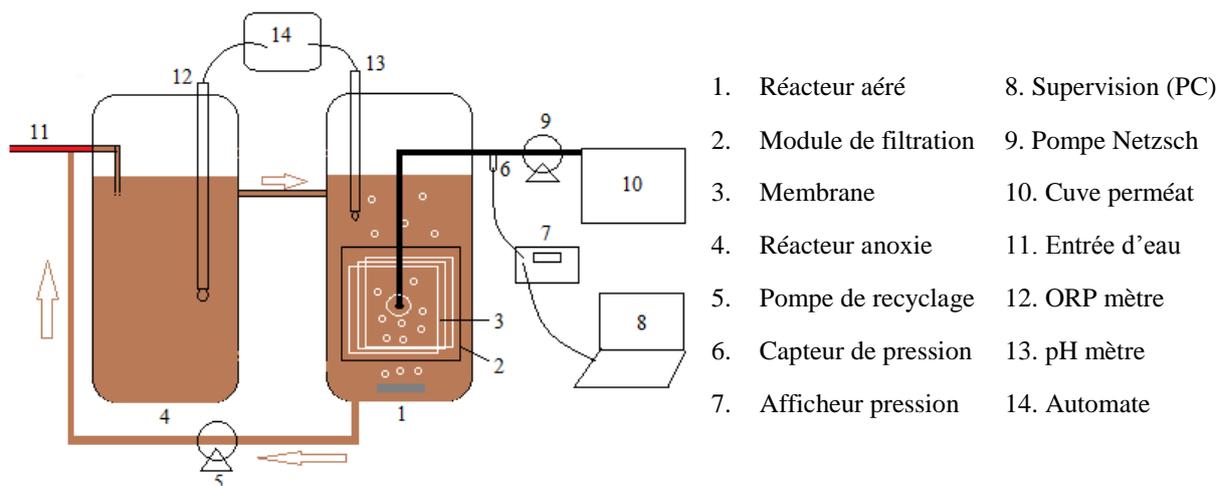


Figure II-1 : Schéma simplifié du « Pilote 1 » utilisé lors de la 1ère campagne.

Le BRM se compose de deux compartiments de 30L de volume. Le 1^{er}, dédié à la dénitrification, est maintenu sous conditions d'anoxie alors que le 2^{ème}, où le module membranaire est placé, est aéré pour permettre la nitrification. Une agitation mécanique est utilisée dans le 1^{er} bassin dans le but de maintenir les composés particuliers en suspension et donc l'homogénéité du milieu. Ceci est réalisé dans le bassin aéré par un système d'injection d'air installé à la base du module membranaire qui permet à la fois (i) d'assurer le mélange du réacteur (supposé parfaitement agité) (ii) fournir l'apport d'oxygène nécessaire à l'activité aérobie des bactéries épuratives, et (iii) induire un effet de cisaillement pariétal par le passage des bulles d'air servant à limiter le macro-colmatage généralement observé au niveau de la surface membranaire et entraîné par les fractions particulières présentes dans la suspension. Le débit d'air injecté au sein du réacteur est fixé mais sa valeur (qui dépend des variations de pression au réseau collectif) n'est pas régulée automatiquement, par contre, l'aération a toujours été suffisante pour assurer des conditions strictement d'aérobie dans le réacteur avec une teneur en oxygène dissous supérieure à 5 mg O₂/L.

Le substrat concentré est apporté à débit constant dans le bassin anoxie par une pompe péristaltique. Un apport d'eau de robinet, contrôlé par une régulation de niveau située dans le bassin aéré, assure la dilution nécessaire de l'alimentation. Un déversoir, liant les deux compartiments, induit un écoulement gravitaire à débit constant de la suspension biologique du compartiment anoxie vers l'aéré. Le retour des boues du bassin aéré à l'anoxie se fait au même débit au moyen d'une pompe péristaltique. Différentes sondes sont utilisées pour le contrôle, à savoir une sonde pH maintenant un pH entre 7,2 et 7,5 par ajout en cas de besoin d'une solution concentrée de soude, et le suivi en ligne des paramètres qui se fait par un capteur du potentiel redox placé dans le bassin anoxie et des capteurs de formes azotés (N-NH₄⁺ et N-NO₃⁻), de la température et de l'oxygène dissous immergés dans le compartiment aéré. Le TRS ou l'âge des boues est imposé par une extraction journalière d'un volume de boues fixé. Quant au TRH, il est fixé par le débit d'eau filtrée. La filtration s'opère sur des cycles à un débit imposé par une pompe à un débit constant du type queue de cochon. Chaque cycle de filtration dure 10 minutes comme décrit dans le tableau II.2.

Pendant chaque cycle, l'eau est filtrée et récoltée durant 8,75 min, ensuite un rétrolavage de 45s retourne une partie de l'eau filtrée dans le réacteur. La filtration et le rétrolavage sont séparés de périodes de relaxation, c'est-à-dire des arrêts de pompe, qui durent 15s pour permettre l'inversion du sens de rotation de la pompe.

Tableau II-2 : Différentes étapes du cycle de filtration.

Etape	Durée (min)
Filtration	8,75
Relaxation	0,25
Rétrolavage	0,75
Relaxation	0,25

II.1.2. Pilote 2

Le pilote 1 a été modifié afin d'optimiser les dépenses énergétiques, liées notamment à l'aération membrane, et de pouvoir évaluer l'influence du nettoyage physique sur le colmatage de la membrane. La figure II.2 décrit ce nouveau pilote appelé « pilote 2 ».

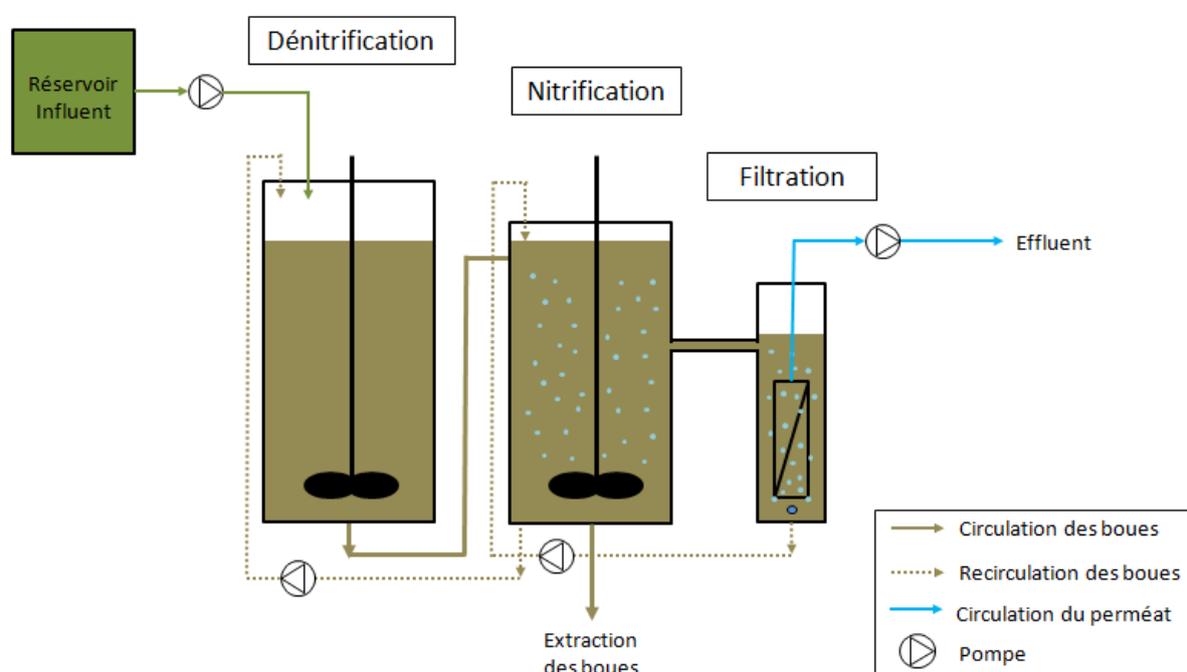


Figure II-2 : Schéma représentatif du « Pilote 2 ».

Comme indiqué ci-dessus, le volume aéré se compose de deux compartiments aérés, dont un contenant le module membranaire. En fait, la nitrification se passe dans le 1^{er} bassin aéré présentant un volume de 26,5 L, alors que le 2^{ème} bassin aéré, lié au 1^{er} bassin aéré par un déversoir et une pompe péristaltique (tout comme la liaison entre les deux bassins du pilote 1) fait seulement 4,8 L de volume. Il a été construit pour contenir uniquement le module membranaire. L'aération dans le 1^{er} bassin aéré, qu'on nomme « bassin nitrifiant », est fournie de telle façon que la concentration de l'oxygène dissous dépasse 2 mg O₂/L, concentration à

laquelle la nitrification est à 85% de sa vitesse maximale. L'aération n'étant plus conséquente, un système d'agitation mécanique est installé dans ce bassin pour éviter la décantation des boues. Quant au 2^{ème} bassin, désigné par « bassin membrane », l'aération appliquée est beaucoup plus importante pour réussir à lutter contre le dépôt des matières particulaires et la formation du gâteau de filtration sur la membrane. Le débit d'aération est imposé à des valeurs variant selon l'étude.

Le pilote 2 a le même fonctionnement du pilote 1. Les mêmes capteurs et sondes sont utilisés aux mêmes emplacements, ils ne figurent pas sur le schéma de l'unité pour ne pas l'encombrer.

II.1.3. Module membranaire

Le module membranaire se compose de trois membranes planes d'ultrafiltration conçu par Microdyn Nadir. Il a une compacité élevée par rapport à certaines membranes planes avec une surface filtrante de 0,34 m² pour une épaisseur de 2 mm. La filtration se fait en mode externe/interne.

Tableau II-3 : Caractéristiques de la membrane.

Type	Plane
Matériau	Polyethersulfone (PES)
Diamètre des pores (mm)	0,04
Epaisseur de la membrane (mm)	2
Surface filtrante (m ²)	0.34
Densité de conditionnement (m ² /m ³)	220



Figure II-3 : Le module membranaire.

II.2. Caractéristiques du substrat synthétique d'alimentation

Au démarrage, le pilote estensemencé par des boues provenant d'une station d'épuration de la commune de Saint Clément de Rivière, proche de Montpellier dont la filière de traitement est basée sur un procédé biologique du type « boues activées » opérant sous faible charge massique, ces boues sont alors adaptées à la nitrification.

Après l'ensemencement initial, le BRM est alimenté de façon continue par un substrat synthétique simple et totalement biodégradable, composé de sels de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) comme source d'azote ammoniacal. L'apport en carbone organique est assuré par des proportions égales d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et d'acétate de sodium trihydraté (CH_3COONa , $3 \text{ H}_2\text{O}$). Le phosphate d'ammonium ($\text{N}_2\text{H}_3\text{PO}_4$) est ajouté pour maintenir un rapport DCO/N/P égal à 150/5/1, nécessaire à la croissance bactérienne (Han et al., 2005 ; Barrioz-Martinez, 2006). La quantité de carbone minéral requise pour le déroulement de la nitrification et la croissance des espèces autotrophes est ramenée par l'eau de robinet (TAC=30 à 35°F) pompée par le système de régulation de niveau situé dans le bassin aéré pour le pilote 1 et dans le bassin nitrifiant du pilote 2. Un apport supplémentaire en sels de carbonates de sodium peut être ajouté si le cas se présente.

II.3. Techniques analytiques

Les performances globales du BRM dans les conditions opératoires choisies sont évaluées au moyen d'analyses régulièrement effectuées sur des échantillons prélevés des différents bassins et du perméat. Plusieurs grandeurs sont mesurées : les concentrations des formes azotées, des MES et des MVS ainsi que la DCO et la teneur en PMS calculée à travers les concentrations des protéines et les polysaccharides. L'activité de la biomasse est suivie par respirométrie et mesure des vitesses de consommation du substrat. Enfin, le caractère colmatant de la suspension est caractérisé au moyen de l'évolution de la PTM au cours de l'opération, la granulométrie, les essais de filtration frontale et par mesure des résistances hydrauliques spécifiques à chaque type de colmatage.

II.3.1. Suivi des formes azotées

Deux types d'analyse sont mis en œuvre pour la détermination des concentrations des composés azotés que sont la mesure en ligne et les mesures ponctuelles. La mesure en ligne concerne les concentrations en N-NH_4^+ et N-NO_3^- qui se fait par des sondes industrielles (WTW MIQ/TC 2020XT) placées dans le bassin aéré du pilote 1 et le bassin nitrifiant pour le pilote 2. Les mesures ponctuelles sont assurées par des méthodes spectrophotométriques. Tout

échantillon issu de la suspension est filtré en utilisant un papier filtre en fibres de verre du type Whatman® GF/C, le filtrat obtenu est dosé dans des kits LCK 303 pour l'ammonium, des tubes LCK 342 pour le nitrite et des kits LCK 340 pour le nitrate. La lecture des valeurs se fait à l'aide d'un spectrophotomètre HACH LANGE DR 3900.

Les échantillons prélevés du perméat sont dosés directement puisqu'ils ne contiennent pas des matières en suspension.

II.3.2. Suivi des MES et des MVS

Les MES englobent les particules minérales et organiques présentes dans la suspension biologique, alors que les MVS représentent uniquement la fraction organique des MES. Ces deux grandeurs sont mesurées selon la norme AFNOR NFT 90-105 pour les MES et AFNOR NFT 90-029 pour les MVS. Un volume (V) bien défini de l'échantillon à caractériser est filtré sur un papier filtre Whatman® GF/C ayant une masse à vide m_0 . L'ensemble du filtre avec les matières retenues est placé à l'étuve à 105°C pour deux heures minimum. Ensuite, le filtre et le dépôt sont remis à température ambiante dans un dessiccateur et pesés donnant une masse m_1 . La teneur en MES, notée MES tout court, est alors déterminée par la relation II.1.

$$MES = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (\text{II.1})$$

Afin de calculer la concentration des MVS, désignée par MVS, le filtre et les matières sèches sont mis dans un four à 550°C. Deux heures plus tard, ils sont sortis et placés dans un dessiccateur pour se revenir à la température ambiante. Ils sont alors pesés et la masse m_2 est obtenue. Le calcul de concentration se fait par la formule suivante :

$$MVS = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{II.2})$$

II.3.3. Suivi des fractions organiques

De la même manière que pour la détermination des teneurs en formes azotées, la mesure de la DCO quantifiant la matière organique dissoute dans l'échantillon se fait par spectroscopie. Par conséquent, une filtration préalable des échantillons est requise. La quantification se fait selon la méthode HACH conforme à la norme AFNOR NFT 90-101 qui repose sur une réaction d'oxydation de l'échantillon filtré par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans un milieu sulfurique (sulfates d'argent) et une minéralisation à 140°C pendant 2 heures. La DCO équivalente à la quantité de bichromate consommée par l'oxydation des composés organiques

est lue directement sur le HACH LANGE DR 3900. Des tests tubes (HC246053) ont été utilisés mais ensuite ils ont été remplacés par des kits LCK 414 d'usage plus simple.

II.3.4. Suivi des protéines et des polysaccharides

Dans notre cas, les PMS sont issus de l'activité bactérienne uniquement puisqu'il n'y a pas d'apport de protéines, de polysaccharides ou de substances humiques dans le substrat synthétique. Or les substances humiques ne peuvent pas provenir que d'une source externe, ce qui fait que ces substances ne sont pas présentes dans le milieu réactionnel et même si ces substances sont initialement présentes dans les boues au moment de l'ensemencement, elles seraient rapidement lessivées du réacteur puisqu'elles ont un faible poids moléculaire ce qui fait qu'elles sont faiblement retenues par la membrane.

Les PMS sont alors quantifiés au travers des teneurs en protéines et polysaccharides.

II.3.4.1. Dosage des protéines

Les concentrations des protéines sont mesurées par la méthode de Lowry modifiée par Frolund et al. (1995). Elle consiste à former un complexe entre le sulfate de cuivre CuSO_4 et les liaisons peptidiques en milieu alcalin. Le complexe formé réduit les acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques du réactif de Folin-Ciocalteu donnant un second complexe de couleur bleue dont l'intensité est mesurée au spectrophotomètre à 750 nm. En principe il fallait quantifier le développement de la couleur bleue en présence et en absence du CuSO_4 ce qui permet de différencier les protéines des substances humiques, sauf que cette étape n'est plus nécessaire vu qu'on ne devrait pas avoir des substances humiques dans le milieu. Une solution de travail, appelée solution A, doit être préparée. Pour un volume final de 100 ml, elle contient du sulfate de cuivre à 1% (1 ml), du tartrate de sodium et de potassium à 2% (1 ml), de la soude à 0,2 mol/L (49 ml) et du carbonate de sodium à 4% (49 ml). Le protocole de dosage est représenté dans la figure II.4.

L'étalonnage se fait par des solutions de BSA (bovine serum albumin), les concentrations obtenues sont alors exprimées en mg BSA/L.

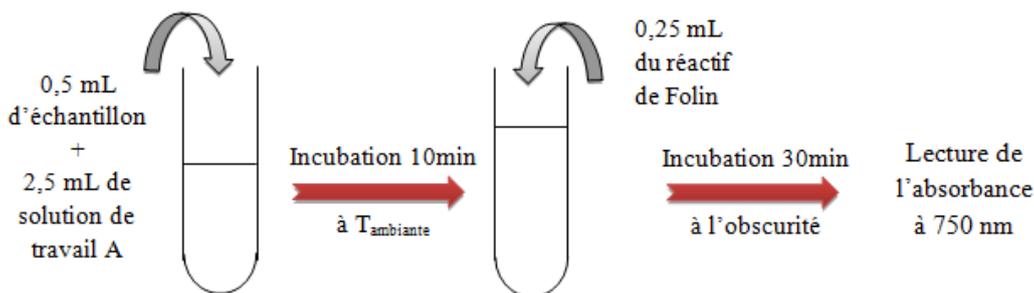


Figure II-4 : Protocole de dosage des protéines en absence de substances humiques selon la méthode de Lowry modifiée.

II.3.4.2. Dosage des polysaccharides

Ce dosage est effectué par la méthode de Dreywood (1946). La réaction entre l'anthrone et les sucres est visualisée par une couleur verte. Le réactif à l'anthrone est préparé à raison de 2 g/L dans de l'acide sulfurique concentré. L'échantillon est ajouté au tube contenant le réactif à l'anthrone et placé dans un bain eau-glace pour bloquer la réaction. Une fois tous les tubes sont prêts, ils sont placés dans un bain marie 100°C pendant 10 min exactement (d'où la nécessité de blocage de la réaction si plusieurs échantillons doivent être mesurés). Pendant ces 10 min les polysaccharides sont hydrolysés par l'acide sulfurique et les monosaccharides formés sont déshydratés par l'anthrone d'où l'apparition de la couleur verte. Les tubes sont ensuite refroidis pendant 30 min et l'absorbance peut être lue à 620 nm (figure II.5).

Les teneurs en polysaccharides sont données en mg glucose (mg GLU) par litre puisque des solutions de glucose à des concentrations distinctes sont utilisées pour l'étalonnage.

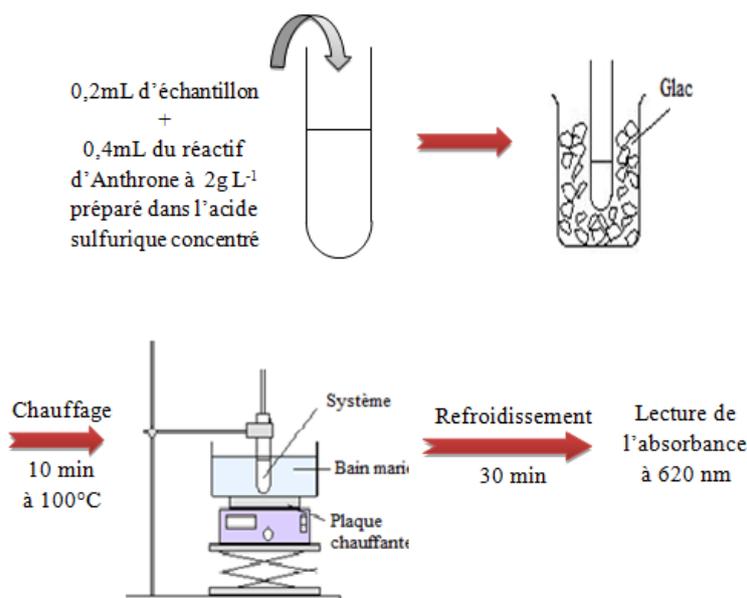


Figure II-5 : Protocole de dosage des polysaccharides selon la méthode de Dreywood.

II.3.5. Respirométrie

La respirométrie est la mesure de la vitesse de consommation de l'oxygène, notée OUR. Comme expliquée dans la section I.5., deux vitesses de consommation d'oxygène caractérisent l'activité bactérienne que sont la vitesse obtenue en absence totale de substrat désignant une respiration endogène : OUR_{endo} et celle observée en présence du substrat correspondant à une respiration exogène : OUR_{exo} .

Pour réaliser ces mesures ex-situ, le dispositif expérimental représenté dans la figure II.6 est utilisé. Il se compose d'une cellule hermétique de 250 ml parfaitement mélangée grâce à un agitateur magnétique et dans laquelle se trouve la sonde à oxygène (Oxi 330i, WTW[®]) reliée à un ordinateur qui enregistre l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans les boues. Aucun échange gazeux n'est possible avec l'extérieur ce qui entraîne une diminution au cours du temps de la teneur en oxygène dissous dans la cellule due à la respiration des espèces actives.

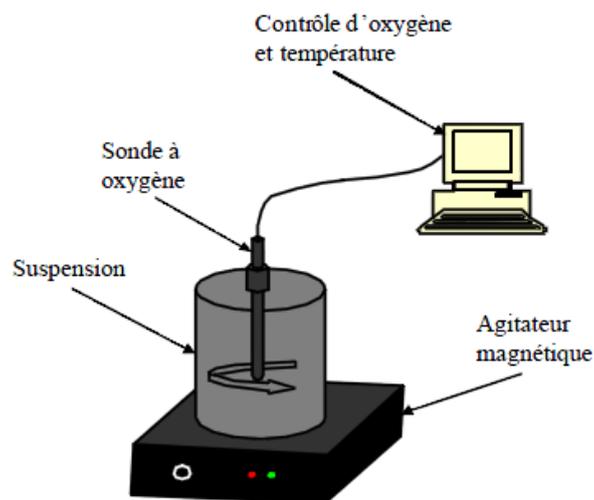


Figure II-6 : Dispositif expérimental pour la mesure de la respirométrie.

Pour les essais en conditions endogènes, les boues prélevées du réacteur doivent être aérées pendant 24h afin de s'assurer que tout le substrat présent est consommé et que les boues sont passées à la respiration endogène. Ensuite, ces boues sont introduites dans la cellule fermée et la consommation d'oxygène est suivie.

L'évolution de l'activité des populations autotrophes et hétérotrophes est régulièrement suivie. Pour ce faire, les réponses en OUR à l'injection de substrats et inhibiteurs spécifiques aux espèces présentes sont enregistrées. Les inhibiteurs utilisés dans cette étude et servant à différencier les activités de chaque population sont l'allyl-thio-urée (ATU) et le chlorate de

sodium (NaClO_3). Une solution d'ATU à 10 mg/L inhibe l'activité des Nitrosomonas (Hooper et Terry, 1973), alors qu'une solution de NaClO_3 à 10 mmol/L inhibe l'activité des Nitrobacters (Hynes et Knowles, 1983).

Plusieurs mesures de la vitesse de disparition de l'oxygène dissous peuvent être effectuées (Yang, 2014) :

i. Un suivi réalisé directement suite au prélèvement des boues du bassin aéré du réacteur qui permet de déterminer la vitesse de respiration de toute la biomasse active dans les conditions du réacteur ($\text{OUR}_{\text{Réacteur}}$).

ii. Un suivi de l'oxygène dissous des boues en conditions endogènes donnant la vitesse de respiration endogène de l'ensemble des espèces présentes (OUR_{endo}).

iii. Un suivi fait à partir de boues en conditions endogènes avec une injection de solutions d'ATU et de NaClO_3 , permettant de déterminer la vitesse de respiration endogène associée aux espèces hétérotrophes seulement ($\text{OUR}_{\text{endohétérotrophe}}$), par conséquent on peut distinguer la respiration endogène des hétérotrophes de celle des autotrophes. Suite à l'ajout des deux inhibiteurs, une impulsion de DCO, qui représente le substrat pour les bactéries hétérotrophes, est réalisée. La vitesse de consommation l'oxygène due à la dégradation de la matière organique est alors mesurée (OUR_{DCO}).

iv. Un suivi mené sur des boues en respiration endogène auxquelles on applique une injection d'une solution de NaClO_3 ce qui donne la vitesse de respiration endogène des nitrosomonas et des bactéries hétérotrophes ($\text{OUR}_{\text{NaClO}_3} = \text{OUR}_{\text{endohétérotrophe+nitrosomonas}}$). Par une impulsion de NH_4Cl apportant l'azote ammoniacal, substrat des nitrosomonas, et suivant l'injection de l'inhibiteur, la vitesse de consommation de l'oxygène dissous due à la dégradation du NH_4 est ainsi évaluée (OUR_{NH_4}).

v. Un suivi réalisé, toujours à partir d'un échantillon de boues placées en conditions endogènes, par une injection d'une solution d'ATU donnant la respiration endogène de l'ensemble Nitrobacter et bactéries hétérotrophes ($\text{OUR}_{\text{ATU}} = \text{OUR}_{\text{endohétérotrophe+nitrobacter}}$). Cette injection est suivie d'une impulsion de NaNO_2 source de NO_2 pour les nitrobacters, la vitesse de consommation de l'oxygène dissous due à la dégradation du NO_2 est alors estimée (OUR_{NO_2}).

A partir de toutes les vitesses obtenues, les vitesses de consommation d'oxygène suivantes peuvent être déduites :

$$\text{OUR}_{\text{endo nitrosomonas}} = \text{OUR}_{\text{endo}} - \text{OUR}_{\text{ATU}} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{OUR}_{\text{endo nitrobacter}} = \text{OUR}_{\text{endo}} - \text{OUR}_{\text{NaClO}_3} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{OUR}_{\text{exo hétérotrophe}} = \text{OUR}_{\text{DCO}} - \text{OUR}_{\text{endo hétérotrophe}} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{OUR}_{\text{exo nitrosomonas}} = \text{OUR}_{\text{NH}_4} - \text{OUR}_{\text{NaClO}_3} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{OUR}_{\text{exo nitrobacter}} = \text{OUR}_{\text{NO}_2} - \text{OUR}_{\text{ATU}} \quad (\text{II.7})$$

Il est à noter que la valeur du $\text{OUR}_{\text{endo hétérotrophe}}$ est mesurée directement lors du 3^{ème} suivi de la respirométrie.

II.3.6. Vitesses maximales de consommation du substrat et d'oxygène

La mesure des vitesses maximales de consommation de substrat permet elle aussi de suivre l'évolution de l'activité bactérienne. Le dispositif décrit par la figure II.7 sert à mesurer la vitesse des réactions biologiques de nitrification et d'oxydation de la matière organique nécessitant la présence de l'oxygène ainsi que la mesure de la vitesse maximale de consommation de l'oxygène (OUR_{exo}) correspondante à chaque substrat qui se fait en même temps.

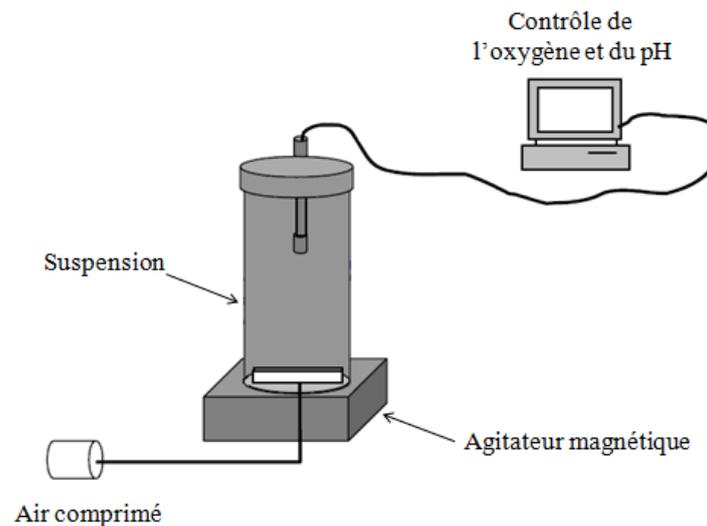


Figure II-7 : Dispositif expérimental pour la mesure des vitesses maximales de consommation de la matière organique et de l'azote ammoniacal.

A cet effet, une macro-injection de substrat est ajoutée à un bécher parfaitement agité de 2 L continuellement aéré ce qui maintient une concentration en oxygène dissous supérieure à 6 mg O₂/L dans le milieu. Cette aération se fait par un apport d'air comprimé diffusé par un aérateur en latex poreux.

La vitesse maximale de nitrification est déterminée par ajout d'une quantité déterminée de NH_4Cl ramenant la concentration en N-NH_4^+ dans le bécher à $70 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$. Les teneurs en formes azotées N-NH_4^+ , N-NO_2^- et N-NO_3^- sont suivies toutes les 30 min pendant 2 heures. Le contrôle du pH dans ce cas est primordial, vu que la réaction de nitrification entraîne une acidification rapide du milieu.

Le même protocole est appliqué pour la vitesse maximale d'oxydation de la matière organique en partant avec une concentration initiale en DCO de 1000 mg DCO/L . Une source de DCO simple est utilisée, éthanol ou acétate de sodium. L'échantillonnage est fait toutes les 30 min pendant deux heures et la DCO de chaque prélèvement est mesurée.

La mesure de la respiration maximale (OUR_{exo}) associée à un substrat (NH_4^+ ou DCO) s'effectue à l'aide du dispositif utilisé pour la respirométrie (figure II.6) en prélevant un échantillon de boues après l'ajout du substrat et en suivant ensuite la disparition d'oxygène.

Quant à la mesure de la vitesse de dénitrification, elle se fait dans une bouteille bien fermée et parfaitement mélangée de 1 L de volume. Au moment où la teneur en oxygène dissous devient nulle, du nitrate de potassium (KNO_3) et de l'éthanol sont ajoutés simultanément à un rapport DCO/N voulu. La concentration initiale en N-NO_3^- est fixée à $70 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$. Les concentrations en DCO, N-NO_2^- et N-NO_3^- sont suivies toutes les 20 min pendant une heure.



Figure II-8 : Dispositif expérimental pour la mesure de la vitesse de dénitrification.

II.3.7. Suivi de la PTM au cours d'opération

Des capteurs de pression branchés au module membranaire de part et d'autre de la membrane permettent d'enregistrer les données de pression dans le système Pyro-contrôle C.A. 650. La PTM est ensuite calculée par différence entre la valeur de pression en amont et celle en aval de la membrane.

Un transmetteur de pression est connecté au module membranaire. Son rôle est de sécuriser le système en arrêtant la filtration en cas d'un dépassement d'une valeur seuil de pression fixée par l'opérateur.

II.3.8. Granulométrie

La détermination de la taille des floes se fait à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer Hydro 2000 MU (MALVERN Instruments SA). Cette technique repose sur la propriété des matériaux à diffracter la lumière. Toutes les particules éclairées par un faisceau laser diffractent la lumière dans toutes les directions avec une répartition d'intensité qui dépend de leur taille.

Les lois régissant le phénomène de diffraction ne sont facilement applicables que dans les conditions suivantes :

- Le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption du faisceau laser ;
- Les particules sont sphériques, homogènes, isotropes ;
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres ;
- Les mouvements des particules sont aléatoires.

La longueur focale utilisée permet de mesure des tailles de particules comprises entre 0,02 et 2000 μm . Avant tout passage, l'échantillon de boues est dilué au centième. La solution obtenue passe à travers le faisceau laser du granulomètre à l'aide d'une pompe péristaltique à petite vitesse située en aval de la cellule. Les boues ne sont donc pas soumises à un cisaillement dû au pompage avant la mesure. La lumière diffractée par l'échantillon est collectée par une lentille et focalisée sur un détecteur placé dans le plan focal de cette lentille (figure II.9).

Dans cette étude, l'indice de réfraction du dispersant considéré est égal à 1,33. C'est l'indice correspondant à l'indice de réfraction de l'eau. Quant aux floes biologiques, ils sont constitués principalement de matière organique, par suite on prend l'indice de réfraction souvent utilisé pour ces composés qui est égal à 1,596 (Lambert, 2000).

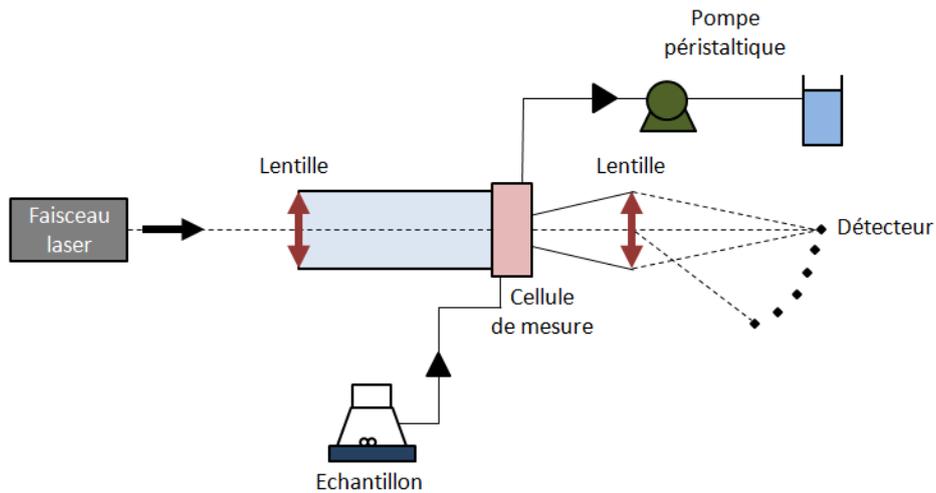


Figure II-9 : Schéma simplifié du principe du granulomètre.

La distribution de taille des particules (PSD) et le diamètre moyen (d_{50}) des floes sont obtenus à partir de trois analyses au minimum effectuées sur chaque échantillon avec un pourcentage d'erreur inférieur à 10%. L'acquisition de ces résultats est assurée par un logiciel (Mastersizer 2000) intégré à l'appareil.

II.3.9. Mesure de la résistance spécifique

La caractérisation de la résistance spécifique de la suspension biologique se fait par un essai en filtration frontale à l'aide d'une cellule de filtration (figure II.10).

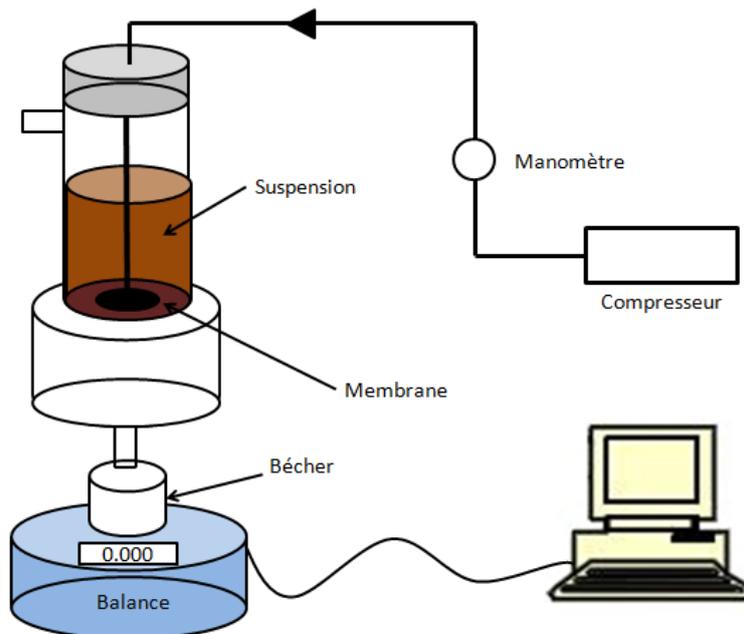


Figure II-10 : Schéma de la cellule de filtration frontale.

La cellule se compose d'une chambre cylindrique de 100 ml de volume connectée à un réservoir pressurisé par de l'air comprimé et dont la pression est indiquée par un manomètre. Une ouverture grillagée, située à la base de la cuve cylindrique, permet de placer un filtre de seuil de coupure défini. Le filtre employé est en acétate de cellulose de seuil de coupure de 50 nm et de surface filtrante de 0,17 cm². Ce seuil de coupure permet une rétention totale de la fraction particulaire, par suite l'opération se fait en mode de filtration en présence d'un gâteau. Le bas de la cellule s'ouvre sur un récipient permettant de récupérer le filtrat. La mesure se fait en introduisant un volume de 25 ml de boues dans la cuve mise sous une pression constante (0,5 bar). Lorsque la filtration commence, le volume d'eau récolté est mesuré et enregistré au cours du temps. L'évolution dans le temps du volume d'eau filtré permet de caractériser indirectement la filtrabilité de la suspension en s'appuyant sur la loi de Darcy modifiée par la présence d'un dépôt de boues, donnée par l'équation I.28 dans le paragraphe I.2.1. Si la suspension à filtrer reste homogène au cours de l'opération de filtration, le terme R_g peut être exprimé par la relation II.8 :

$$R_g = \alpha \frac{M}{A} = \frac{\alpha \times C \times V}{A} \quad (\text{II.8})$$

Avec α : la résistance spécifique du gâteau de filtration (m/kg)

M : la masse sèche du gâteau (kg)

C : la concentration de la matière déposée (kg/m³)

En intégrant l'équation I.28 et en remplaçant R_g par son expression, la relation II.9 :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu}{PTM \times A} \left(\frac{\alpha \times C \times V}{2A} + R_m + R_p \right) \quad (\text{II.9})$$

Le produit ($\alpha.C$) a la même dimension que l'inverse de la perméabilité (m⁻²), alors il traduit une résistance à l'écoulement qu'on appellera « résistance spécifique modifiée ».

Le traçage de l'évolution t/V en fonction de V donne une droite dont la pente permet le calcul de la résistance spécifique du dépôt α ou la résistance spécifique modifiée $\alpha.C$. Leurs expressions respectives sont données par les équations II.10 et II.11 :

$$\alpha = 2 \text{ pente} \frac{PTM}{\mu \times C} A^2 \quad (\text{II.10})$$

$$\alpha.C = 2 \text{ pente} \frac{PTM}{\mu} A^2 \quad (\text{II.11})$$

II.3.10. Détermination du type de colmatage et mesure des résistances correspondantes

La PTM est considérée trop élevée quand elle dépasse 0,3 bar. Dès lors, le système est arrêté et une régénération des membranes s'impose. L'opération de nettoyage est conduite étape par étape en éliminant progressivement les différents types de colmatage, ce qui permet de quantifier les résistances correspondantes. La mesure des résistances se fait par une filtration de l'eau du robinet à des débits imposés et la mesure des PTM correspondantes.

La procédure se déroule comme suit (figure II.11) :

- Le module membranaire est sorti du réacteur et, sans toucher la membrane, une 1^{ère} mesure de la résistance hydraulique est faite. Cette résistance, notée R_0 , représente la résistance hydraulique totale.

- Les feuilles de la membrane sont ensuite passées à l'eau du robinet éliminant les particules simplement déposées sur la surface membranaire sans forte adhésion entre ces composés et la surface de la membrane. Une mesure de la résistance est alors effectuée. Cette dernière, notée R_1 , correspond à la résistance du biofilm R_{bio} et celle des matières adsorbées ou bloquant les pores R_p ainsi que la résistance de la membrane neuve R_m .

- Un autre nettoyage physique se fait par essuyage des membranes à l'aide d'une éponge humide ce qui permet d'enlever le biofilm, c'est-à-dire tous les constituants ayant adhéré à la surface et insensibles au rinçage. La résistance R_2 est par la suite mesurée.

- Le dernier nettoyage consiste à un lavage chimique effectué pour éliminer les composés adsorbés et/ou ayant provoqué le blocage des pores et ainsi régénérer complètement la membrane. Le lavage chimique se déroule en deux étapes ; une solution basique est d'abord utilisée pour éliminer les fractions organiques ensuite une solution acide est employée afin de dissoudre les fractions minérales. Les caractéristiques des solutions de lavage chimique qu'on a utilisées dans cette étude sont indiquées dans le tableau II.4. La membrane est rincée à l'eau entre les deux étapes et à la fin pour éviter l'interaction entre les composés utilisés pour le lavage. Par la suite, une dernière mesure de la résistance hydraulique est effectuée, celle-ci, notée R_3 , est due uniquement à la membrane, elle devrait alors être égale à la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane R_m . Si ce n'est pas le cas, la membrane n'est pas complètement régénérée, le nettoyage chimique doit être recommencé.

Les propriétés des résistances hydrauliques sont supposées additives, ce qui permet de classer les origines du colmatage et de quantifier leurs résistances hydrauliques :

- La résistance du gâteau est donnée par : $R_g = R_0 - R_1$ (II.12)

- La résistance du biofilm est égale à : $R_{\text{bio}} = R_1 - R_2$ (II.13)

- La résistance liée aux phénomènes d'adsorption et de blocage des pores est calculée par : $R_p = R_2 - R_3$ (II.14)

Tableau II-4 : Protocole de lavage chimique des membranes.

Etapes de lavage chimique	Concentration du réactif (g/L)	Durée de l'étape (h)
Rinçage à l'eau	-	-
Bain dans une solution de soude	4	3
Rinçage à l'eau	-	-
Bain dans une solution d'acide citrique	22	3
Rinçage à l'eau	-	-

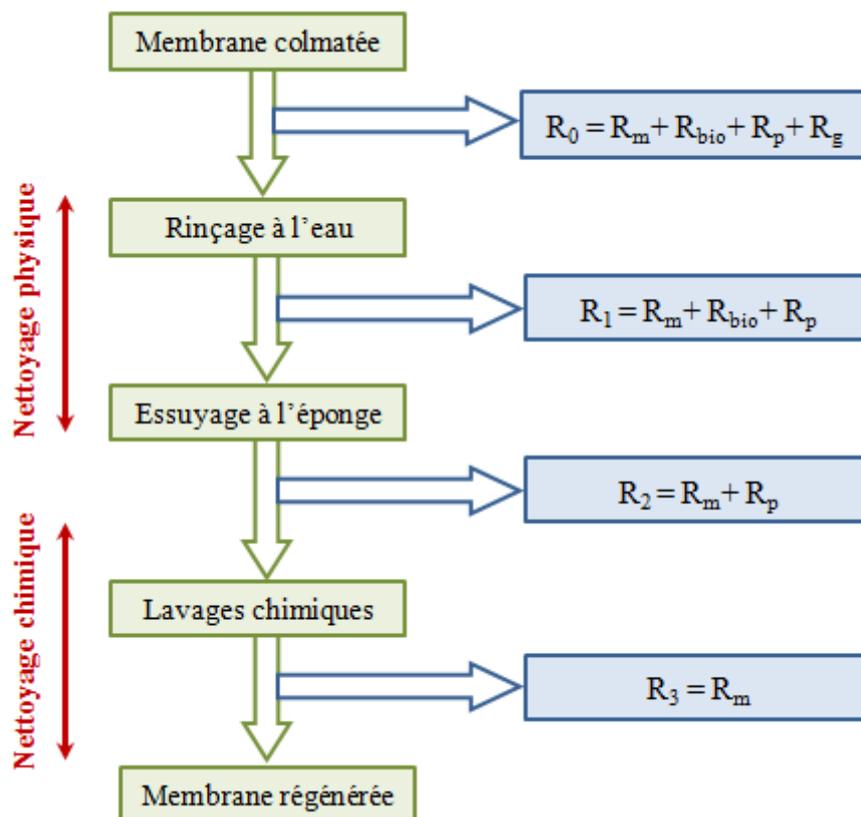


Figure II-11 : Protocole de régénération des membranes (adapté de Gasmi (2012)).

Chapitre III : Etude expérimentale et par modélisation des performances du BRM

Ce chapitre synthétise les résultats de l'étude expérimentale et de l'analyse par une modélisation dynamique de l'opération d'un BRM fonctionnant sous faibles ratios DCO/N dont le rôle principal consiste en une élimination poussée de la pollution azotée. Un faible rapport DCO/N se traduit par une concentration en N importante ce qui favorise la croissance des espèces autotrophes et une DCO faible ce qui ralentit le développement des populations hétérotrophes. Ainsi tout le long de ce travail de thèse, le BRM a été qualifié d' « autotrophe » (AutoBRM) au vu des concentrations importantes en biomasse autotrophe observées comparées à un BRM opérant à des charges organiques usuelles.

Les résultats issus de l'expérimentation sont présentés en deux volets : le 1^{er} résume les performances du BRM autotrophe en traitement d'azote et de la pollution organique pour des campagnes réalisées en régime permanent et en régime transitoire, alors que le 2^{ème} volet s'intéresse à l'examen du colmatage membranaire à savoir l'évaluation de la filtrabilité de la suspension biologique et l'identification des origines du colmatage dans des conditions de filtration différentes, notamment dans le cas de (i) filtration avec et sans rétrolavage et (ii) de filtration sans et avec ajout de billes en polypropylène.

La deuxième partie de ce chapitre a été dédiée à la modélisation et la simulation des processus biologiques dans le BRM étudié permettant une meilleure compréhension du comportement de la biomasse dans un tel système. Le modèle utilisé, ASM3s-SMP, a été développé à partir du modèle ASM3 (Henze et al., 2000). Il a été calibré et validé au moyen de résultats expérimentaux obtenus lors des campagnes conduites sur le BRM autotrophe.

III.1. Etude expérimentale du BRM autotrophe

III.1.1. Performances biologiques du BRM

III.1.1.1. Présentation des campagnes expérimentales

Le travail expérimental est réalisé à la suite des travaux de thèse de Yu Yang (2014) au cours desquels trois campagnes ont été menées pour étudier les performances de la nitrification couplée à la dénitrification. L'investigation a été principalement axée sur l'effet du rapport DCO/N égal à 5 pour un TRS de 40 jours et celui du ratio 3,5 à deux TRS distincts à savoir 40 et 60 jours. Durant ces campagnes, il a été remarqué que lorsque le rapport DCO/N est égal à 5 l'élimination des ions nitrites et nitrates apportés par le recyclage est totale dans le bassin dénitrifiant, contrairement au ratio 3,5 où ces ions apparaissent en sortie de la cuve anoxie désignant une dénitrification incomplète. Ceci ne peut être attribué qu'à l'insuffisance en

carbone organique puisqu'il a été vérifié que les conditions de pH et de température sont bien favorables à l'activité bactérienne. Par conséquent, il a été conclu à l'issue de ces trois campagnes que le rapport que le ratio DCO/N minimal est situé entre 3,5 et 5 avec un impact peu important du TRS.

Une 1^{ère} partie expérimentale a été conduite en collaboration avec Yang (2014) du 23 septembre 2013 au 17 janvier 2014 aux conditions opératoires suivantes : un ratio DCO/N de 5 et un TRS de 60 j pour confirmer la stabilité de l'élimination de l'azote global à un tel rapport de DCO/N et vérifier le rôle du TRS sur la croissance bactérienne. Ensuite, cette opération a été suivie d'une expérimentation en régime transitoire réalisée la deuxième quinzaine de janvier 2014. Une seconde campagne expérimentale en régime permanent s'est déroulée entre le 16 janvier 2015 au 30 mars 2015 avec un ratio DCO/N de 4,5 et un TRS de 40 j pour essayer de trouver un meilleur encadrement du ratio minimal et baisser le TRS (un âge de boues égal à 60j est jugé trop long) assurant une dénitrification totale.

Un nouvel ensemencement a été fait à chaque début de campagne, c'est-à-dire le 23 septembre 2013 et le 16 janvier 2015 avec des boues prélevées sur la station communale habituelle (Saint Clément de Rivière). Cette station est basée sur un procédé biologique du type « boues activées » opérant sous faible charge massique avec anoxie en tête. Elle est donc adaptée, de ce fait, à une nitrification couplée à une dénitrification. Ensuite, les campagnes expérimentales ont été réalisées avec une alimentation synthétique dont la composition a été décrite au paragraphe II.2 en faisant varier uniquement le ratio DCO/N.

III.1.1.2. Conditions de travail

Dans un premier temps, on présentera les résultats des deux campagnes en régime permanent. Il est à noter que le changement du pilote n'a pas d'incidence particulière sur l'aspect biologique du BRM puisque les deux bassins aérés du pilote 2 sont équivalents au bassin aéré du pilote 1 (avec un volume total aéré légèrement plus grand pour le pilote 2). Tout le long de l'expérimentation, la charge volumique en azote ammoniacal a été maintenue à 0,16 kg N-NH₄⁺/m³/j avec une concentration dans l'eau d'entrée proche de 80 mg N-NH₄⁺/L pour la 1^{ère} campagne et égale à 70 mg N-NH₄⁺/L pour la 2^{ème} campagne. La charge volumique en DCO a été imposée par le rapport DCO/N choisi.

Quatre périodes peuvent être distinguées (périodes P1 à P4) selon les conditions de travail imposées (tableau III.1). La température dans le réacteur a été de $18,5 \pm 2^\circ\text{C}$ et le pH a été régulé autour d'une valeur de $7,5 \pm 0,5$.

Tableau III-1 : Conditions de travail des différentes périodes.

P	Jours	Phase	DCO/N	C_{V_N} ($\text{kgN/m}^3/\text{j}$)	$C_{V_{\text{DCO}}}$ ($\text{kgDCO/m}^3/\text{j}$)	TRS (j)	TRH (h)	J_w (L/h/m^2)
P1	J1-J63	Acclimatation	5	0,16	0,81	-	12	14,7
P2	J64-J116	Stabilisation	5	0,16	0,81	60	12	14,7
P3	J117-J155	Acclimatation	4,5	0,16	0,72	-	10	18
P4	J155-J190	Stabilisation	4,5	0,16	0,72	40	10	18

Les périodes P1 et P3 correspondent aux phases d'acclimatation des boues de la station d'épuration aux conditions du BRM. Quant aux périodes P2 et P4, chacune d'entre elles correspond au régime permanent établi et pendant laquelle l'âge de boues devient fixé à la valeur voulue (60 et 40 j respectivement). Pour chaque campagne, la durée d'opération a été égale au moins à l'âge de boues. On peut alors supposer que le régime permanent est atteint.

III.1.1.3. Résultats expérimentaux des deux campagnes en régime permanent

Les performances biologiques du BRM sont évaluées au travers des évolutions dans le temps des grandeurs caractérisant l'activité biologique. Les variables relatives au phénomène de colmatage seront analysées dans la section III.2.

III.1.1.3.1. Suivi des MES et des MVS

L'évolution des concentrations en MES et en MVS au sein du réacteur le long des deux campagnes conduites en régime permanent est représentée par la figure III.1. Pour les deux campagnes et dans le but d'imposer plus rapidement l'âge de boue fixé (60j pour C1 et 40j pour C2), l'extraction journalière des boues est arrêtée pendant la période d'acclimatation de chaque campagne. Ainsi, il est alors possible de suivre la vitesse apparente de croissance de la biomasse. La variation de la concentration en MES (et MVS) paraît linéaire au cours du temps avec des vitesses de production proches de $0,09 \text{ g/L/j}$ pour P1 et $0,1 \text{ g/L/j}$ pour le début de P3 (avant de commencer l'extraction).

Pour la 1^{ère} campagne le système se stabilise lorsque l'extraction des boues commence, l'âge de boue (TRS=60j) est alors imposé (P2). Les concentrations en MES et MVS fluctuent entre

deux valeurs moyennes de 5,86 g MES/L et 5,43 g MVS/L. En ce qui concerne la 2^{ème} campagne, la reprise de l'extraction fait diminuer les teneurs en MES et en MVS jusqu'à stabilisation à des valeurs de concentrations autour de 4,33 g MES/L et 4,15 g MVS/L, c'est à ce moment là que commence la période P4. Les variations des concentrations en MES et MVS pendant les phases de stabilisations (P2 et P3) peuvent être expliquées par des changements ponctuels non contrôlés des conditions opératoires.

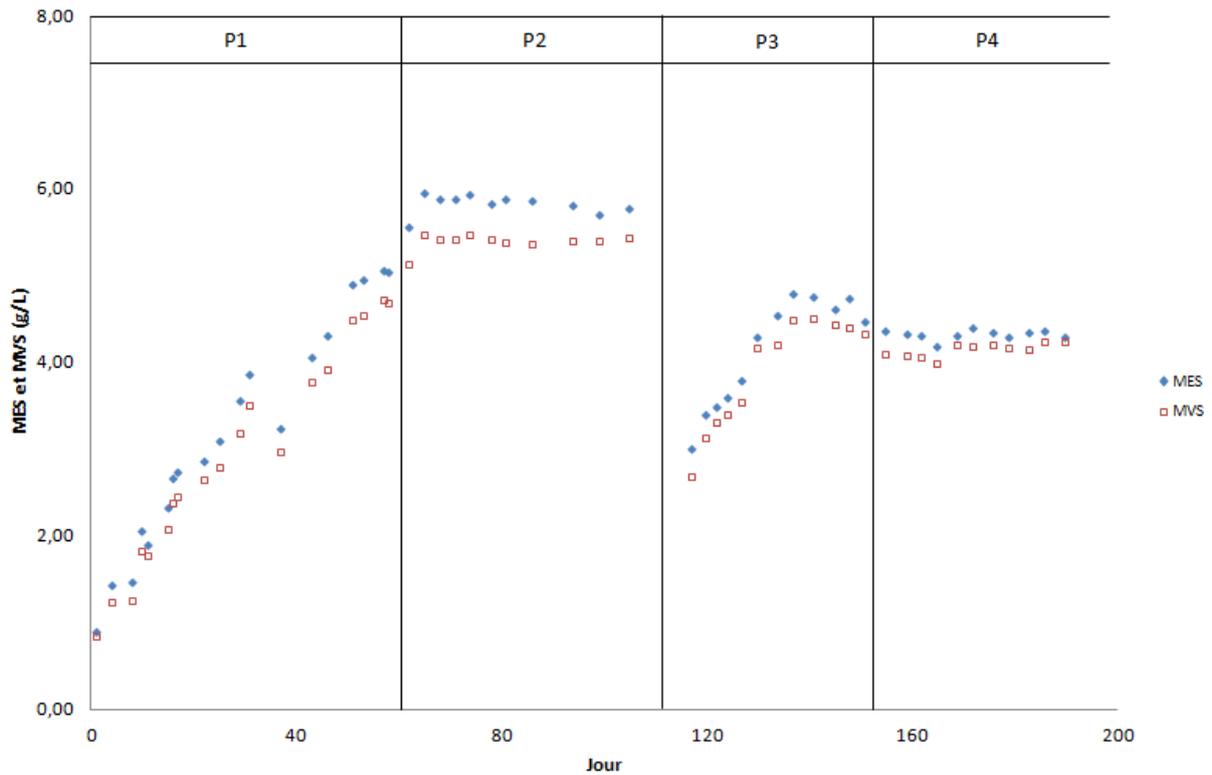


Figure III-1 : Evolution des MES et des MVS dans le réacteur au cours des deux campagnes.

On note que la concentration en MVS croît en augmentant l'âge de boues et le rapport DCO/N, même si les rapports imposés sont très proches. Le rapport MVS/MES est resté quasiment constant et toujours supérieur à 96%, même pour l'opération à un âge de boues de 60j, considéré très long. Ce qui signifie qu'aucune minéralisation ne se produit. De plus, il est important de relever que les faibles ratios DCO/N appliqués ont entraîné des teneurs en MES assez faibles (inférieure à 6 g MES/L) pour ces âges de boues très importants. L'intrant ne contient en effet que du substrat soluble et aucun particulaire inerte.

Le suivi de l'évolution des MVS au cours du temps permet aussi de calculer des grandeurs cinétiques apparentes suivantes :

- La vitesse apparente de production de la biomasse r_X : Elle est liée aux conditions imposées et peut être déduite à partir de l'équation III.1 :

$$r_X = \left(\frac{dMVS}{dt} \right)_t + Q_w \frac{MVS}{V} \quad (III.1)$$

Avec MVS : la teneur en MVS

Q_w : le débit volumique d'extraction de boues

V : le volume total du réacteur

- Le taux de croissance apparent μ_{app} : On suppose, pour simplifier, que la croissance cellulaire est due principalement à la biomasse hétérotrophe. Le taux de croissance apparent peut alors déterminé par la relation III.2 :

$$\mu_{app} = \frac{r_X}{MVS} \quad (III.2)$$

- Le taux d'observation apparent Y_{obs} : Si toute la DCO présente dans l'eau d'entrée est assimilée, il devient facile de calculer le taux de conversion apparent Y_{obs} par l'équation III.3 :

$$Y_{obs} = \frac{r_X}{C_{V_{DCO}}} \quad (III.3)$$

Le tableau III.2 comporte les valeurs de ces grandeurs déduites de l'évolution des MVS pour les périodes P2 et P4.

Tableau III-2 : Grandeurs cinétiques apparentes pour les deux périodes de stabilisation.

Période	MVS (g/L)	$C_{V_{DCO}}$ (g/L/j)	r_{app} (g/L/j)	μ_{app} (j^{-1})	Y_{obs}
P2	5,43	0,81	0,0905	0,017	0,112
P4	4,15	0,72	0,0996	0,025	0,138

A charges organiques pratiquement égales (seulement 12% de différence), l'effet de l'âge de boues sur la croissance apparente de biomasse se manifeste à travers une diminution de la vitesse apparente de croissance avec l'augmentation de l'âge de boues. Le taux de conversion apparent est aussi influencé ; il augmente de plus de 23% quand on passe d'un TRS de 60j à 40j. Tous les résultats cités ci-dessus justifient l'intérêt de l'introduction du BRM autotrophe. Du fait d'une croissance des espèces hétérotrophes limitée par les faibles rapports DCO/N, les concentrations en biomasse relativement faibles même à des âges de boues importants facilitent l'étape de filtration de la suspension biologique.

Cependant, nous arrivons à la limite de ces indicateurs : pourquoi alors ne raisonner que sur le substrat organique alors que les populations autotrophes ne sont plus minoritaires ? Quels indicateurs trouver et avec quels ratios faut-il relier la production apparente de la biomasse aux charges organiques et azotées ? Comment calculer un taux de conversion observé au plus près de la réalité ?

III.1.1.3.2. Suivi des formes azotées

Les figures III.2 et III.3 montrent l'évolution des concentrations en N-NH_4^+ , N-NO_2^- et N-NO_3^- en sortie des zones anoxie et aérée le long des deux campagnes.

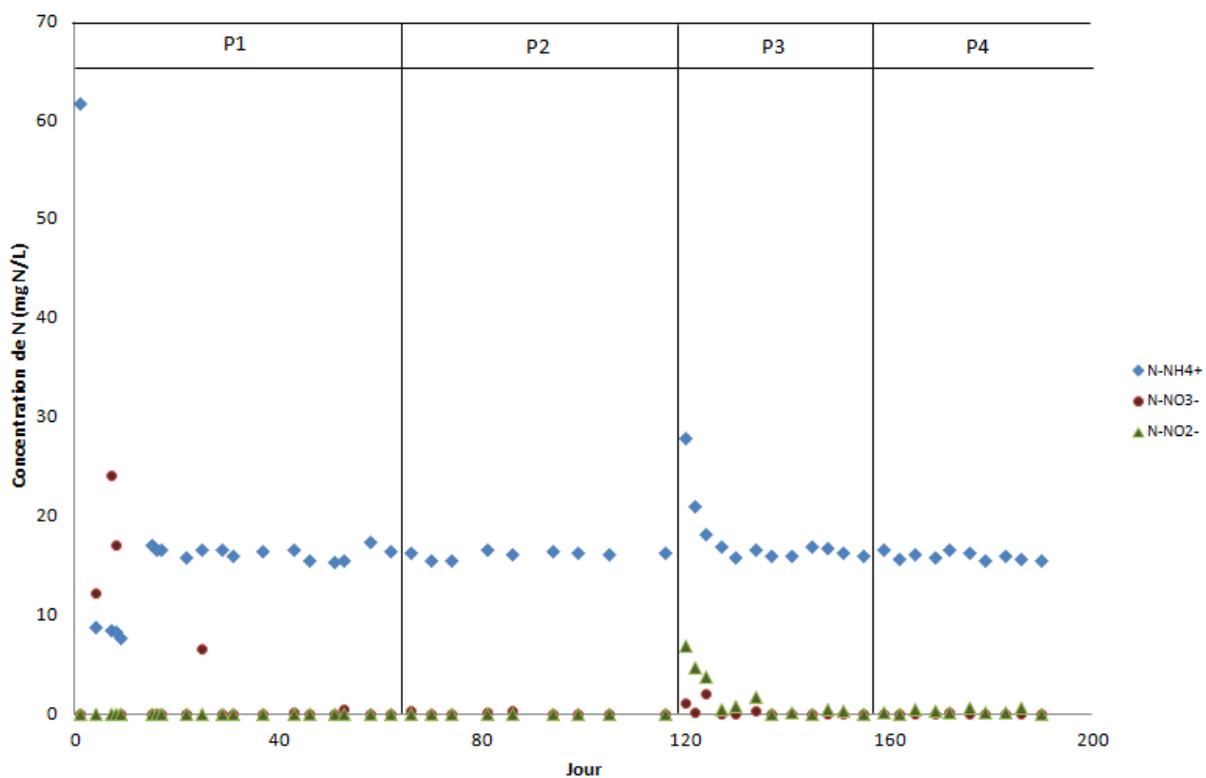


Figure III-2 : Concentrations des formes azotées en sortie du bassin anoxie.

En ce qui concerne le compartiment anoxie, il a été remarqué que les teneurs en ions NO_x (N-NO_2^- et N-NO_3^-) sont proches de zéro tout le long de l'expérimentation, c'est-à-dire pour les deux rapports de DCO/N égaux à 4,5 et 5. La réaction de dénitrification des ions apportés par le recyclage apparaît alors totale. Ceci implique que le ratio 4,5 a été suffisant pour assurer une étape de dénitrification complète et assez stable. De plus, la réduction du TRS de la 2^{ème}

campagne (40j au lieu de 60j) ne semble pas avoir perturbé la dénitrification. La teneur en $N-NH_4^+$ apparait comme la teneur dans l'eau d'entrée, diluée par la recirculation :

$$N - NH_4^+ = \frac{N - NH_4^+_{entrée}}{R} \quad (III.4)$$

En ce qui concerne l'eau de sortie de la zone aérée, la nitrification semble être totale quelque soit les conditions appliquées avec des teneurs en $N-NH_4^+$ et $N-NO_2^-$ pratiquement nulles (à l'exception de quelques points représentant des perturbations de fonctionnement). Ici, la teneur en $N-NO_3^-$ est proche de la valeur donnée par l'expression III.5 :

$$N - NO_3^- = \frac{N - NH_4^+_{entrée}}{R + 1} \quad (III.5)$$

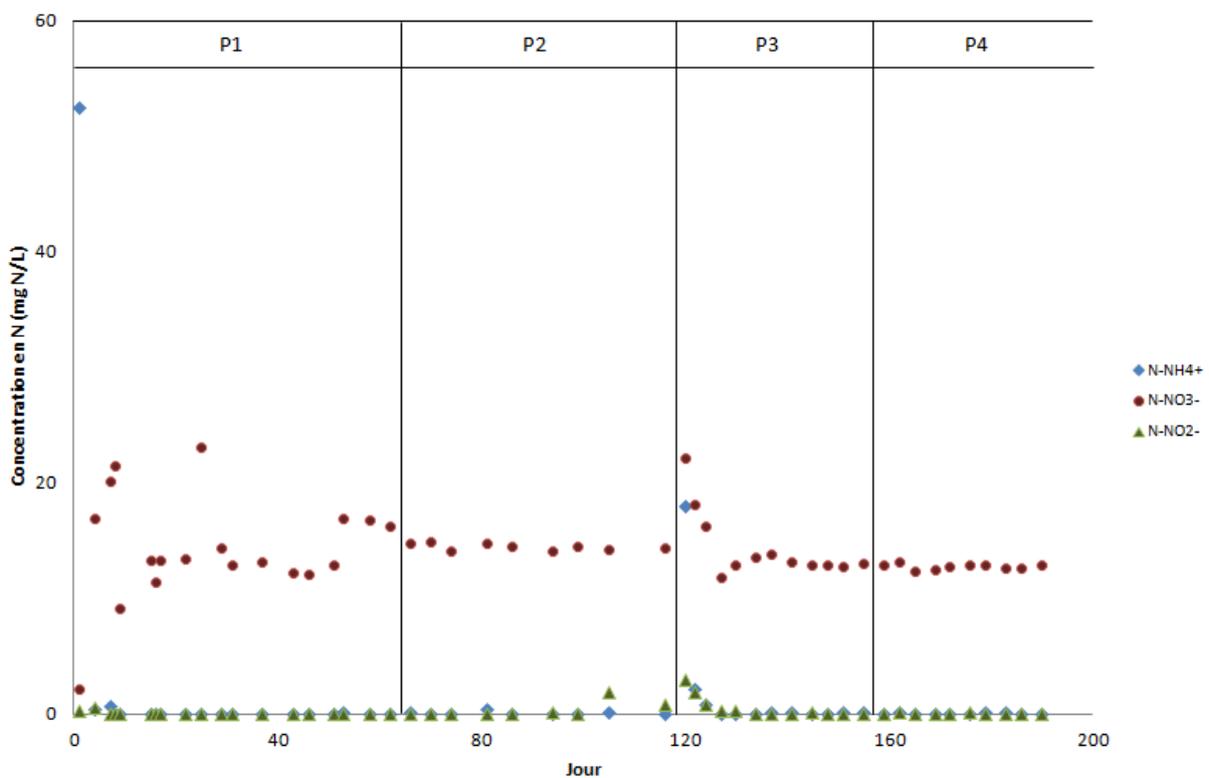


Figure III-3 : Concentrations des formes azotées en sortie de la zone aérée.

Toutefois, il a été remarqué que les valeurs de concentrations mesurées en sortie de bassin anoxique ($N-NH_4^+$) et aéré ($N-NO_3^-$) sont toujours inférieures aux valeurs données par le calcul relatif à la dilution ou à la nitrification, ceci est dû à la quantité d'azote ammoniacal qui est utilisé pour la croissance cellulaire. Avec une biomasse représentée par la formule $C_5H_7NO_2$, la masse sèche de la biomasse active est composée de 12% d'azote. Compte tenu des vitesses de croissance apparentes mesurées précédemment (tableau III.2), la contribution

de la croissance cellulaire à l'élimination de l'azote ammoniacal peut être approchée par l'équation III.6 :

$$\% \text{N-NH}_4^+ \text{ éliminé par croissance cellulaire} = \frac{12\% \times r_X}{C_{V_N}} \quad (\text{III.6})$$

Ce flux représente alors près de 6,8 à 7,5% du flux d'azote ammoniacal à traiter.

III.1.1.3.3. Suivi de la fraction organique soluble

III.1.1.3.3.1. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

Le suivi des performances du système en abattement de la matière organique est assuré par la mesure de la DCO dans les surnageants des compartiments anoxie et aéré ainsi que dans le perméat. L'évolution au cours des deux campagnes est illustrée dans la figure III.4.

L'élimination de la matière organique présente dans l'eau à traiter est quasiment complète (plus de 90% de la DCO en entrée), ce qui se traduit par une concentration en DCO dans le milieu réactionnel très faible (inférieure à 30 mg DCO/L, sauf dysfonctionnements).

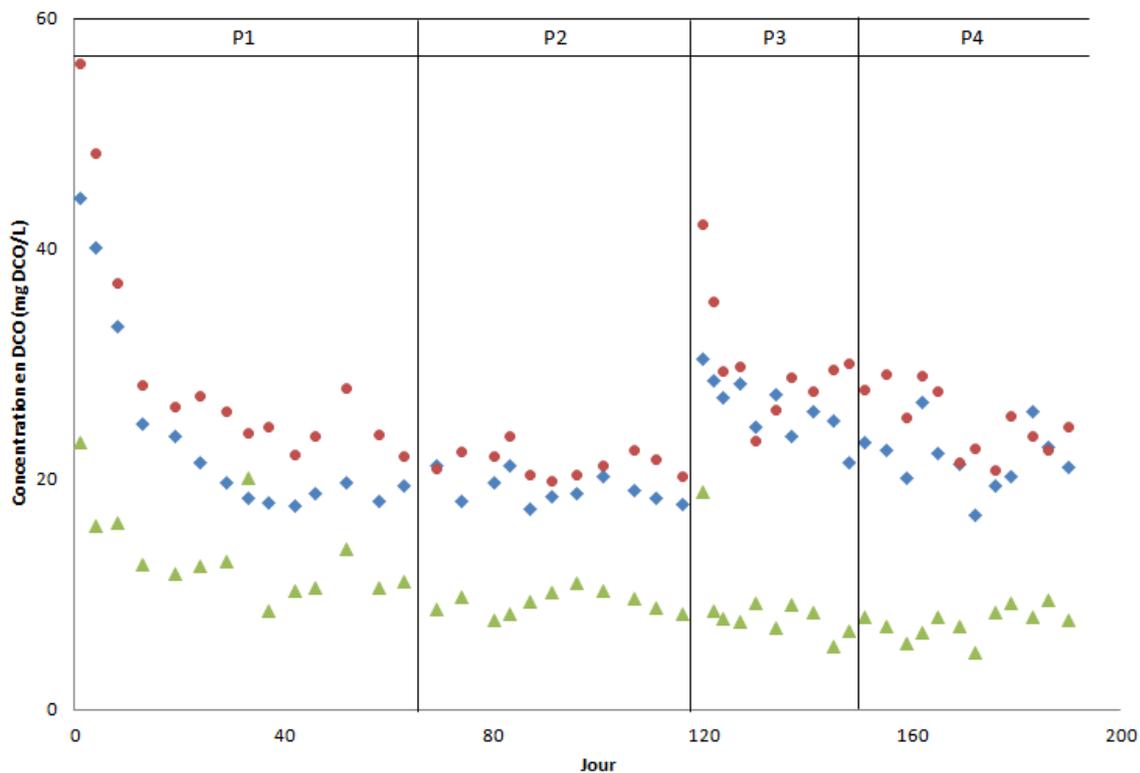


Figure III-4 : Evolution de la DCO au cours des deux campagnes.

Le substrat soluble organique présent en eau d'entrée étant complètement assimilable, la matière organique soluble présente dans le milieu est en grande partie due à la sécrétion de métabolites solubles par la biomasse active.

Les valeurs de la DCO mesurées dans les bassins anoxie et aéré(s) sont comparables, avec des valeurs légèrement plus élevées dans la zone aérée qui peuvent être expliquées par une activité bactérienne plus importante en présence de l'oxygène. Par contre, une différence considérable est notée entre les valeurs du surnageant et celles mesurées dans le perméat. Ceci montre l'intérêt de l'étape de séparation assurée par la barrière membranaire permettant d'atteindre des concentrations très faibles en matière organique dans l'eau en sortie du milieu réactionnel.

III.1.1.3.3.2. Suivi des PMS

Les figures III.5 et III.6 représentent l'évolution des concentrations en polysaccharides et protéines dans les surnageants des compartiments anoxie et aéré(s) et dans le perméat. Les concentrations en polysaccharides sont exprimées en équivalent glucose et celles des protéines en équivalent BSA à partir d'un étalonnage préalable (annexe 1).

Le plus souvent, la teneur en polysaccharides et en protéines sont très faibles (inférieures à 10 mg/L). Les tendances d'évolution sont semblables à celle de la DCO. Il peut être constaté que leurs concentrations sont plus importantes lors des phases transitoires, ce qui peut être expliqué par la forte dynamique bactérienne observée dans ce cas. Notons qu'au début de la période P3 (J120), une augmentation brutale des concentrations en PMS se produit. La teneur en protéines redescend rapidement, comparée à celle des polysaccharides.

Les teneurs des PMS dans le perméat sont toujours inférieures à celles dans le surnageant (anoxie ou aéré) dû au rôle de la rétention membranaire de ces composés dans le milieu réactionnel. La rétention est liée essentiellement à la présence d'un biofilm sur la membrane immergée dans le bioréacteur qui peut avoir un effet de d'adsorption ou de filtration de certains composés solubles. Cela permet alors de réduire considérablement leurs concentrations dans l'effluent. On remarque que la rétention des protéines est plus importante que celle des polysaccharides, avec des facteurs moyens de rétention (Concentration dans le perméat/ Concentration dans le surnageant du bassin aéré) respectifs de 0,61 et 0,52.

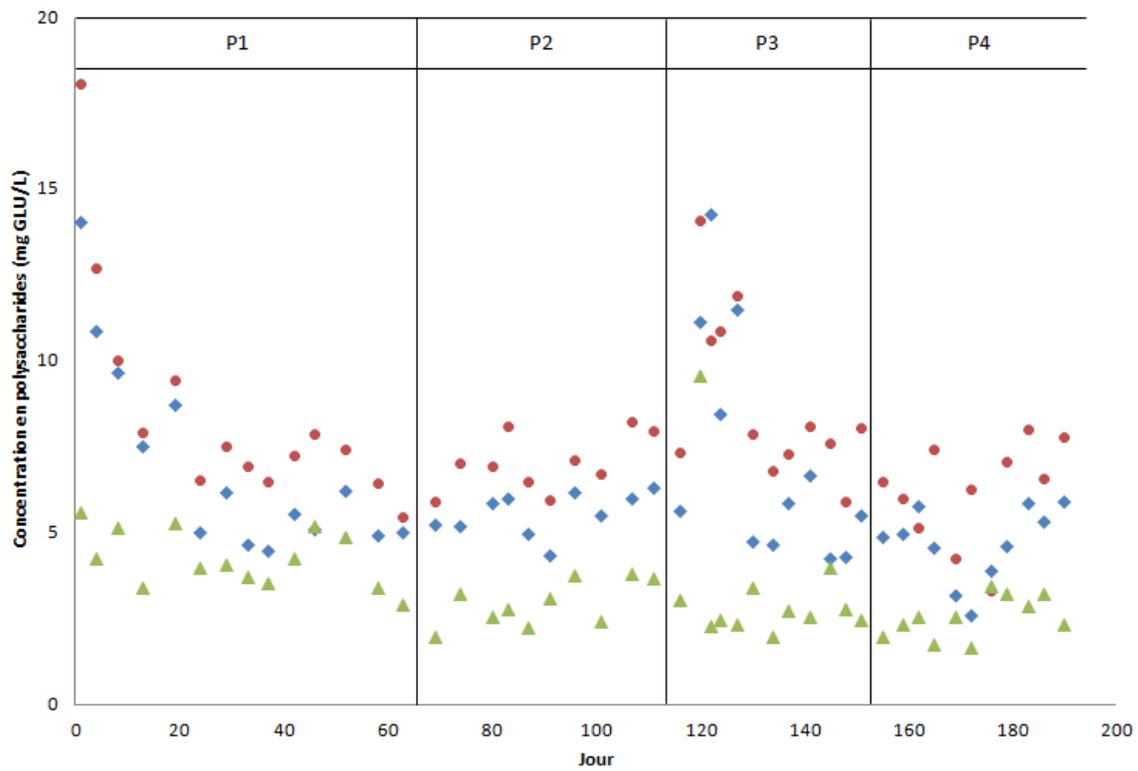


Figure III-5 : Concentration en polysaccharides durant les différentes périodes.

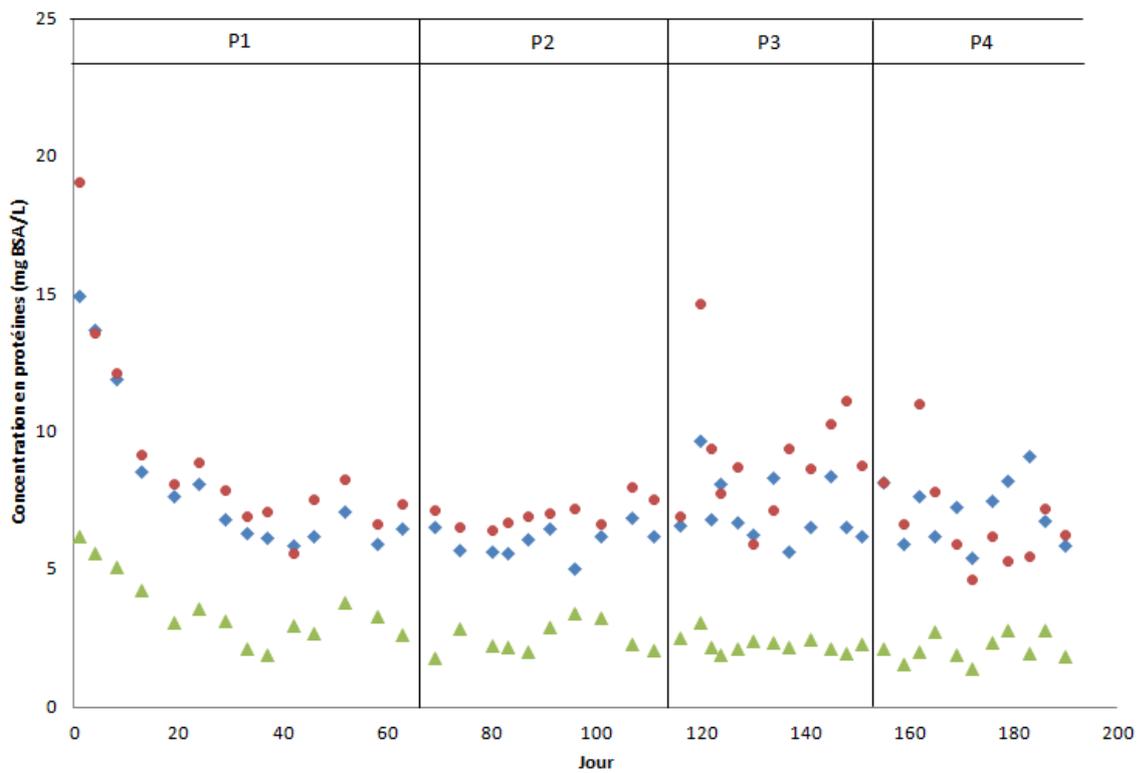


Figure III-6 : Concentration en protéines durant les différentes périodes.

III.1.1.3.4. Suivi des besoins respirométriques

Les figures III.7 et III.8 présentent la variation des différents besoins respirométriques endogènes (24h sans substrat) et exogène (en présence de substrat) de la suspension bactérienne au cours des deux campagnes. Dans la figure III.7 on peut différencier les besoins endogènes de la biomasse hétérotrophe ($OUR_{\text{endo hétérotrophe}}$) des besoins endogènes de la totalité de la culture bactérienne ($OUR_{\text{endo total}}$). Les besoins respirométriques endogène des deux populations épuratives ($OUR_{\text{endo total}}$) sont aussi comparés aux besoins de ces mêmes populations au sein du réacteur ($OUR_{\text{réacteur}}$).

En début de campagne, ces besoins augmentent puis se stabilisent à une valeur palier qui semble sensible à l'âge de boue et au rapport DCO/N (charge organique). Cette tendance rappelle celle des MVS, ce qui traduit une linéarité existant entre besoins en oxygène et biomasse. La part des besoins endogènes des espèces hétérotrophes ($OUR_{\text{endo hétérotrophe}}$) par rapport aux besoins endogène de la biomasse totale ($OUR_{\text{endo total}}$) est très importante variant entre 72 et 94%.

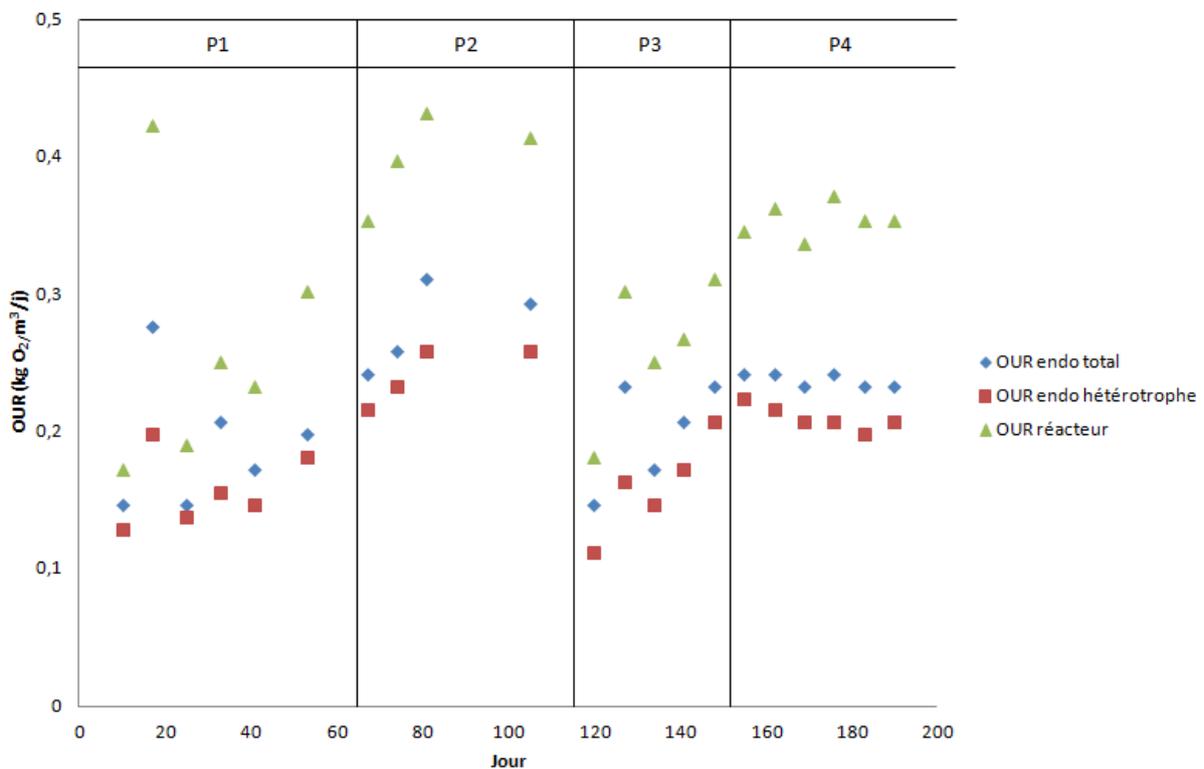


Figure III-7 : Evolution des besoins en oxygène (OUR) pendant les deux campagnes.

Les besoins en oxygène mesurés au sein du réacteur ($OUR_{\text{réacteur}}$) sont assez proches des besoins endogènes de la biomasse active totale ($OUR_{\text{endo total}}$). Cela implique que l'opération du BRM à des âges de boues élevés (40 et 60j) est proche au fonctionnement dans des conditions endogènes.

Le suivi des besoins respirométriques endogènes de la biomasse totale au cours du temps permet de calculer le coefficient respirométrique b' (en phases de stabilisation) donné par l'équation III.7 :

$$OUR_{\text{endo total}} = b' MVS \quad (\text{III.7})$$

La valeur de ce coefficient vaut 0,056 et 0,055 j^{-1} pour P2 et P4 respectivement.

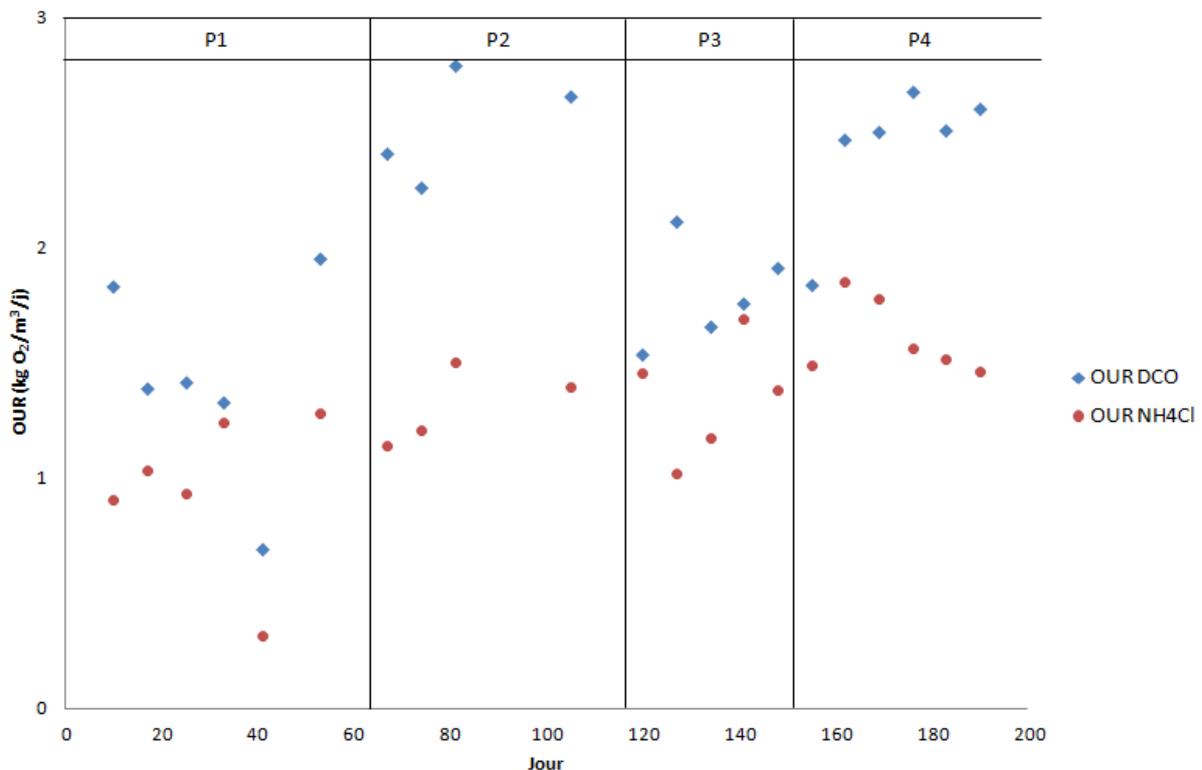


Figure III-8 : Evolution des besoins en oxygène (OUR) en présence de substrats et inhibiteurs spécifiques.

La figure III.8 montre l'évolution des besoins respirométriques exogènes des populations bactériennes. Ces besoins sont mesurés lors d'une injection d'un substrat spécifique à la suspension biologique en état de respiration endogène. Un ajout préalable d'inhibiteur spécifique est requis pour pouvoir différencier les besoins respirométriques des populations. Deux essais sont réalisés séparément en injectant deux impulsions de substrats que sont le chlorure d'ammonium et l'éthanol (DCO) précédées chacune par l'ajout d'inhibiteur(s) :

NaClO₃ pour inhiber l'activité des Nitrobacters dans le cas d'une injection de NH₄Cl, le NaClO₃ et l'ATU inhibant la population autotrophe dans le cas d'injection de DCO. Un exemple de calcul est donné en annexe 2. Le choix de l'éthanol a été fait pour s'assurer d'une assimilation complète du substrat organique par les bactéries hétérotrophes.

On remarque que les besoins respirométriques exogènes (OUR_{NH₄Cl} et OUR_{DCO}) sont beaucoup plus importants, allant de 1 à 2,5 kg O₂/m³/j, que les besoins de respirations mesurés au sein du réacteur (OUR_{réacteur}) variant entre 0,3 et 0,4 kg O₂/m³/j. Cette constatation confirme l'opération proche des conditions endogènes pour un BRM fonctionnant à des âges de boues importants.

Pour les populations hétérotrophes, les besoins en oxygène exogènes associés à une injection d'un substrat organique soluble facilement biodégradable (OUR_{DCO}) croit pendant les phases transitoires et se stabilisent à P2 et P4 à des valeurs proches de 2,6 kg O₂/m³/j pour une injection de DCO de 8 mg DCO/L).

Quant aux espèces nitrifiantes, les besoins respirométriques exogènes liés à une injection de chlorure d'ammonium (OUR_{NH₄Cl}) ont aussi la même évolution que ceux associés à l'injection du substrat organique avec une augmentation lors des phases d'acclimatation suivie d'une stabilisation « relative » autour de valeurs variant entre 1,2 et 1,5 kg O₂/m³/j pour une injection proche de 1 mg N-NH₄⁺/L.

Les ratios entre la quantité d'oxygène consommée et la quantité de substrat dégradée sont calculés à partir de ces essais. Les valeurs moyennes mesurées pour chaque campagne sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III-3 : Ratios calculés entre besoins en oxygène et substrat consommé.

Campagne	O ₂ consommé/N _{oxydé} (mg O ₂ /mg N)	O ₂ consommé/DCO _{oxydé} (mg O ₂ /mg DCO)
C1	4,5	0,3
C2	4,36	0,34

Il est important de souligner que ces valeurs de ratios trouvées pour l'azote sont proches de la valeur théorique de 4,57 (Henze et al., 2000) et que celles calculées pour le substrat organiques sont comparables aux valeurs citées dans la littérature (Pitter et Chudoba, 1990 ; Pellegrin et al., 2002).

III.1.1.4. Résultats expérimentaux de la campagne en régime transitoire

La manipulation en régime transitoire a été conduite du 20 au 31 janvier 2014 à partir du régime permanent atteint lors de la 1^{ère} campagne. Il s'agit d'une expérimentation pendant 2 semaines (10 jours) au cours de laquelle la charge en azote ammoniacal en entrée est doublée ($C_{V_N} = 0,32 \text{ kgN/m}^3/\text{j}$) pendant la 1^{ère} semaine (du 20 au 24 janvier) tout en maintenant les autres paramètres constants, ensuite la charge est rétablie à sa valeur initiale ($C_{V_N} = 0,16 \text{ kgN/m}^3/\text{j}$) à partir de la 2^{ème} semaine (du 27 au 31 janvier). Le but de cette campagne est de suivre la réponse du système à une montée en charge d'azote afin d'évaluer la stabilité du milieu réactionnel et sa vitesse de rétablissement.

Les analyses ont été faites fréquemment le long de cette campagne afin de retranscrire le plus fidèlement possible le comportement du système au cours de cette perturbation. Les mêmes grandeurs caractérisant l'activité biologique sont utilisées pour évaluer la performance du milieu réactionnel.

III.1.1.4.1. Suivi des MES et des MVS

La variation de la charge azotée ne semble pas avoir un effet significatif sur les concentrations en MES et MVS. Les valeurs de ces deux concentrations restent sensiblement égales à celles obtenues lors de la phase de stabilisation (P2) de la campagne 1, elles oscillent autour des valeurs moyennes de 5,86 g MES/L et 5,43 g MVS/L. Ce résultat est tout à fait attendu vu le taux de conversion et la croissance des bactéries autotrophes tous les deux très faibles ainsi que le temps trop court de l'expérimentation.

III.1.1.4.2. Suivi des formes azotées

Les figures III.9 et III.10 montrent l'évolution des concentrations des trois composés azotés au cours de la campagne transitoire en sortie des bassins aéré et anoxie. La zone délimitée par les deux traits correspond au weekend où aucune analyse n'a été effectuée.

En sortie du compartiment aéré, la nitrification n'a pas été complète tout le long de l'expérimentation transitoire. Ceci se traduit par la présence des nitrites, très importante durant la 1^{ère} semaine où la charge en ammonium est doublée. Il semble alors que la charge en azote appliquée était trop élevée par rapport à l'activité des espèces autotrophes présentes dans le milieu. Les teneurs en ammonium proches de zéro indiquent que ce sont précisément

les espèces nitritantes, les Nitrobacters, qui paraissent être les plus perturbées par cette montée en charge. Au cours de la 2^{ème} semaine, avec le rétablissement de la charge azotée à sa valeur initiale, la concentration en nitrite baisse considérablement. Les concentrations en ammonium et en nitrates sont comparables à celles obtenues pendant la phase stationnaire de la 1^{ère} campagne. On retrouve presque le régime permanent de départ malgré une présence résiduelle des nitrites.

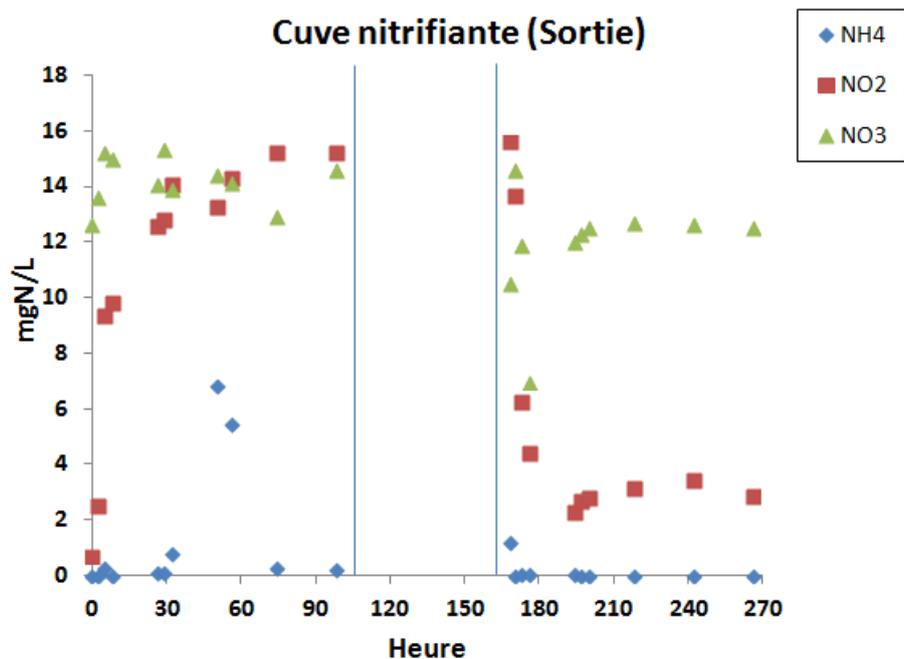


Figure III-9 : Concentration des composés azotés dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.

Les concentrations en ions NO_x (N-NO₂⁻ et N-NO₃⁻) en sortie de la cuve anoxie sont pratiquement nulles pendant toute la campagne transitoire. La dénitrification de ces ions est alors complète, même pendant la 1^{ère} semaine où le système opère à un ratio DCO/N de 2,5 seulement. Sauf que d'après l'étude bibliographique ainsi que les travaux de Yang (2014) qui ont prouvé qu'un rapport de 3,5 est insuffisant, un tel ratio de 2,5 ne peut pas permettre une dénitrification totale. De ce fait, cette dénitrification totale apparente ne peut être expliquée que par le processus appelé « shunt » des nitrates par lequel la nitrification est arrêtée au stade des nitrites qui subissent une dénitrification dans le bassin anoxie. Ce processus a l'avantage de réduire significativement les besoins en substrat organique exogène. Au cours de la 2^{ème} semaine, la concentration des nitrites est faible et le ratio DCO/N appliqué redevient égal à 5. La dénitrification complète est dans ce cas expliquée par un apport suffisant en matière organique assuré par le rapport DCO/N de 5, confirmant le résultat de la 1^{ère} campagne.

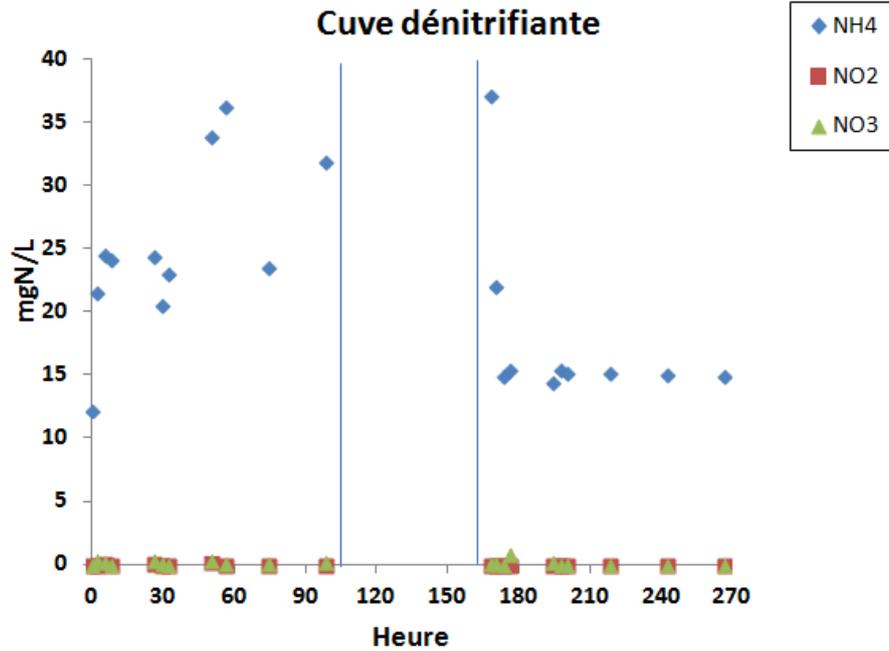


Figure III-10 : Concentration des composés azotés dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.

III.1.1.4.3. Suivi de la fraction organique

L'évolution de la concentration en matière organique, quantifiée par la mesure de la DCO, au cours de la campagne conduite en régime transitoire est illustrée dans la figure III.11.

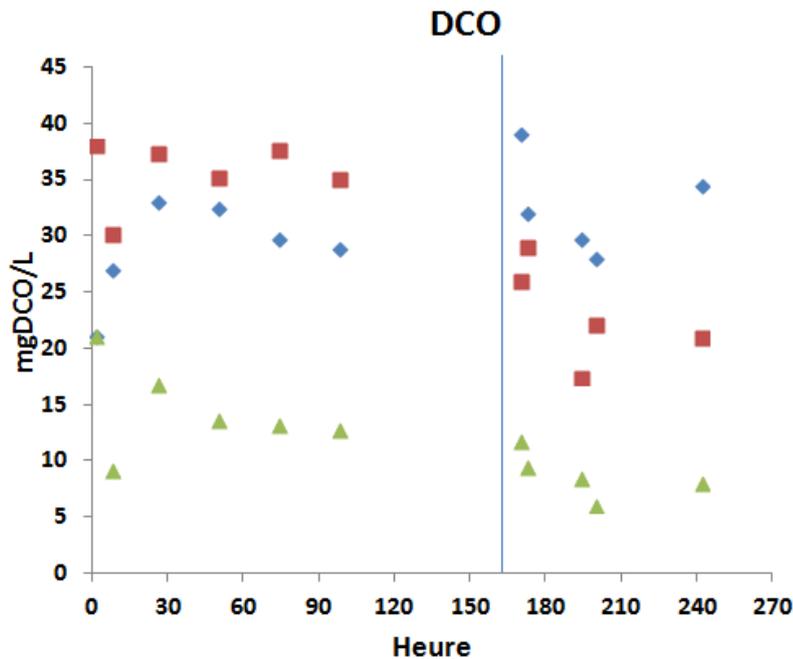


Figure III-11 : Evolution de la concentration en DCO lors de la campagne transitoire.

L'élimination de la matière organique présente dans l'eau à traiter est restée complète (plus de 90% de la DCO en entrée) pendant cette phase transitoire, avec une concentration en DCO dans le milieu réactionnel qui est restée en dessous des 40 mg DCO/L. Ainsi, il semble que la montée en charge d'ammonium n'ait pas perturbé l'oxydation de la matière organique. Cette quantité résiduelle de substrat organique soluble présente dans le milieu est principalement constituée des PMS solubles générés par l'activité biologique de la biomasse active, puisque l'alimentation est composée d'un substrat totalement assimilable.

Comme observé lors des campanes C1 et C2, une nette différence est relevée entre les valeurs du surnageant et celles mesurées dans le perméat sous l'effet de la membrane assurant une teneur très faible en matière organique dans l'eau traitée.

III.1.1.4.4. Suivi des PMS

Les figures III.12 et III.13 représentent l'évolution des concentrations en polysaccharides et protéines dans les surnageants des compartiments anoxie et aéré(s) et dans le perméat, mesurées pendant l'expérience en régime transitoire.

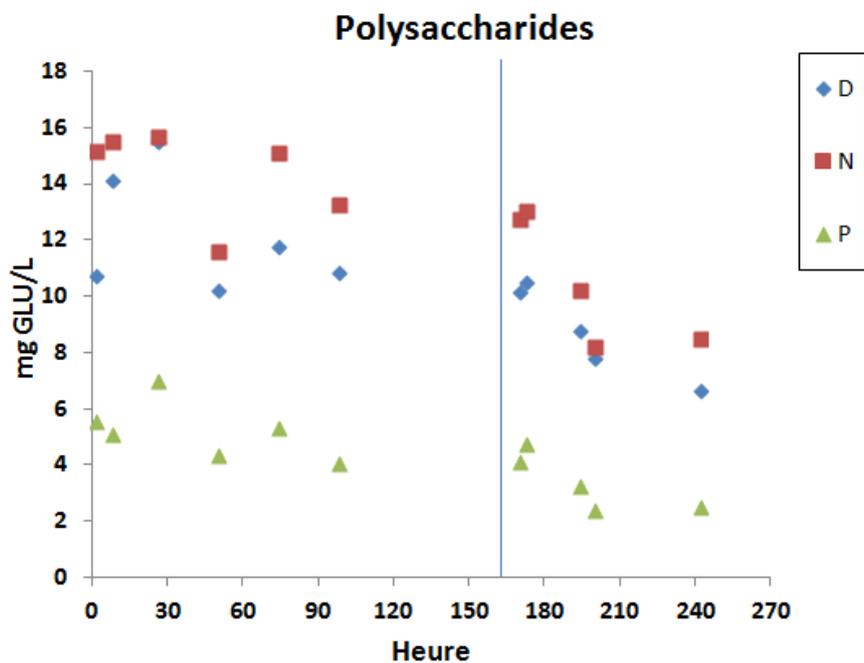


Figure III-12 : Variation de la teneur en polysaccharides pendant la campagne transitoire.

Les teneurs en polysaccharides et en protéines sont plus importantes pendant la 1^{ère} semaine de la campagne transitoire. Cela est peut être causé par les conditions de stress dues à la forte

charge en azote ammoniacale appliquée. On remarque, pour les deux semaines, une élévation de la quantité des polysaccharides présents dans le milieu quelques heures après le changement de la charge azotée, suivie d'une « stabilisation » relative de leur concentration. La concentration en protéines a la même tendance que celle des protéines pendant la 1^{ère} semaine. Après le rétablissement de la charge appliquée à sa valeur initiale, cette concentration monte progressivement tout en restant inférieure aux teneurs observées pour la charge double de l'azote.

La présence des PMS dans le perméat est toujours plus faible que dans les surnageants des bassins anoxie et aéré, vu que ces composés sont partiellement retenus par la membrane.

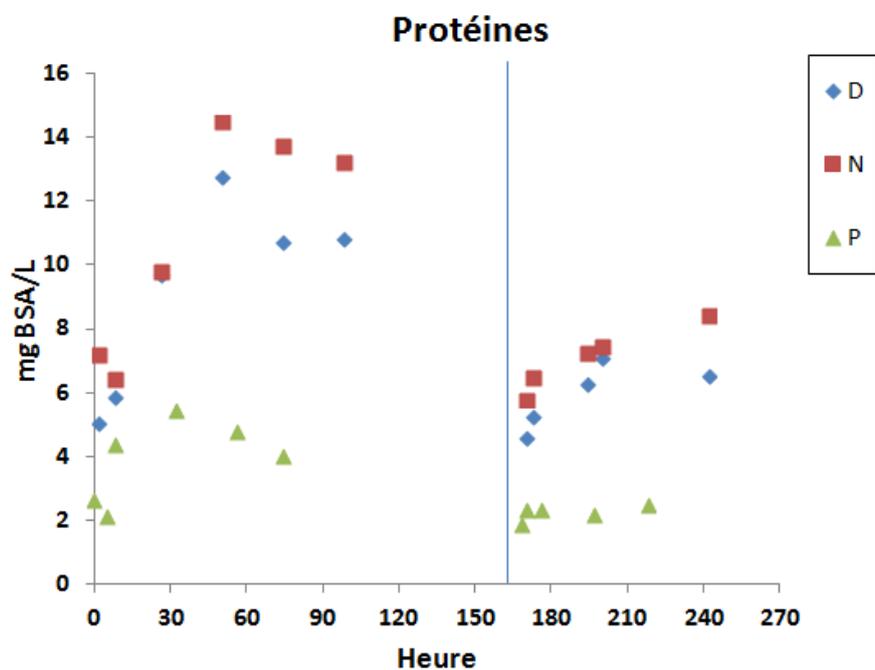


Figure III-13 : Variation de la concentration en protéines durant la campagne transitoire.

III.1.1.4.5. Suivi des besoins respirométriques

La variation des besoins respirométriques endogènes des espèces hétérotrophes et de la totalité de la biomasse active pendant la campagne transitoire est présentée dans la figure III.14.

Les valeurs correspondant au jour 0 sont celles de départ, en d'autres termes les valeurs observées au régime permanent au cours de la stabilisation de la 1^{ère} campagne. On remarque une élévation des besoins respirométriques une fois la charge est doublée traduisant une perturbation de l'activité bactérienne par cette nouvelle charge, suivie d'une baisse puis une stabilisation relative au cours des 3 derniers jours de la 1^{ère} semaine. Lorsque la charge en

azote ammoniacal est à nouveau appliquée (2^{ème} semaine), les besoins respirométriques endogènes croissent progressivement jusqu'à atteindre des valeurs proches de celles observées au régime permanent.

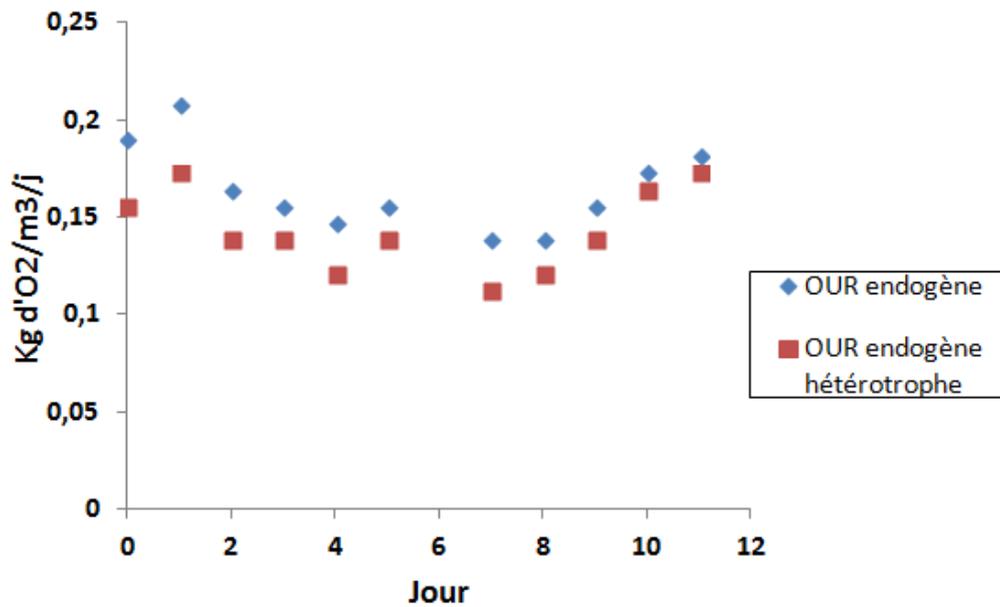


Figure III-14 : Evolution des besoins respirométriques endogènes en régime transitoire.

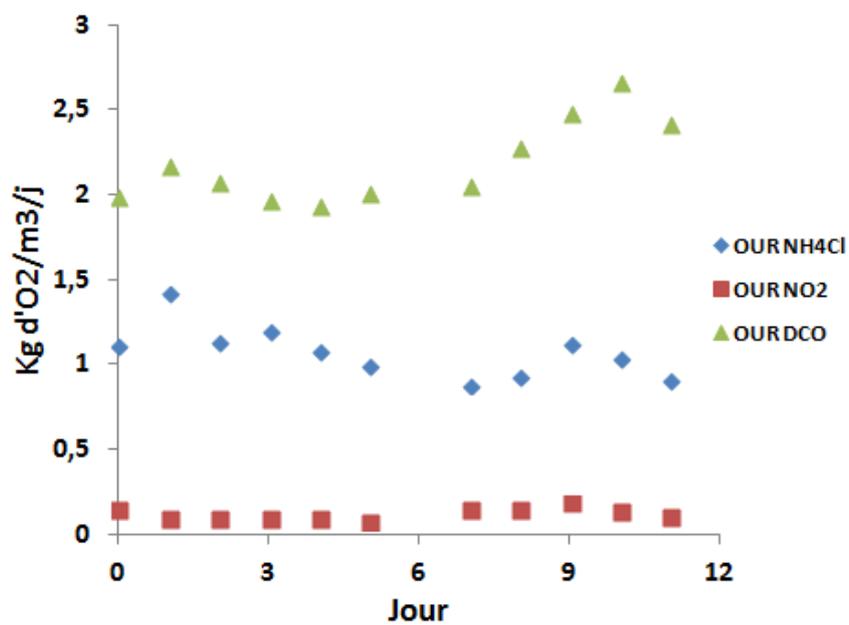


Figure III-15 : Evolution des besoins respirométriques exogènes en régime transitoire.

La figure III.15 illustre l'évolution des besoins respirométriques exogènes mesurés lors d'injection de substrats et d'inhibiteurs spécifiques. Les besoins associés à l'impulsion du chlorure d'ammonium (OUR_{NH_4Cl}) sont un peu plus importantes au cours de la 1^{ère} semaine lorsque la charge est doublée. L'inverse est observé pour les besoins respirométriques entraînés par une injection de substrat organique (DCO) (OUR_{DCO}). Par contre, les besoins correspondant à un ajout de sels de nitrites ne semblent pas être influencés par cette montée en charge ammoniacale. Ils restent pratiquement les mêmes pendant toute la campagne. Cela explique peut-être l'incapacité des Nitrobacters de traiter la quantité d'azote additionnelle lorsque la charge a été doublée, d'où l'accumulation des nitrites.

III.1.2. Etude du colmatage membranaire dans un BRM autotrophe

Cette partie est consacrée à l'étude de la dynamique de colmatage dans un BRM autotrophe sous différentes conditions de filtration. Selon la durée de l'expérimentation on peut distinguer deux types de colmatage que sont le colmatage à long terme et le colmatage à court terme. Le 1^{er} type de colmatage fait référence à celui observé pendant des campagnes conduites en régime permanent qui peuvent durer quelques mois, alors que le 2^{ème} type désigne le colmatage qui se produit lors d'essais de filtration dans des conditions généralement plus intenses et qui ne dépassent pas de ce fait quelques jours ou quelques semaines.

Ces deux types de colmatage sont analysés dans cette section. L'étude de colmatage à long terme est faite sur l'évolution du colmatage observé au cours des deux campagnes C1 et C2 conduites en régime permanent décrites précédemment. En ce qui concerne le colmatage à court terme, il a été examiné à travers des essais à (i) des flux de filtration différents, (ii) des débits d'air membrane variés et (iii) avec et sans ajout d'un matériau granulaire favorisant la turbulence au voisinage de la surface membranaire.

III.1.2.1. Etude du colmatage à long terme

Les conditions de filtration des campagnes C1 et C2 diffèrent en deux points :

- Le flux de perméat n'est pas le même puisqu'il est de 14,7 L/m²/h pour la 1^{ère} campagne alors qu'il atteint 18 L/m²/h à la 2^{ème}, comme il a été indiqué dans le tableau III.1.
- La filtration pendant la 1^{ère} campagne se fait en cycles de filtration avec des séquences de rétrolavage et de relaxation. Une simple filtration continue a été appliquée à la 2^{ème} campagne mais avec des arrêts ponctuels qui peuvent induire un rétrolavage de la membrane

puisque au cours d'un arrêt de filtration une partie du perméat qui n'a pas encore rejoint la cuve de récupération du perméat retourne dans le bassin membranaire sous l'effet des forces de gravité.

Les performances de l'étape de séparation membranaire sont discutées à partir du suivi de grandeurs caractérisant la filtrabilité de la suspension biologique et le colmatage que sont la PTM, la résistance spécifique de la suspension biologique et les résistances hydrauliques spécifiques aux différentes origines du colmatage.

III.1.2.1.1. Suivi de la PTM

La figure III.16 montre l'évolution continue de la PTM pendant les deux campagnes C1 et C2 réalisées en régime permanent. Une flèche rouge indique une régénération de la membrane par un lavage chimique selon le protocole décrit dans la section II.3.10.

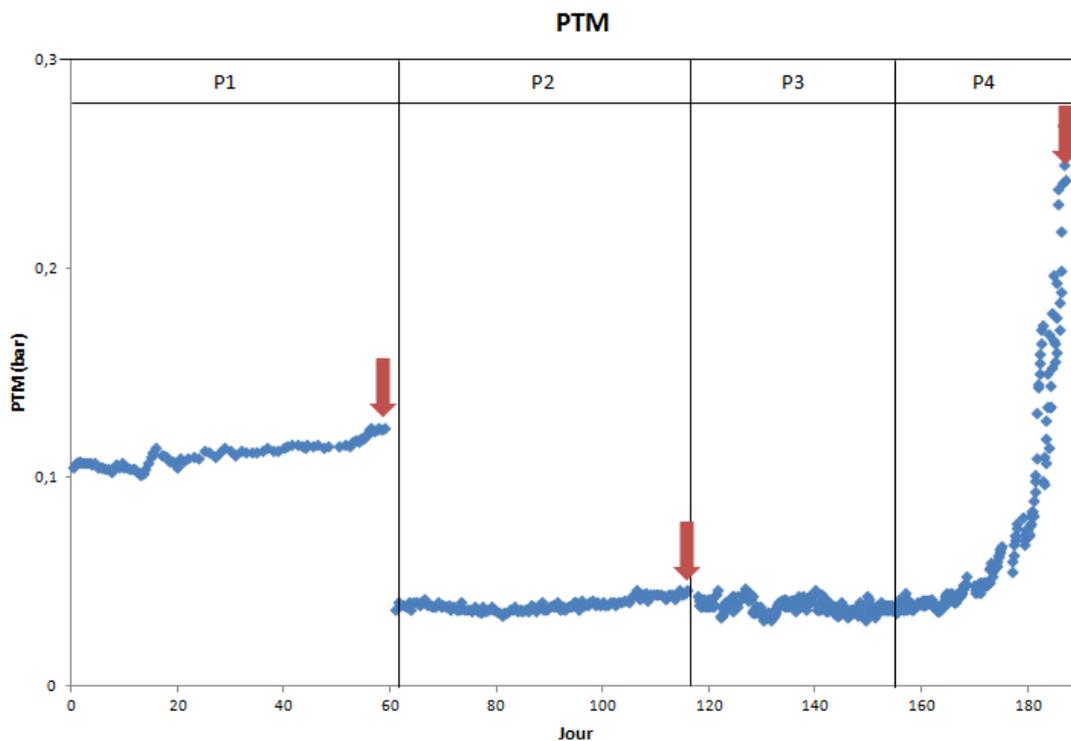


Figure III-16 : Evolution de la pression transmembranaire au cours des campagnes C1 et C2.

Malgré l'utilisation d'une membrane neuve au début de la 1^{ère} campagne, la filtration part d'une valeur de PTM de 10,5 kPa qui est considérée comme élevée comparée à la PTM initiale proche de 4 kPa qu'on a observé quand la membrane utilisée pour la filtration est

neuve ou complètement régénérée. Ceci est peut-être dû à un souci lors du stockage de la membrane qui lui a fait perdre sa perméabilité initiale.

Après le 1^{er} lavage, la membrane semble complètement régénérée. La filtration pendant le reste de l'expérimentation s'est effectuée sous une PTM très faible qui ne dépasse pas 5 kPa pour un flux instantané de filtration de 17 LMH pour la 1^{ère} campagne (14,7 LMH étant le flux réel) et un flux réel de 18 LMH pour la filtration de la 2^{ème} campagne. L'évolution de la PTM semble avoir la même tendance pendant les deux campagnes avec des vitesses apparentes de colmatage proches (0,29 kPa/j pour C1 et 0,35 kPa/j pour C2). Ce comportement est plutôt inattendu vu le débit de filtration plus bas et le rétrolavage à haute fréquence appliqués pendant C1 alors que seulement quelques rétrolavages ponctuels (non contrôlés) ont été effectués avec un débit de perméat plus élevé lors de C2. Les teneurs en MES étant peu différentes (5,86 et 4,33 g MES/L pour C1 et C2 respectivement), elles ne peuvent pas à elles-seules expliquer cette observation. La cause principale semble être le changement du pilote et la séparation du module membranaire du bassin nitrifiant. Le nouveau bassin membranaire a été dimensionné dans le dessein d'atteindre des conditions d'aération et de turbulence maximales au voisinage de la surface membranaire, ce qui a permis vraisemblablement de ralentir le colmatage et avoir le même effet qu'une opération avec rétrolavages à haute fréquence. Ce résultat souligne l'intérêt du choix de la configuration du module membranaire pour la réduction du colmatage membranaire.

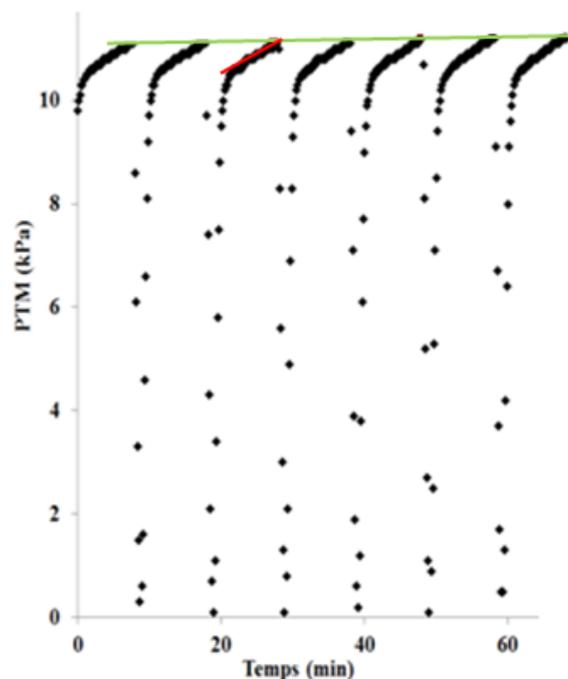


Figure III-17 : Effet du rétrolavage sur l'évolution de la PTM.

L'évolution de la PTM présente des fluctuations journalières variables. Ces dernières résultent d'une résistance hydraulique instantanée due à la filtration de la suspension sous contrainte tangentielle (passage de bulles d'air). De plus, durant C1, les séquences de rétrolavage contribuent à la prévention/réduction des processus de bouchage de pores et empêchent/ralentissent le dépôt des composés retenus par la barrière membranaire qui s'accumulent à sa surface. La figure III.17 illustre l'effet du rétrolavage sur la vitesse d'évolution de la PTM.

Le rétrolavage a entraîné une vitesse de colmatage apparente (en vert) égale à 0,29 kPa/j et nettement plus lente que la vitesse de colmatage réelle (en rouge) qui vaut 18 kPa/j.

III.1.2.1.2. Suivi de la résistance spécifique

La résistance spécifique du dépôt α a été régulièrement mesurée en utilisant la cellule spécifique sous un mode de filtration frontal comme décrit dans le paragraphe II.3.9. Son évolution ainsi que celle du critère $\alpha \cdot C$ au cours des deux campagnes sont illustrées dans la figure III.18.

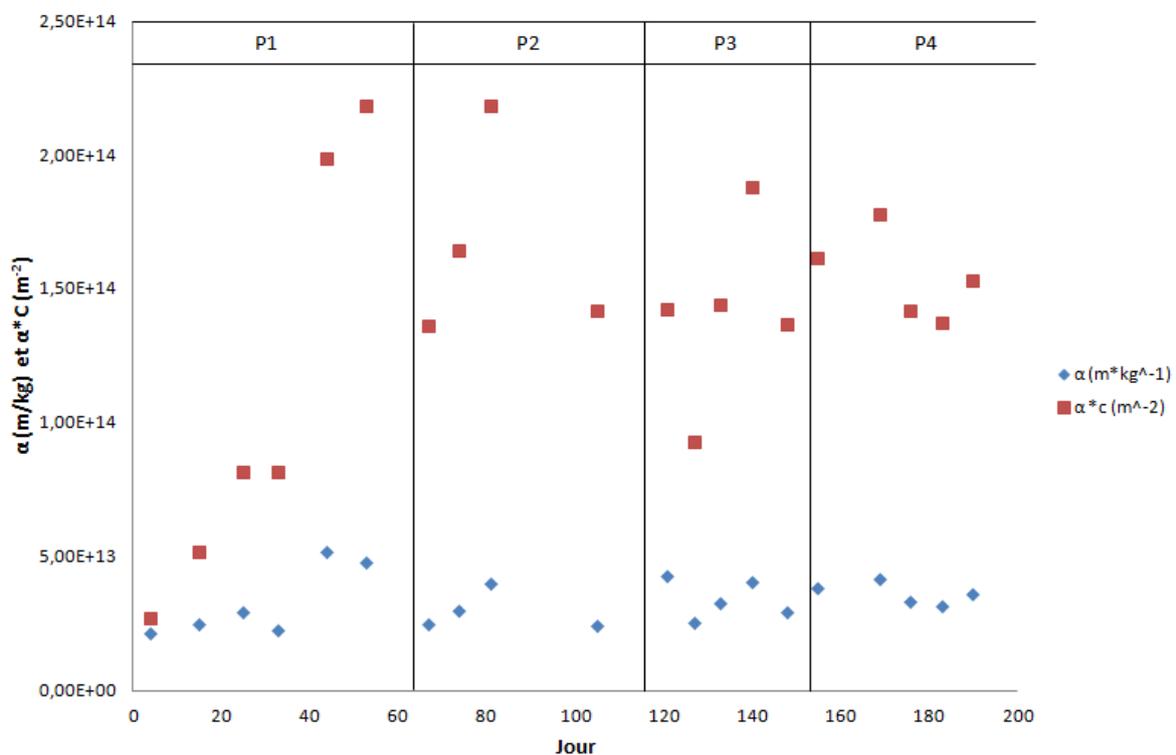


Figure III-18 : Evolution de la résistance spécifique de la suspension.

La résistance spécifique α varie autour de 4.10^{13} m/kg pendant les phases stabilisées, sauf pendant les phases transitoires où elle présente une légère augmentation. L'impact du changement des conditions opératoires sur la filtrabilité de la suspension biologique semble alors mineur, même pour la concentration en MES plus importante obtenue avec l'âge de boues de 60j traduisant un pouvoir colmatant des boues plus faible relativement à celui des boues de la campagne 2.

III.1.2.1.3. Identification de l'origine principale du colmatage

Le protocole spécifique de lavage des membranes a été adopté afin de quantifier les principales origines du colmatage. La figure III.19 montre les résistances hydrauliques calculées lors des régénérations de la membrane et qui correspondent aux différents phénomènes responsables du colmatage. La résistance totale au transfert (R_t) est considérée comme étant la somme de résistances en série que sont (i) la résistance du gâteau (R_g) pouvant être éliminée par un simple rinçage au filet d'eau et qui est entraînée par l'accumulation réversible de composés sur la surface membranaire, (ii) la résistance du biofilm (R_{bio}) résultant d'un biofilm qui adhère au matériau membranaire ce qui le rend peu sensible au rinçage et qui est enlevé selon la procédure de nettoyage mise en place par un essuyage à l'éponge, (iii) la résistance due aux phénomènes d'adsorption et de blocage des pores (R_p) dont l'élimination nécessite une régénération de la membrane au moyen de réactifs chimiques, et enfin (iv) la résistance intrinsèque de la membrane (R_m).

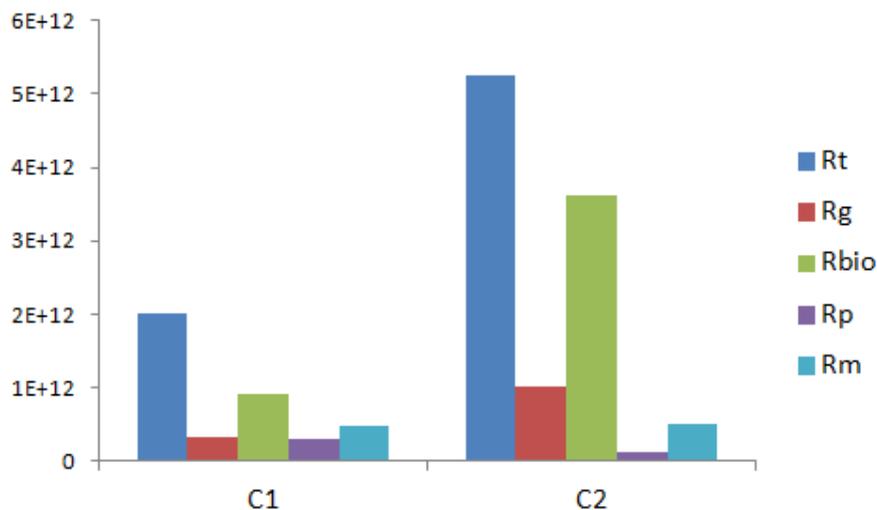


Figure III-19 : Résistances hydrauliques calculées pour les deux campagnes.

Pour la campagne C1, pendant laquelle la filtration se fait en cycles avec des périodes de rétrolavage et de relaxation, le colmatage obtenu à la fin de l'opération est beaucoup moins sévère que celui observé à la fin de la campagne 2. D'où le rôle important du rétrolavage dans la maîtrise de la dynamique du colmatage. Malgré les tendances similaires d'évolution de la PTM, la contribution du rétrolavage à haute fréquence à la réduction apparaît significative, plus particulièrement pour la part irréversible du colmatage associée au développement du biofilm (R_{bio}). Le pourcentage de cette résistance par rapport à la résistance totale est nettement supérieur pour l'opération avec rétrolavage ; elle passe de 44% à la fin de C1 à plus de 68% pour C2 (tableau III.4). Cela est dû à la déstructuration en continu du biofilm sous l'effet du rétrolavage.

Tableau III-4 : Parts respectives des résistances hydrauliques de la résistance totale.

Campagne	Part de R_g (%)	Part de R_{bio} (%)	Part de R_p (%)	Part de R_m (%)
C1	16,34%	44,56%	15,35%	23,76%
C2	19,43%	68,84%	2,1%	9,64%

A l'inverse, la résistance (R_p) induite par les phénomènes d'adsorption sur le matériau membranaire et le blocage des pores est moins élevée pour l'opération sans rétrolavage, alors qu'on s'attendait au résultat inverse car le rétrolavage permet de déboucher les pores et enlever une partie des composés adsorbés. Ceci s'explique par la présence du biofilm sur lequel s'adsorbent les composés responsables de ce type de colmatage. De ce fait, le biofilm possède un effet positif sur la filtration puisqu'il protège la membrane du blocage de particules dans ses pores et de l'adsorption irréversible.

III.1.2.2. Etude du colmatage à court terme

L'objectif de cette partie est d'évaluer le rôle que peut jouer une stratégie de nettoyage mécanique de la surface membranaire sur la dynamique de colmatage d'un BRM autotrophe. Elle consiste en l'ajout d'un matériau granulaire présenté sous formes de billes en polypropylène fournies par Microdyn Nadir. Ces billes ont été introduites dans le compartiment membranaire du pilote 2 qui a été séparé du reste du milieu réactionnel (du bassin nitrifiant) afin de retenir les billes dans le bassin membranaire et les empêcher de venir boucher les tuyaux des pompes péristaltiques. Ces granules font 3 mm de diamètre et ont une densité proche de celle de l'eau (de la suspension biologique). Elles sont ajoutées au compartiment membranaire à une concentration fixée de 5 % du volume de celui-ci.

III.1.2.2.1. Présentation des essais de filtration

Compte tenu de l'interaction très importante entre l'aspect biologique du BRM et le colmatage membranaire et afin de pouvoir dissocier les effets qui peuvent se superposer, tous les essais ont été réalisés sous les mêmes conditions « biologiques » (TRS, TRH, charge en azote et charge en matière organique...) que sont celles imposées lors de la 2^{ème} campagne. On a donc utilisé les boues acclimatées et stabilisées de la période P4 pour conduire ces essais. Notons que des mesures des grandeurs caractérisant l'activité biologique (MES et MVS, concentrations en composés azotés, en DCO, en PMS ainsi que la respirométrie) sont effectuées régulièrement pour s'assurer de la stabilité du milieu.

A l'issue des campagnes C1 et C2, il a été remarqué que la dynamique de colmatage d'un BRM autotrophe même pour une filtration sans rétrolavage est lente comparée à celle d'un BRM opérant sous des conditions usuelles (sauf pour des dysfonctionnements). L'objectif de cette étude étant d'étudier le colmatage, on était alors amené à intensifier la filtration pour pouvoir colmater plus rapidement en jouant sur le flux de filtration et le débit d'air membrane.

III.1.2.2.2. Analyse du colmatage observé au cours des essais de filtration

Tout comme pour l'étude du colmatage à long terme, le suivi est effectué par la mesure de la PTM, la résistance spécifique de la suspension biologique et les résistances hydrauliques caractérisant les différentes origines de colmatage. Outre ces grandeurs, des mesures de la granulométrie de la suspension ont été réalisées pendant ces essais afin de détecter une défloculation pouvant se produire sous l'effet de l'ajout de billes. Il est à noter qu'à la fin de chaque essai les membranes sont complètement régénérées en vérifiant que leur perméabilité initiale est retrouvée.

III.1.2.2.2.1. Suivi de la PTM

Le flux de perméation a été fixé à 20 LMH au départ en espérant avoir une vitesse colmatage rapide (mais pas trop). Un premier essai a été réalisé à cette valeur de flux avec un débit d'aération membrane de 20 Nm³/h. Un test de reproductibilité a été aussi effectué comme le montre la figure III.20.

Les conditions de filtration choisies ont permis une opération à des valeurs de PTM modérées (PTM < 0,2 bar) durant près de 8 jours avant de voir le saut de pression, signe du début du

colmatage. Le phénomène de colmatage apparaît assez reproductible puisque la même évolution de la PTM a été observée quand l’essai a été refait.

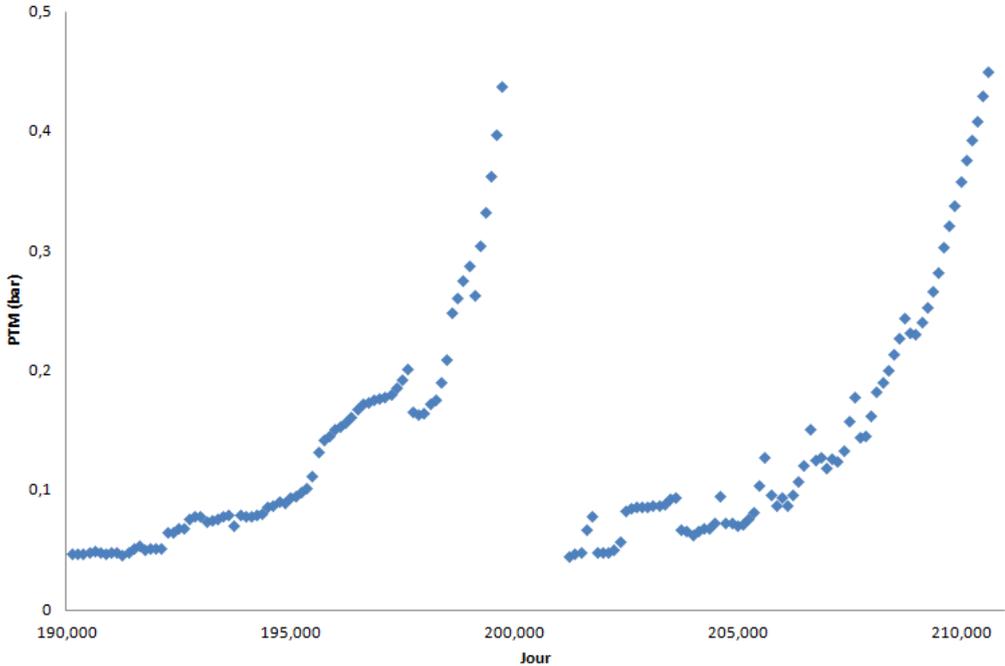


Figure III-20 : Test de reproductibilité de l’évolution de la PTM pour un débit de filtration de 20 LMH et un débit d’air membrane de 20 Nm³/h.

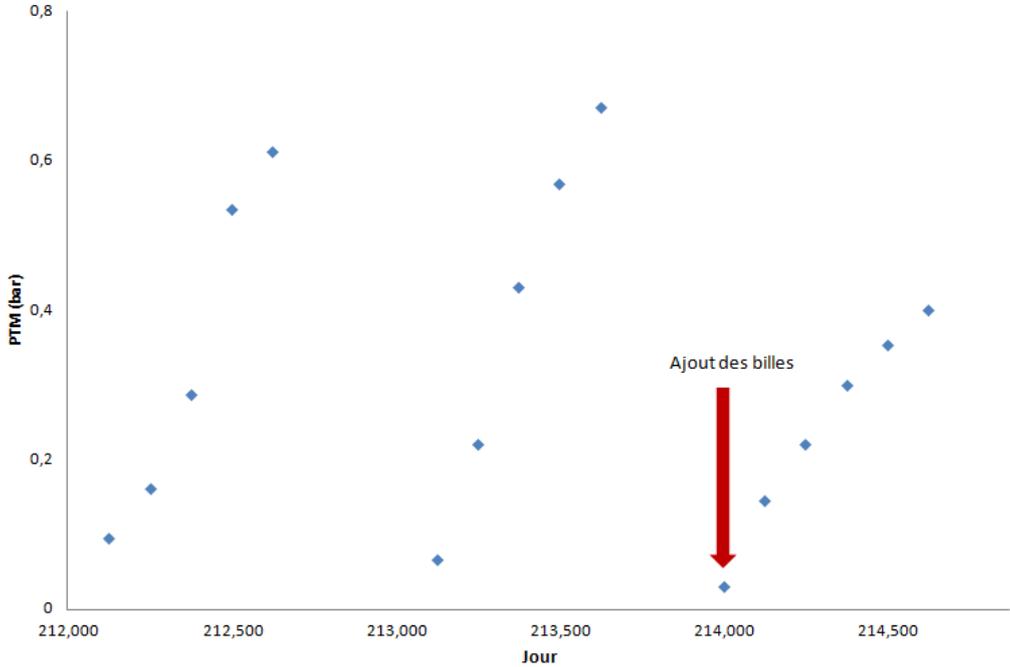


Figure III-21 : Evolution de la PTM sans et avec l’ajout des billes pour un débit de filtration de 30 LMH et un débit d’air membrane de 20 Nm³/h.

La durée de colmatage dans ces conditions paraît lente, surtout que l'introduction des billes devrait ralentir encore plus la vitesse de colmatage. Il a été alors décidé d'élever le flux de filtration à 30 LMH. Comme pour l'essai précédant une vérification de la reproductibilité a été faite. L'évolution de la PTM au cours de l'opération à ces nouvelles conditions est représentée dans la figure III.21.

Une évolution beaucoup plus rapide de la PTM est obtenue à 30 LMH. La membrane est très vite colmatée et la PTM dépasse la valeur de 0,4 bar au bout de 6h seulement. Bien que cette vitesse soit trop rapide, on a ajouté les billes pour voir si elles sont capables d'influencer la montée en PTM. Comme le montre la figure III.21, l'ajout des billes semble avoir relativement ralenti la vitesse de l'augmentation de la PTM. Cette fois-ci la valeur de 0,4 bar a été atteinte après 15h de filtration, soit un facteur de 2,5 entre les deux opérations, mais la vitesse reste tout de même trop élevée.

Un 3^{ème} essai a été mené en optant pour une réduction de l'air membrane à 4,5 Nm³/h au lieu de faire varier le flux de filtration qui a été rétabli à la valeur de 20 LMH. Le suivi de la PTM est présenté par la figure III.22.

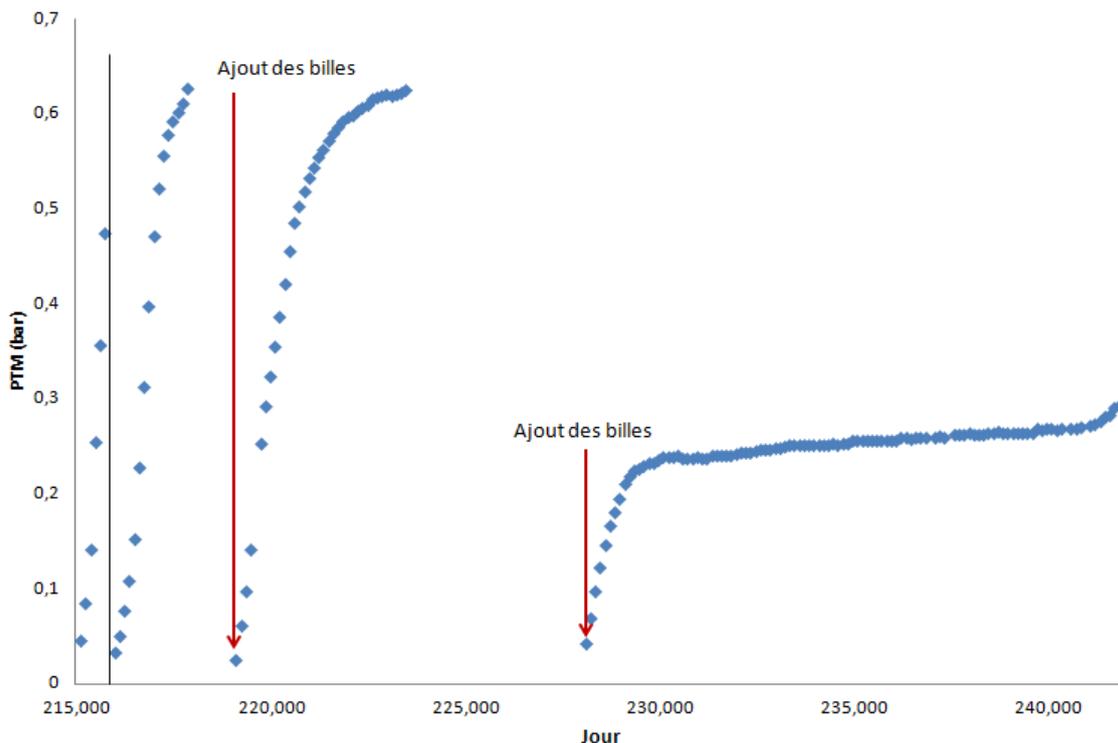


Figure III-22 : Evolution de la PTM sans et avec l'ajout des billes pour un débit de filtration de 20 LMH et un débit d'air membrane de 4,5 Nm³/h.

Un test de reproductibilité du colmatage a été fait au début de l'essai. Notons que la durée d'opération a été plus lente quand l'essai a été refait. Ceci est dû qu'au fait que l'essai a été commencé en un samedi, l'opération ne pouvait pas alors être interrompue lorsque la PTM a atteint des valeurs élevées ($PTM > 0,5$ bar). La montée de la PTM dans ces nouvelles conditions est nettement moins rapide que celle observée pour le fonctionnement à 30 LMH et avec $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'air membrane, puisque la PTM atteint 0,4 bar après 19h du commencement de la filtration, soit 3 fois moins rapide. Comparé au tout 1^{er} essai avec le même flux de perméation de 20 LMH et un débit d'aération membrane de $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$, où la PTM a mis plus de 9 jours pour atteindre la même valeur, le rôle de l'aération membrane semble crucial dans la réduction de la vitesse de colmatage membranaire.

Lorsque les billes ont introduites dans le réacteur, comme montré dans la figure III.20, une baisse très faible de la vitesse du colmatage a été notée, où 27h étaient suffisantes pour que la PTM dépasse 0,4 bar. Ceci laisse penser que les billes n'ont pas un réel effet sur le colmatage de la membrane. L'essai a été refait après une régénération de la membrane, cette fois un résultat tout à fait différent est obtenu ; on observe une montée très rapide de la PTM jusqu'à une valeur de 0,21 bar, au-delà de laquelle on assiste à une augmentation nettement ralentie, voir une stabilisation relative de la PTM autour de 0,25 bar. Ce palier dure 12 jours avant que la PTM reprenne son évolution rapide. Au vu de ces résultats, on ne peut pas dire que les billes ont ralenti le colmatage membranaire puisque quelques heures ont suffi pour que la PTM monte à 0,2 bar. Or d'après le 1^{er} essai, on a vu que la filtration à un flux de 20 LMH et avant colmatage pouvait s'effectuer, pendant des jours, à des valeurs inférieures à 0,1 bar. Par conséquent, les billes n'ont pas pu prévenir ou ralentir le colmatage, mais elles ont réussi à empêcher son aggravation. Pour ces conditions d'opération, l'influence des billes concernerait alors le développement de nouvelles couches du gâteau. On s'est proposé de refaire l'essai une 3^{ème} fois pour vérifier ce comportement particulier. Malheureusement, les boues ont été perdues peu de temps après le démarrage.

III.1.2.2.2.2. Suivi de la résistance spécifique

L'effet de l'ajout des billes sur la filtrabilité des boues a été étudié par une mesure de la résistance spécifique α de la suspension biologique pendant le dernier essai de filtration où l'opération se faisait, en présence des billes, à un flux de perméation de 20 LMH et avec un débit d'air membrane de $4,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Les autres essais étaient bien trop courts pour pouvoir faire la mesure et pour qu'elle soit représentative. Les valeurs moyennes de la résistance

spécifique α et du critère $\alpha \cdot C$ sont égales à $8,71 \cdot 10^{13}$ m/kg et $3,68 \cdot 10^{14}$ m⁻² respectivement, soit 2 fois plus importantes que celles mesurées en absence de billes (fin de C2). Par conséquent, la filtrabilité de la suspension biologique a été diminuée en présence des billes.

III.1.2.2.2.3. Suivi de la granulométrie

La distribution de la taille des floccs a été analysée avant et après l'introduction du matériau granulaire afin de vérifier s'il peut entraîner une défloculation de la suspension biologique sous l'effet de la turbulence supplémentaire créée par les billes. L'étude se fait à travers la détermination du diamètre moyen (d_{50}) en volume qui se fait à partir d'une mesure de granulométrie par le granulomètre Mastersizer Hydro 2000 MU. La valeur de d_{50} oscille autour d'une valeur de 42,5 μm avant tout introduction des billes dans le compartiment membranaire. La mesure du d_{50} sous l'effet des billes a été faite lors du dernier essai de filtration, puisque les deux autres essais réalisés avec l'ajout des billes étaient bien trop courts pour que le résultat soit représentatif. Une valeur moyenne de 36,54 μm a été trouvée pour d_{50} après l'ajout des billes, soit une diminution d'environ 14% de la valeur initiale de d_{50} . Cette observation confirme l'effet de défloculation que l'ajout d'un matériau granulaire peut avoir sur les floccs bactériens. Dans ce cas d'étude, cet effet n'est pas sévère.

La mesure de la granulométrie permet aussi d'obtenir les répartitions granulométriques des deux échantillons de boues étudiés. Elles sont représentées dans les figures III.23 et III.24.

Les répartitions granulométriques des boues issues du BRM avant et après l'ajout des billes sont unimodales. Elles présentent un seul pic qui correspond aux floccs bactériens, contrairement aux résultats des travaux de Wisniewski et al. (2000), Massé et al. (2006) et Jiang (2007) qui ont trouvé des distributions bimodales dans le cas d'un BRM. Le 2^{ème} pic devrait apparaître entre 0,1 et 1 μm selon Jiang (2007), entre 1 et 10 μm selon Massé et al. (2006) et entre 1 et 2 μm pour Wisniewski et al. (2000). Il traduit l'abondance de fines particules et de colloïdes, qui sont généralement des molécules de protéines et de polysaccharides qui s'accumulent dans la suspension biologique sous l'impact de la barrière membranaire. L'absence de ce 2^{ème} pic peut s'expliquer par les conditions d'opération particulières imposées au BRM. En effet, la faible charge organique imposée par les faibles ratios DCO/N choisis a réduit considérablement la teneur en MES et on a noté des concentrations très faibles en PMS, en d'autres termes en protéines et polysaccharides, dans le surnageant. Ainsi, le pic correspondant à ces composés, de faibles tailles et de faibles

concentrations comparés aux floccs bactériens, ne peut pas apparaître dans une répartition volumique. Une répartition en nombre permettrait peut-être de le détecter.

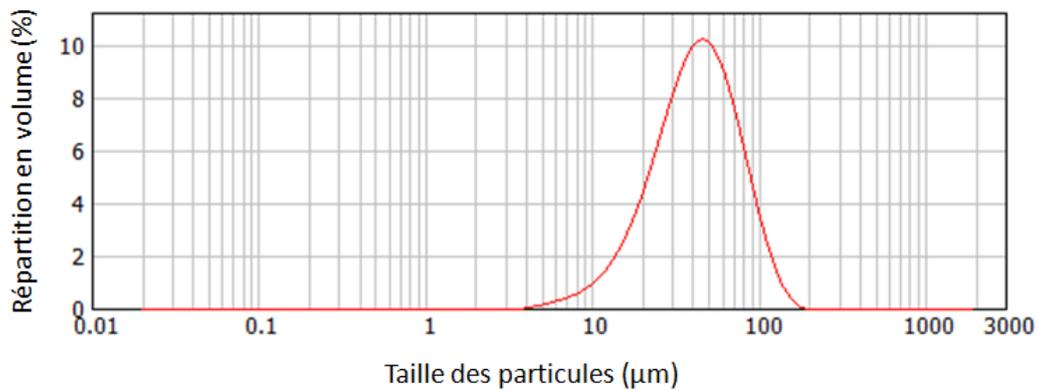


Figure III-23 : Distribution granulométrique des boues avant l'ajout des billes.

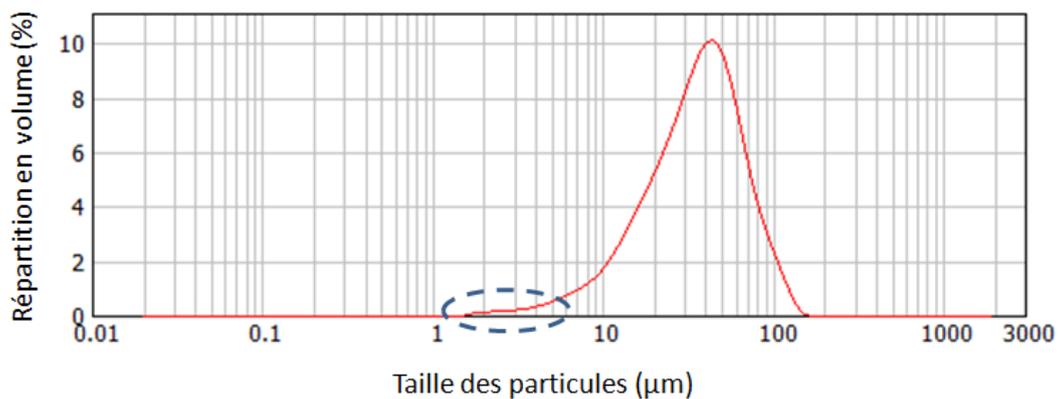


Figure III-24 : Distribution granulométrique des boues après l'ajout des billes.

En comparant les deux distributions granulométriques obtenues, on remarque que le pic de la distribution correspondant à l'opération avec l'ajout des billes est sensiblement plus étalée vers des tailles de particules plus petites (en trait interrompu). On note la présence, faible certes, de composés de tailles entre 1 et 4 μm dans le 2^{ème} échantillon de boues, alors que ces constituants étaient complètement absents dans le 1^{er} échantillon. Ce résultat est en accord avec les travaux de Wisniewski et al. (2000) réalisés sur des boues dénitrifiantes. Il implique que la teneur en polysaccharides et en protéines, donc en PMS, pour une filtration en présence des billes est un peu plus élevée que celle obtenue sans l'ajout des billes. Deux mesures des concentrations de ces composés dans le surnageant du compartiment membranaire lors du dernier essai de filtration ont mis en évidence leur présence plus importante dans le milieu avec des valeurs de concentrations moyennes proches de 18 mg GLU/L et 13 mg BSA/L pour

les polysaccharides et les protéines respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues à la fin de C2, donc avant l'ajout des billes, estimées à 7 mg GLU/L et 8 mg BSA/L. Ceci est peut-être dû aux contraintes de cisaillement plus importantes et la libération des EPS résultant de la défloculation.

III.1.2.2.4. Identification de l'origine principale du colmatage

Les résistances hydrauliques liées aux différents phénomènes responsables de la dégradation des performances de la filtration sont déterminées selon le protocole de nettoyage de la membrane décrit dans la section II.3.10. Elles sont représentées sur la figure III.25 Les contributions de chacune de ces résistances à la résistance totale mesurée sont indiquées dans le tableau III.5.

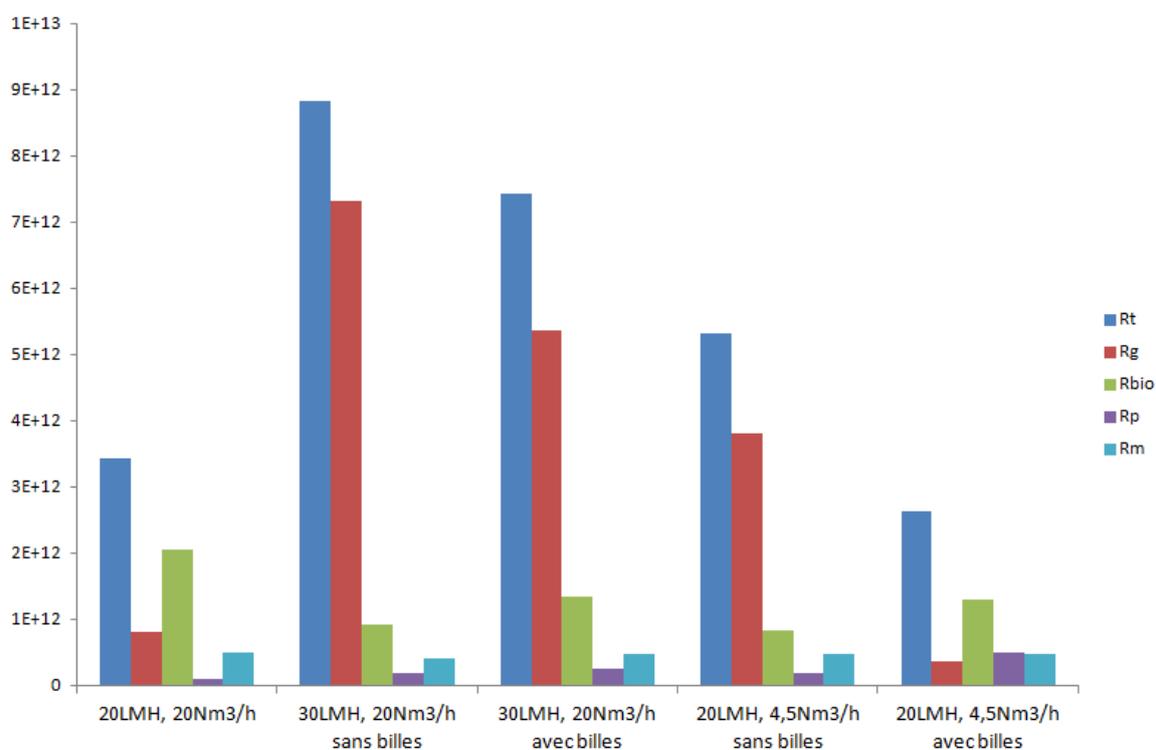


Figure III-25 : Résistances hydrauliques mesurées au cours des différents essais.

La résistance hydraulique totale est d'autant plus importante que le flux de filtration est important 30 LMH, et ce sans ou avec l'utilisation des billes. Ces dernières ne semblent pas avoir un effet considérable pour un flux aussi élevé où la résistance du gâteau constitue l'origine principale du colmatage. Il semble aussi que le colmatage rapide à 30 LMH qui résulte en un temps d'opération court malgré un débit d'aération important. Ceci n'a pas

permis le développement du biofilm, d'où la contribution de celui-ci à la résistance totale ne dépasse pas 20% pour les deux cas (avec ou sans billes).

A l'inverse, la part de la résistance du biofilm a été la plus importante pour la filtration à 20 LMH avec le même débit d'aération, qui est l'opération la plus longue (plus que 8 jours). Comme l'a montré l'évolution de la PTM, le colmatage observé pour ces mêmes conditions est moins intense comparé à la filtration au même flux avec une aération de 4,5 Nm³/h (sans billes) avec des résistances totales respectives de 8.10¹¹ et 3,81.10¹² m⁻¹, ce qui met en évidence l'effet de l'aération sur la réduction du colmatage notamment celui résultant du gâteau de filtration. L'impact de l'ajout des billes est plus net pour l'opération à 20 LMH (avec le débit d'aération de 4,5 Nm³/h). La résistance totale est moins élevée que celle obtenue sans l'introduction des billes. Plus particulièrement, la part de la résistance du gâteau est passée de plus de 71% à moins de 15% au profit de la résistance du biofilm qui est devenue 3 fois plus importante en présence des billes. Il apparaît alors que l'introduction du matériau granulaire agit essentiellement sur le gâteau de filtration et l'empêche de se développer. Par suite, leur action peut être comparable à celle d'une aération plus conséquente.

En ce qui concerne la résistance d'adsorption dans et sur les murs des pores, elle semble minimisée en présence d'une couche importante de gâteau de filtration et/ou d'un biofilm. Comme indiqué précédemment cela est dû à l'adsorption sur ces couches des composés entraînant ce type de colmatage. Ceci explique aussi l'importance de la part de la résistance R_p pour le dernier essai de filtration pendant lequel les billes ont limité drastiquement la couche du gâteau et réduit le développement du biofilm, par conséquent les fractions solubles peuvent se déposer sur le matériau membranaire et boucher les pores de la membrane. Malgré que la part de ce colmatage ait atteint 19% pour ce cas (qui est une contribution moyenne à la résistance de colmatage totale), elle reste minoritaire pour les autres conditions de filtration.

Tableau III-5 : Parts respectives des résistances hydrauliques de la résistance totale.

Conditions de filtration	Part de R _g (%)	Part de R _{bio} (%)	Part de R _p (%)	Part de R _m (%)
20 LMH, 20 Nm ³ /h	23,26	59,68	2,67	14,39
30 LMH, 20 Nm ³ /h sans billes	82,81	10,39	2,06	4,74
30 LMH, 20 Nm ³ /h avec billes	72,13	18,03	3,46	6,38
20 LMH, 4,5 Nm ³ /h sans billes	71,59	15,80	3,51	9,09
20 LMH, 4,5 Nm ³ /h avec billes	14,24	48,86	19,20	17,69

A la fin de tous ces lavages de la membrane, la valeur de la résistance de la membrane mesurée est pratiquement la même. Ce qui prouve que le nettoyage a été bien mené et qu'à chaque fois la résistance intrinsèque de la membrane R_m est quasiment retrouvée.

III.2. Modélisation et simulation de l'opération d'un BRM autotrophe : Développement et validation d'un modèle ASM3-SMP

III.2.1. Description du modèle développé

Les concepts de base du modèle ASM3 ont été rappelés dans la section I.3.2. Afin d'avoir une description plus complète des processus, le modèle ASM3-SMP de Tian et al. (2011), développé principalement pour un BRM entièrement aéré, a été adopté. Comparé à l'ASM3 (Henze et al., 2000), deux modifications majeures lui ont été apportées que sont (i) l'utilisation du concept de croissance bactérienne et de stockage simultanés et (ii) l'introduction des processus de production et de dégradation des PMS. Ce concept s'appuie sur les travaux de certains auteurs (van Aalst-van Leeuwen et al., 1997 ; Krishna and van Loosdrecht, 1999 ; Beun et al., 2000) qui ont remarqué que le stockage du substrat organique et la croissance bactérienne surviennent en même temps pendant une phase de famine, contrairement à l'ASM3 qui suppose que la croissance bactérienne suit nécessairement le processus de stockage, puisqu'elle se ne fait se faire que sur les produits de stockage. Or, les conditions biologiques d'opération d'un BRM caractérisées généralement par des teneurs en MES importantes, des TRS élevés et des ratios de substrat/biomasse faibles résultent en des périodes de famine et de jeûne (Saroi et al., 2008). La même observation a été notée dans les conditions de cette étude en mesurant des valeurs des besoins respirométriques au sein du réacteur ($OUR_{\text{réacteur}}$) peu différentes de celles obtenues en régime endogène ($OUR_{\text{endo total}}$), en absence de substrat externe. Différents modèles ont alors été proposés (Sin et al., 2005 ; Ni et Yu, 2008). Pour la suite de cette étude, on notera ASM3s tout modèle ASM3 intégrant ce concept. Tian et al. (2011) s'en sont inspirés pour développer le modèle ASM3s-SMP qu'on adoptera pour cette étude. Notons que ce modèle a été développé et calibré pour des conditions aérobies. Par conséquent, un des défis qui se présentent dans ce travail, outre la calibration des paramètres, est de pouvoir étendre l'application de ce modèle aux conditions anoxies. Quant à l'intégration des PMS, les deux composés UAP (Utilization associated Products) et BAP (Biomass Associated Products) sont introduits, associés respectivement à la croissance bactérienne et à la lyse cellulaire (Rittmann et al., 1987). Suite à la démarche,

décrite dans I.3.3, suivie pour la calibration et la validation du modèle, Naessens et al. (2012) ont estimé que le modèle était bien calibré et validé.

III.2.2. Développement des expressions des vitesses réactionnelles

Les expressions des vitesses réactionnelles des différents composés sont obtenues à partir des expressions cinétiques décrivant chaque processus prenant part à la production ou à la consommation d'un composé. Pour le développement des expressions, il n'y a pas eu de différenciation entre un milieu aérobie ou anoxie. L'alcalinité est supposée non limitante pour la croissance des espèces autotrophes. La notation utilisée est donnée dans la partie nomenclature.

La vitesse de croissance de la biomasse hétérotrophe dans le milieu réactionnel est donnée par la différence entre les termes de production, à savoir la croissance sur le substrat et sur les produits de stockage qui se font simultanément, et le terme de disparition qui se fait par la respiration endogène :

$$\begin{aligned}
 r_{X_H} = & \mu_{H,STO} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \\
 & + \mu_{H,S} \frac{S_S}{K_S + S_S} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \\
 & - \left(b_{H,O_2} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + b_{H,NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H
 \end{aligned}
 \tag{III.8}$$

La concentration des produits de stockage est le résultat du terme traduisant les phénomènes de stockage du substrat soluble S_S diminué des vitesses de consommation de ces composés de stockage et de respiration endogène :

$$\begin{aligned}
r_{X_{STO}} = & \left(Y_{STO,O_2} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} - \frac{\mu_{H,STO}}{Y_{H,STO,O_2}} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \right) \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_H \\
& + \eta_{NOx} \left(Y_{STO,NOx} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} - \frac{\mu_{H,STO}}{Y_{H,STO,NOx}} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \right) \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_H \\
& - \left(b_{STO,O_2} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + b_{STO,NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H
\end{aligned} \tag{III.9}$$

Le substrat soluble S_S provient essentiellement de l'eau à traiter mais il peut aussi être produit lors de l'hydrolyse des UAP et des BAP. Il est consommé au cours de la croissance des populations hétérotrophes et le stockage du substrat organique. La variation de sa concentration dans le milieu est alors donnée par l'équation III.10 :

$$\begin{aligned}
r_{S_S} = & - \left(k_{STO} + \frac{\mu_{H,S}}{Y_{H,S,O_2}} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \right) \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_H \\
& - \eta_{NOx} \left(k_{STO} + \frac{\mu_{H,S}}{Y_{H,S,NOx}} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \right) \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_H \\
& + (1 - f_{SI}) \left(k_{h,UAP} \frac{S_{UAP}}{K_{UAP} + S_{UAP}} + k_{h,BAP} \frac{S_{BAP}}{K_{BAP} + S_{BAP}} \right) \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H
\end{aligned} \tag{III.10}$$

La production des BAP peut être décrite comme proportionnelle au décès de la biomasse active à l'aide d'un paramètre stœchiométrique (f_{BAP}), comme le montre l'équation ci-dessous. Leur dégradation, qui se fait par hydrolyse, est assurée par les espèces hétérotrophes à une vitesse supposée du type Monod :

$$\begin{aligned}
r_{S_{BAP}} = & f_{BAP} \left(b_{H,O_2} X_H + b_{A,O_2} X_A + b_{STO,O_2} X_{STO} \right) \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \\
& + f_{BAP} \left(b_{H,NOx} X_H + b_{A,NOx} X_A + b_{STO,NOx} X_{STO} \right) \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \\
& - k_{h,BAP} \frac{S_{BAP}}{K_{BAP} + S_{BAP}} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H
\end{aligned} \tag{III.11}$$

Quant aux UAP, ils sont générés au cours de la croissance cellulaire et dégradés par hydrolyse.

L'équation III.12 décrit la variation de leur concentration dans le milieu :

$$\begin{aligned}
r_{S_{UAP}} = & \gamma_{UAP,A} \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_A \\
& + \gamma_{UAP,H} \mu_{H,STO} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H \\
& + \gamma_{UAP,H} \mu_{H,S} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H \\
& - k_{h,UAP} \frac{S_{UAP}}{K_{UAP} + S_{UAP}} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H
\end{aligned} \tag{III.12}$$

La teneur en biomasse autotrophe est dictée par leur production qui se fait par consommation des ions ammonium et leur disparition au cours des processus de respiration endogène :

$$r_{X_A} = \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} X_A - \left(b_{A,O_2} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + b_{A,NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_A \tag{III.13}$$

L'expression de la vitesse réactionnelle de l'azote ammoniacal est donnée par plusieurs termes que sont (i) la consommation par la biomasse autotrophe en tant que substrat et pour la synthèse cellulaire, (ii) la consommation par les microorganismes hétérotrophes pour la synthèse cellulaire, (iii) la génération de fractions d'azote ammoniacal lors des phénomènes de stockage du substrat organique et (iv) la libération d'une partie de l'azote constituant les cellules bactérienne lors du décès de la biomasse. L'équation III.14 explicite cette expression :

$$\begin{aligned}
r_{S_{NH_4}} = & -i_{N,BM} \left(\mu_{H,STO} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} + \mu_H \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \\
& \times \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \\
& - \left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A} \right) \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_A \\
& + i_{N,SS} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} \left(\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + \eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H \\
& + (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) (b_{H,O_2} X_H + b_{A,O_2} X_A) \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \\
& + (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) (b_{H,NOx} X_H + b_{A,NOx} X_A) \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}
\end{aligned} \tag{III.14}$$

Les ions NOx (nitrites et nitrates) sont les produits de la nitrification réalisée par les populations autotrophes. Leur élimination se fait au cours de la réaction de dénitrification conduite par les bactéries hétérotrophes en consommant le substrat organique préalablement stocké (dénitrification exogène) et lors de la respiration endogène de la biomasse active (dénitrification endogène) :

$$\begin{aligned}
r_{S_{NOx}} = & \frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} X_A - \eta_{NOx} \frac{1 - Y_{STO,NOx}}{2,86} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} X_H \\
& - \eta_{NOx} \mu_{H,STO} \frac{1 - Y_{H,STO,NOx}}{2,86 \times Y_{H,STO,NOx}} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} X_H \\
& - \eta_{NOx} \mu_{H,S} \frac{1 - Y_{H,S,NOx}}{2,86 \times Y_{H,S,NOx}} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} X_H \\
& - \frac{1}{2,86} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \left[(1 - f_X) (b_{H,NOx} X_H + b_{A,NOx} X_A) + b_{STO,NOx} X_{STO} \right]
\end{aligned} \tag{III.15}$$

Les composés particuliers inertes sont produits lors de la respiration endogène de la biomasse dont la vitesse d'apparition est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
r_{X_I} = & f_{XI} \left(b_{H,O_2} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + b_{H,NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_H \\
& + f_{XI} \left(b_{A,O_2} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} + b_{A,NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \right) X_A
\end{aligned}
\tag{III.16}$$

Rappelons que la concentration en MVS est donnée par la somme de toutes les fractions particulières :

$$MVS = X_H + X_{STO} + X_A + X_I \tag{III.17}$$

La concentration totale en PMS est égale à la somme des UAP et des BAP :

$$S_{PMS} = S_{UAP} + S_{BAP} \tag{III.18}$$

Enfin la DCO soluble totale présente au sein de la suspension biologique (en amont de la membrane) est donnée par l'expression de l'équation III.19 :

$$S_{DCO} = S_S + S_{UAP} + S_{BAP} \tag{III.19}$$

III.2.3. Choix des paramètres

Une fois que les processus sont identifiés, les valeurs initiales des paramètres stœchiométriques et cinétiques doivent être soigneusement choisies. Pour cela plusieurs études ont été examinées.

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres cinétiques trouvées dans la littérature (1ère Partie).

Paramètre	Unité	Henze et al. (2000) (ASM3)		Sperandio et al. (2005) (ASM1)	Lu et al. (2001) (ASM1-SMP)	Lu et al. (2002) (ASM3-SMP)	Sin et al. (2005) (ASM3s)		Di Bella et al. (2008) (ASM1-SMP)	
		10°C	20°C				Manip A	Manip B	Valeur	Intervalle
$\mu_{H,S}$	j^{-1}						0,72	1,3		
$Y_{H,S,O2}$	-						0,61	0,58		
$\mu_{H,STO}$	j^{-1}	1	2				0,72	1,3		
$Y_{H,STO,O2}$	-	0,63	0,63				0,83	0,81		
$Y_{STO,O2}$	-	0,85	0,85				0,71	0,68		
$Y_{H,S,NOx}$	-									
$Y_{H,STO,NOx}$	-	0,54	0,54							
$Y_{STO,NOx}$	-	0,8	0,8							
k_{STO}	j^{-1}	2,5	5				0,4	3,31		
$b_{H,O2}$	j^{-1}	0,1	0,2				0,2	0,2		
$b_{H,NOx}$	j^{-1}	0,05	0,1							
$b_{STO,O2}$	j^{-1}	0,1	0,2				0,2	0,2		
$b_{STO,NOx}$	j^{-1}	0,05	0,1							
K_S	mgDCO/L	2	2				0,6±0,4	0,67±0,11		
K_{STO}	mgN/L	1	1				$K_2/K_1=0,011$	$K_2/K_1=0,018$	0,36	0,1-0,5
K_{NO}	mgN/L	0,5	0,5							
$K_{NH4,H}$	mgN/L	0,01	0,01	0,25-06						
η_{NOx}	-	0,6	0,6							
μ_A	j^{-1}	0,35	1	0,45					0,66	
Y_A	-	0,24	0,24						0,07	0,07-0,28
$b_{A,O2}$	j^{-1}	0,05	0,15	0,04						
$b_{A,NOx}$	j^{-1}	0,02	0,05							

Paramètre	Unité	Henze et al. (2000) (ASM3)		Sperandio et al. (2005) (ASM1)	Lu et al. (2001) (ASM1-SMP)	Lu et al. (2002) (ASM3-SMP)	Sin et al.(2005) (ASM3s)		Di Bella et al. (2008) (ASM1-SMP)	
		10°C	20°C				Manip A	Manip B	Valeur	Intervalle
$K_{NH_4,A}$	mgN/L	1	1						0,69	
f_{SI}	-	0	0							
$i_{N,BM}$	gN/gDCO	0,07	0,07							
$i_{N,SS}$	gN/gDCO	0,03	0,03							
$i_{N,XI}$	gN/gDCO	0,02	0,02							
f_{XI}	-	0,2	0,2					0,2		
$\gamma_{UAP,H}$	-								0,82	0,001-1
$\gamma_{UAP,A}$	-								1,03	0,01-2
$k_{h,UAP}$	j^{-1}					0,7	2,5		8,3	
K_{UAP}	mgDCO/L					0,4	0,01		132,68	
f_{BAP}	-								$f_{BAP}/b_{H,O_2}=0,33$ $f_{BAP}/b_{A,O_2}=0,14$	
$k_{h,BAP}$	j^{-1}					0,7	2,5		8,3	
K_{BAP}	mgDCO/L					0,4	0,01		132,68	

*ASM3s : C'est un modèle ASM3 modifié qui intègre la croissance bactérienne simultanée au stockage du substrat organique.

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres cinétiques trouvées dans la littérature (2^{ème} Partie).

Paramètre	Unité	Jiang et al. (2008) (ASM2d-SMP)	Mannina et al. (2011) (ASM1-SMP)		Fenu et al. (2011) (ASM2-SMP)	Tian et al. (2011) (ASM3-SMP)	Fan et al. (2012) (ASM3s*)
			Valeur	Intervalle			
$\mu_{H,S}$	j^{-1}					0,6	0,48
Y_{H,S,O_2}	-					0,45	0,6
$\mu_{H,STO}$	j^{-1}					0,6	2
Y_{H,STO,O_2}	-					0,59	0,68
Y_{STO,O_2}	-					0,71	0,8
Y_{H,S,NO_x}	-						
Y_{H,STO,NO_x}	-						
Y_{STO,NO_x}	-						
k_{STO}	j^{-1}					2	
b_{H,O_2}	j^{-1}					0,25	0,2
b_{H,NO_x}	j^{-1}						
b_{STO,O_2}	j^{-1}					0,25	0,2
b_{STO,NO_x}	j^{-1}						
K_S	mgDCO/L					2	0,7
K_{STO}	mgN/L					1	0,024
K_{NO}	mgN/L					0,5	
$K_{NH_4,H}$	mgN/L					0,01	
η_{NO_x}	-	1	0,892	0,6-1		0,6	
μ_A	j^{-1}	0,6	0,606	0,2-1		0,85	
Y_A	-	0,24	0,21	0,07-0,28		0,24	
b_{A,O_2}	j^{-1}	0,055	0,1	0,05-0,2		0,1	
b_{A,NO_x}	j^{-1}						
$K_{NH_4,A}$	mgN/L	0,2	0,964	0,4-2		0,2	

Paramètre	Unité	Jiang et al. (2008) (ASM2d-SMP)	Mannina et al. (2011) (ASM1-SMP)		Fenu et al. (2011) (ASM2-SMP)	Tian et al. (2011) (ASM3-SMP)	Fan et al. (2012) (ASM3s*)
			Valeur	Intervalle			
f_{SI}	-					0,15	
$i_{N,BM}$	gN/gDCO					0,07	
$i_{N,SS}$	gN/gDCO					0,03	
$i_{N,XI}$	gN/gDCO					0,02	
f_{XI}	-					0,2	
$\gamma_{UAP,H}$	-	$\gamma_{UAP,H} * Y_H = 0,0963$	$\gamma_{UAP,H} * Y_H = 0,212$	$\gamma_{UAP,H} * Y_H = 0,0576-0,235$	$\gamma_{UAP,H} * Y_H / (1 - Y_H * \gamma_{UAP,H}) = 0,6$	0,12	
$\gamma_{UAP,A}$	-	$\gamma_{UAP,A} * Y_H = 0,0963$	$\gamma_{UAP,A} * Y_H = 0,212$	$\gamma_{UAP,A} * Y_H = 0,0576-0,235$		0,45	
$k_{h,UAP}$	j^{-1}	$k_{h,UAP} / S_{UAP} = 0,0102$	$k_{h,UAP} / S_{UAP} = 0,1285$	$k_{h,UAP} / S_{UAP} = 0,058-0,2145$	$k_{h,UAP} / S_{UAP} = 10^{-6}$	0,03	
K_{UAP}	mgDCO/L					1,3	
f_{BAP}	-	0,0215	0,222	0,0198-0,223	0,05	0,055	
$k_{h,BAP}$	j^{-1}	$k_{h,BAP} / S_{BAP} = 7,41 \cdot 10^{-7}$	$k_{h,BAP} / S_{BAP} = 0,0112$	$k_{h,BAP} / S_{BAP} = 0,01-0,1$	$k_{h,BAP} / S_{BAP} = 10^{-6}$	0,005	
K_{BAP}	mgDCO/L					1	

III.2.4. Calage et validation du modèle

Pour commencer les simulations, les valeurs des paramètres du modèle ASM3s-SMP développé ont été prises égales à celles recommandées par Tian et al. (2011). En ce qui concerne les trois rendements en anoxie ($Y_{H,S,NOx}$, $Y_{H,STO,NOx}$, $Y_{STO,NOx}$), leurs valeurs initiales (avant calage) ont été déterminées par des facteurs de proportionnalité observés entre l'activité aérobie et anoxie de la biomasse hétérotrophe.

Le calage des paramètres a été effectué selon la procédure d'essai et erreur, en prenant soin de ne pas dépasser les intervalles de variation acceptables rencontrés dans la littérature. Il s'agit de faire des essais de comparaison entre les résultats donnés par simulation en utilisant le modèle ASM3s-SMP avec les grandeurs caractéristiques de fonctionnement (teneur en MVS, concentrations en composés azotés et en DCO, PMS et besoins respirométriques endogènes) mesurées lors des études expérimentales. Pour ce faire, on s'est appuyé sur les données expérimentales accumulées lors de l'étude de Yang (2014) et ce travail. On peut classer les campagnes expérimentales de ces études selon le système analysé en deux que sont (i) un BRM composé d'un seul bassin aéré où se font uniquement la nitrification et l'oxydation de la matière organique et (ii) un BRM constitué de deux bassins (ou zones), le premier étant en anoxie suivi d'un bassin (ou zone) aéré, permettant un couplage des réactions de nitrification et de dénitrification, ainsi que l'élimination de la matière organique en conditions d'aérobie et d'anoxie. Par conséquent, le calage a été fait en 1^{er} lieu sur le BRM aéré ce qui permet de réduire le nombre important des paramètres (35 paramètres) en simplifiant tous les termes relatifs aux processus anoxies. Les conditions de fonctionnement du BRM aéré sont indiquées dans le tableau III.7.

Tableau III-7 : Conditions de travail pour le BRM aéré.

Expérience N°	TRH (h)	TRS (j)	S_{Si} (mg DCO/L)	S_{NH_i} (mg N/L)	f_m (-)
1	17,6	20	250	125	0,3
2	12	40	250	125	0,49
3	12	60	250	125	0,44

f_m désigne le facteur de rétention des PMS par la membrane, en prenant comme hypothèse que les UAP et les BAP sont retenus de la même manière. Ce paramètre est essentiellement

expérimental, il est déterminé par comparaison des concentrations en PMS dans le surnageant et dans le perméat.

Les simulations ont été conduites en supposant que le substrat organique en entrée est un composé soluble simple totalement biodégradable. Le bassin biologique, de volume réactionnel V , est supposé parfaitement agité et aéré avec une concentration en oxygène dissous supérieure à 5 mg O_2/L , ainsi aucune limitation par la concentration en O_2 n'est observée. Les équations bilans permettant de faire la simulation sont détaillées en annexe 3. La durée pour la simulation des expériences a été fixée à 200j, soit supérieure à $3 \times TRS$, pour être sûr que le régime permanent a été atteint. Les valeurs calibrées et retenues des paramètres du modèle sont présentées dans le tableau III.11.

Tableau III-8 : Comparaison des données expérimentales et des résultats obtenus par simulation par ASM3s-SMP pour le BRM aéré.

Expérience N°	1		2		3	
	Mesure	Modèle	Mesure	Modèle	Mesure	Modèle
MVS (g/L)	0,86	1,01	2,05	2,26	2,17	2,44
N-NH ₄ (mg N/L)	0,2	0,05	0,2	0,05	0,1	0,05
N-NO ₃ (mg N/L)	120	121,7	121	121,7	119	121,7
PMS (mg DCO/L)	81	55,5	70,2	61,9	66,7	58,5
DCO (mg DCO/L)	86	56	82	63,2	76	60
OUR _{endo} (mg O ₂ /L/j)	104,16	131,5	181,4	209,5	198,6	216,7

Les résultats de la simulation et des expérimentations sont donnés dans le tableau III.8. On remarque que le modèle donne une prédiction acceptable de l'opération du BRM aéré, malgré une surestimation (inférieure à 16%) de la teneur en MVS et une sous-estimation de la teneur en PMS et en DCO, légèrement élevée pour la 1^{ère} expérience (supérieure à 30%) mais beaucoup moins importante pour les deux autres expériences (inférieure à 13%). Une différence est aussi notée au niveau de l'OUR_{endo}; le modèle donne des valeurs légèrement plus élevées. En général, le modèle peut être considéré comme bien calibré pour le fonctionnement d'un BRM aéré. On passe alors au BRM à deux compartiments aéré et anoxie pour calibrer les paramètres relatifs aux processus anoxies notamment. Les conditions d'opération du BRM sont rappelées dans le tableau III.9, avec un taux de recyclage $R=4$ et des temps de rétentions hydrauliques propres aux bassins égaux : $TRH_1=TRH_2=TRH/2$.

Tableau III-9 : Conditions d'opération du BRM à deux bassins (aéré et anoxie).

Expérience N°	TRH (h)	TRS (j)	S _{Si} (mg DCO/L)	S _{NHi} (mg N/L)	DCO/N	f _m
4	12	40	350	70	5	0,34
5	12	40	245	70	3,5	0,3
6	12	60	245	70	3,5	0,6
7	12	60	350	70	5	0,31
8	12	40	315	70	4,5	0,3

Les deux zones (aérée et anoxie) sont assimilées à des réacteurs parfaitement agités. Les conditions d'anoxie dans le 1^{er} bassin sont considérées parfaites (pas d'effet d'inhibition exercé par l'oxygène dissous). La concentration en oxygène dissous dans la zone aérée a été maintenue supérieure à 5 mg O₂/L, d'où l'hypothèse qu'aucune limitation des processus aérés par la concentration en oxygène dissous n'est observée. L'opération de chaque expérience est simulée pendant 200j. Les valeurs retenues après calibration sont présentées dans le tableau III.11. Les résultats obtenus à partir des simulations faites en utilisant le modèles ASM3s-SMP sont comparés aux mesures expérimentales dans le tableau III.10.

Les résultats donnés par la simulation présentent des différences par rapport aux points expérimentaux. Concernant les MVS, pour toutes les campagnes le modèle sous-estime leur concentration, contrairement à ce qu'on a observé dans le cas d'un BRM aéré. Cependant, la même tendance du modèle à surestimer l'OUR_{endo} a été observée.

Pour l'azote ammoniacal, les simulations sont conformes aux résultats expérimentaux. Il faut noter que l'écart entre les valeurs mesurées et celles retrouvées par le modèle est dû à l'alimentation en substrat très concentré qui se fait dans le bassin anoxie et qui est par la suite dilué par un apport d'eau du robinet. La simulation de l'élimination des ions NO_x a été bien décrite dans le cas de ratios DCO/N égaux à 4,5 et 5, c'est-à-dire pour des ratios suffisants pour assurer la dénitrification totale. En revanche, des écarts considérables ont été relevés pour le ratio DCO/N de 3,5 où le modèle prévoit des teneurs importantes en N-NO_x (supérieures à 15 mgN/L) à la sortie de la cuve anoxie. Pour les mesures expérimentales au cours de l'expérience 5, des valeurs de concentration en NO_x proches de zéro ont été trouvées. Cela s'explique par le shunt de nitrate qui a été observé au cours de cette expérience. Lorsque ce phénomène ne survient plus à la fin de l'expérience 6, des teneurs en ions NO_x plus fortes que celles données par le modèle sont mesurées à la sortie du bassin anoxie, avec la présence

d'une grande quantité de nitrites. Le fait que modèle suppose que la nitrification et la dénitrification se font en une seule étape, sans passer par les nitrites, explique son incapacité à décrire convenablement ces résultats expérimentaux. Toutefois, ce modèle a réussi à prouver l'insuffisance d'un tel ratio pour une réaction de dénitrification totale.

Tableau III-10 : Conditions d'opération du BRM à deux bassins (aéré et anoxie).

Expérience N°	4		5		6		7		8	
	Mes.	Mod.	Mes.	Mod.	Mes.	Mod.	Mes.	Mod.	Mes.	Mod.
MVS (g/L)	4,52	3,90	3,51	3,02	2,98	2,19	5,43	5,09	4,15	3,71
N-NH _{4,1} (mg N/L)	16,60	13,18	17	13,2	15,7	13,16	16,6	13,18	16,3	13,17
N-NO _{x,1} (mg N/L)	0,02	0,14	0,04	15,8	21	15,2	0,011	0,14	0,022	0,18
PMS ₁ (mgDCO/L)	17,5	17	16,27	16,53	27,6	27,16	15,29	16,7	15,88	16,58
DCO ₁ (mgDCO/L)	33	39,25	23	19,07	56	29,71	19,1	39,05	20,29	31,15
N-NH _{4,2} (mg N/L)	0,034	0,04	0,08	0,04	0,02	0,04	0,012	0,03	0,01	0,04
N-NO _{x,2} (mg N/L)	11,7	12	12,3	25,35	13,1	24,8	13	12	12,8	12,24
PMS ₂ (mgDCO/L)	22,29	21,26	21,73	19,7	34,42	33,1	18,5	21,02	17,95	20,5
DCO ₂ (mgDCO/L)	38	21,4	34	19,8	66	33,2	20,4	21,15	22,63	20,6
OUR _{endo} (mgO ₂ /L/j)	259,2	283,9	207,36	248,1	164,16	228,4	293,76	350,1	241,92	290,7

Une bonne simulation des PMS a été obtenue pour toutes les expériences. Néanmoins, des écarts sont observés pour la DCO, plus particulièrement dans le bassin anoxie pour des ratios DCO/N de 4,5 et 5. Le modèle laisse apparaître une quantité de matière organique résiduelle dans le bassin dénitrifiant, ce qui signifie qu'on peut encore diminuer le ratio tout en maintenant la dénitrification complète.

Tableau III-11 : Valeurs calibrées des paramètres stœchiométriques et cinétiques du modèle ASM3s-SMP adopté.

Paramètre	Unité	Valeur	Paramètre	Unité	Valeur	Paramètre	Unité	Valeur
$\mu_{H,S}$	j^{-1}	1,3	$b_{STO,NOx}$	j^{-1}	0,125	$i_{N,BM}$	gN/gDCO	0,07
$Y_{H,S,O2}$	-	0,45	K_S	mgDCO/L	2	$i_{N,SS}$	gN/gDCO	0,03
$\mu_{H,STO}$	j^{-1}	1,3	K_{STO}	mgN/L	1	$i_{N,XI}$	gN/gDCO	0,02
$Y_{H,STO,O2}$	-	0,59	K_{NO}	mgN/L	0,5	f_{XI}	-	0,2
$Y_{STO,O2}$	-	0,71	$K_{NH4,H}$	mgN/L	0,01	$\gamma_{UAP,H}$	-	0,12
$Y_{H,S,NOx}$	-	0,39	η_{NOx}	-	0,6	$\gamma_{UAP,A}$	-	0,45
$Y_{H,STO,NOx}$	-	0,51	μ_A	j^{-1}	0,85	$k_{h,UAP}$	j^{-1}	0,02
$Y_{STO,NOx}$	-	0,67	Y_A	-	0,24	K_{UAP}	mgDCO/L	1,3
k_{STO}	j^{-1}	2	$b_{A,O2}$	j^{-1}	0,1	f_{BAP}	-	0,055
$b_{H,O2}$	j^{-1}	0,25	$b_{A,NOx}$	j^{-1}	0,04	$k_{h,BAP}$	j^{-1}	0,005
$b_{H,NOx}$	j^{-1}	0,125	$K_{NH4,A}$	mgN/L	0,2	K_{BAP}	mgDCO/L	1
$b_{STO,O2}$	j^{-1}	0,25	f_{SI}	-	0,15			

La dernière étape de calibration a été faite à partir des résultats expérimentaux obtenus lors de l'expérimentation en régime transitoire décrits en III.1.4. Naessens et al. (2012) ont recommandé une validation dynamique pour le modèle de Tian et al. (2011). Les mêmes hypothèses ont été gardées. Les valeurs initiales ont été prises égales à celles obtenues à la fin de l'expérience 7 (notée C1 dans le chapitre III) puisque l'expérience en régime transitoire a été menée à partir des boues stabilisées à la fin de cette expérience. Les résultats obtenus à partir des simulations par le modèle ASM3s-SMP sont comparés aux points expérimentaux. Les figures représentant l'évolution au cours de la campagne transitoire des grandeurs caractéristiques (concentrations en ammonium et en ions NOx, teneurs en DCO et en PMS, OUR_{end}) prédite par le modèle et celle obtenue par mesure expérimentale sont données en annexe 5. A partir de ces figures, on note que, dans l'ensemble, le modèle a réussi à simuler le comportement du système biologique pendant la montée de la charge en ammonium et son rétablissement par la suite à sa valeur initiale. Seules les concentrations en ions NOx dans le bassin anoxie et le bassin aéré pendant la montée en charge n'ont pas été simulées correctement. Cela s'explique par la présence importante des nitrites qui a été observée au cours de la 1^{ère} semaine de cette expérience. Or, comme rappelé plus haut, le modèle est incapable de prédire correctement les teneurs en NOx dans ce cas vu que les réactions de nitrification et de dénitrification sont supposées se faire en une seule étape. Il est important d'indiquer que ces simulations ont été faites en utilisant les valeurs des paramètres retenues à

partir des études en régime permanent précédentes. Par la suite, il n'y avait nul besoin d'effectuer une quelconque calibration.

Globalement, les résultats de simulation donnent des tendances correctes des différentes grandeurs caractéristiques de l'opération du BRM autotrophe sous plusieurs conditions opératoires, malgré certains écarts dans des conditions de fonctionnement spécifiques notamment dans le cas d'un shunt des nitrates. Le modèle semble alors bien calibré. Les valeurs retenues des paramètres sont données dans le tableau III.11.

III.2.5. Etude par le modèle ASM3s-SMP de l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement du BRM autotrophe

Comme application du modèle ASM3s-SMP développé, une analyse est effectuée dans le but d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les performances du BRM. Les résultats présentés ci-après sont obtenus au travers des simulations conduites pour une période de 200j afin de s'assurer que le régime permanent a été atteint.

III.2.5.1. Effet du ratio DCO/N et du TRS sur le rendement de la dénitrification

Plusieurs simulations ont été réalisées pour étudier l'influence du ratio DCO/N et le TRS sur le rendement de la réaction de dénitrification des formes oxydées de l'azote. Le temps de séjour hydraulique dans chaque compartiment a été fixé à 6 h. La concentration de l'azote ammoniacale dans l'eau en entrée et le taux de recyclage dans les deux bassins ont été pris égaux à ceux choisis pour l'étude expérimentale, soit $S_{NH_i}=70$ mg N/L et $R=4$. La figure III.26 montre la variation des concentrations en ions NO_x à la sortie du bassin anoxie en fonction du TRS pour des faibles rapports DCO/N.

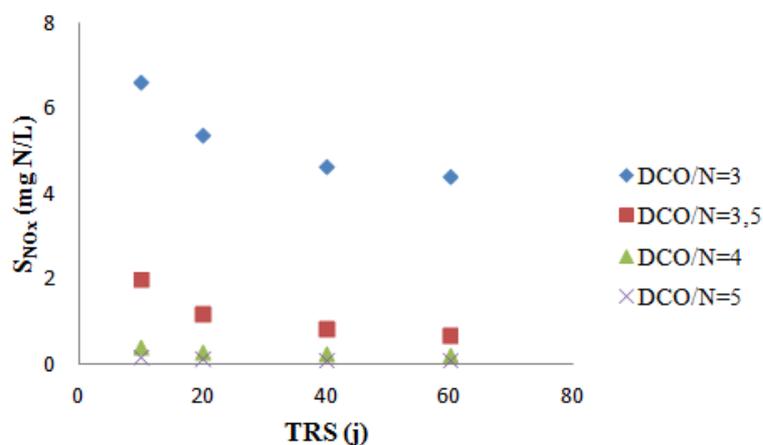


Figure III-26 : Influence du ratio DCO/N et du TRS sur la dénitrification.

Pour les rapports DCO/N de 4 et 5, la dénitrification est pratiquement totale dans le bassin anoxie quelles que soient les conditions. L'inverse a été observé pour le rapport de 3,5, une bonne élimination des ions NO_x ($S_{NO_x} < 0,85$ mg N/L) est relevée pour des TRS supérieurs à 40j, alors que pour les TRS plus faibles la dénitrification n'est que partielle. Ce résultat est différent à celui obtenu lors des campagnes expérimentales conduites avec un ratio DCO/N de 3,5 à des TRS de 40 et 60j où la dénitrification était incomplète. Cela est peut être expliqué par la difficulté d'assurer des conditions d'anoxie parfaite et par le fait que les espèces hétérotrophes utilisent préférentiellement l'oxygène aux nitrates comme accepteur d'électron, ainsi l'oxygène, qui peut entrer par recyclage des boues du bassin aéré ou par l'alimentation en eau usée, dégrade une partie du substrat organique et peut perturber la dénitrification. Cette dernière peut être inhibée même pour des faibles concentrations en oxygène dissous (la constante de demi-saturation $K_{OH}=0,2$ mg O₂/L).

Quant au ratio égal à 3, aucun TRS ne permet d'assurer une dénitrification complète. Ce rapport apparaît donc insuffisant. La présence des ions NO_x dans le bassin anoxie prouve que le facteur limitant est le carbone.

III.2.5.2. Effet des conditions opératoires sur le colmatage membranaire

III.2.5.2.1. Facteur de rétention membranaire f_m

L'effet de la rétention membranaire est quantifié par un paramètre f_m dit facteur de rétention membranaire. Ainsi, le facteur f_m a été varié pour mettre en évidence l'impact du seuil de coupure sur la concentration en PMS et par la suite la teneur en matière organique soluble. Les simulations ont été faites aux mêmes conditions de TRH et de concentration en ammonium en entrée ($TRH_{anoxie}=TRH_{aéré}=6h$, $S_{NH_i}=70$ mg N/L) à un TRS de 30j et un DCO/N fixé à 4. Les résultats des simulations sont représentés dans la figure III.27.

Comme le montre la figure III.27, la valeur de f_m semble avoir un effet mineur sur la teneur en PMS pour les valeurs faibles et modérées de f_m . En revanche, cet effet devient plus prononcé pour les valeurs de f_m proches de 1. Pour un f_m égal à 1, les concentrations des UAP et des BAP atteignent des valeurs très élevées de 1,33 et 1,13 g DCO/L, respectivement. Le saut observé pour la concentration des PMS dans le cas d'une rétention totale s'explique par l'accumulation de ces produits très lentement biodégradables. Par conséquent, leur concentration dans le réacteur augmente considérablement.

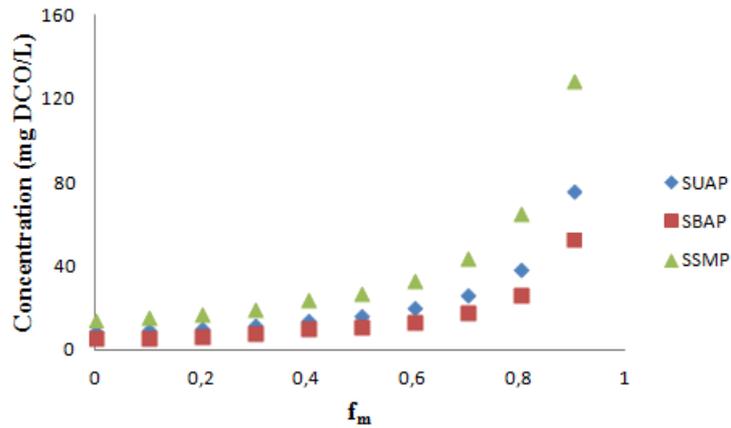


Figure III-27 : Effet de la rétention membranaire sur la concentration en PMS.

Heran et al. (2010) ont introduit un ratio C_f appelé facteur de concentration défini comme étant le rapport de l'âge des boues par le temps de séjour hydraulique :

$$C_f = \frac{TRS}{TRH} \quad (III.20)$$

La concentration des PMS dans le surnageant dans le cas d'une rétention membranaire partielle peut être exprimée en fonction de C_f et de f_m par l'équation suivante (Zaviska et al., 2013) :

$$S_{PMS} = \frac{C_f}{1 + (1 - f_m)C_f} S_{PMS}^0 \quad (III.21)$$

S_{PMS}^0 est la concentration des PMS obtenue aux mêmes conditions opératoires dans le cas de perméation totale des PMS ($f_m=0$).

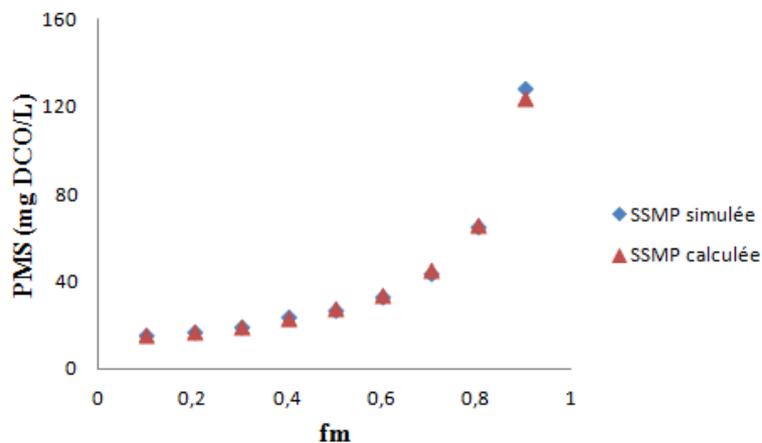


Figure III-28 : Comparaison des valeurs de concentration des PMS simulées par le modèle aux valeurs calculées par l'équation III.21.

Les concentrations des PMS pour des facteurs de rétention intermédiaires (différentes de zéro et de 1) ont été bien estimées par cette équation, comme le montre la figure III.28.

III.2.5.2.1. TRS

Un âge de boues élevé permet une hydrolyse relativement poussée des produits lentement biodégradables tels que les BAP. Par conséquent, l'influence d'une modification du TRS a été examinée au moyen de simulations faites pour les conditions opératoires suivantes : $TRH_{\text{anoxie}}=TRH_{\text{aéré}}=6\text{h}$, $S_{\text{NH}_i}=70\text{ mg N/L}$, $DCO/N=4$, tout en faisant varier la valeur du facteur de rétention membranaire f_m .

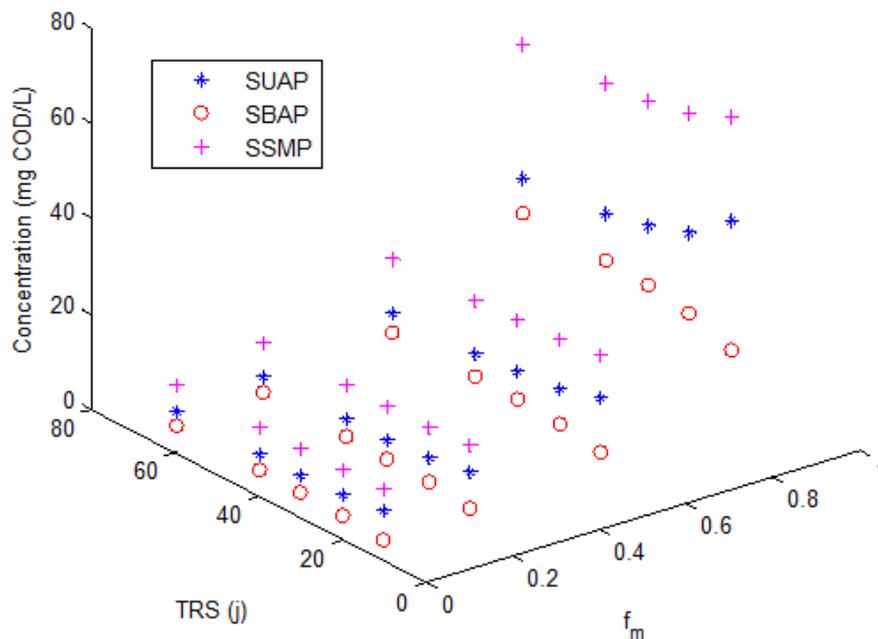


Figure III-29 : Evolution de la teneur en PMS en fonction du TRS et de f_m .

Peu de différences dans les teneurs en PMS ont été constatées pour des variations du TRS à de faibles valeurs de f_m . Donc, le TRS n'apparaît pas comme un critère déterminant dans cet intervalle de variation de f_m . Toutefois, la variation des PMS avec le TRS est plus nette à un f_m de 0,8. Les concentrations en UAP et en PMS diminuent quand le TRS augmente, alors que celles des BAP ne font qu'augmenter. Dans le cas d'une rétention totale des PMS ($f_m=1$), le TRS devient favorable aux PMS et l'évolution de leurs concentrations en fonction du TRS devient presque linéaire, comme illustrée dans la figure III.30.

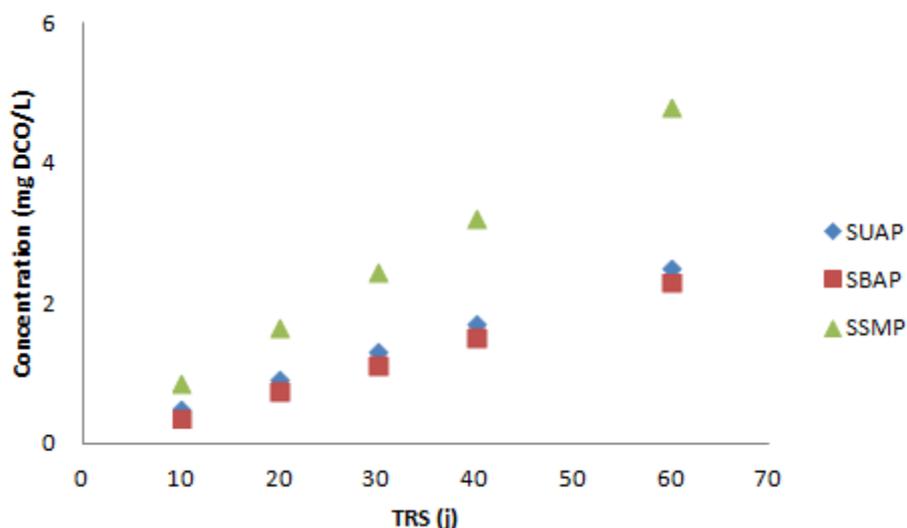


Figure III-30 : Evolution de la teneur en PMS en fonction du TRS dans le cas d'une rétention totale ($f_m=1$).

III.3. Conclusion

L'étude expérimentale a permis d'étudier les performances d'un BRM carencé en matière organique en traitement de la pollution azotée et carbonée dans un 1^{er} temps, et la dynamique de colmatage pour un tel système dans un 2nd temps.

Deux campagnes expérimentales ont été conduites en régime permanent sur le BRM couplant la nitrification à une étape de dénitrification afin d'étudier l'effet de deux rapports DCO/N que sont 4,5 et 5. L'opération était bien maîtrisée le long des deux campagnes, ce qui implique qu'un rapport de 4,5 est suffisant pour assurer une dénitrification complète et ce pour un âge de boues de 40j. L'importance de l'étape de séparation membranaire à assurer une élimination poussée de la matière organique a été confirmée par l'absence des MES, entièrement retenus par la membrane, et des concentrations en DCO assez faibles dans l'eau traitée.

De plus, aucune minéralisation de la biomasse, qui permettrait de réduire considérablement la production de boues, n'a été observée même pour l'âge de boues élevé de 60j. Par conséquent, il n'y a pas d'intérêt à augmenter le TRS à une telle valeur. Pour les deux âges de boues considérés, la teneur en MES n'a pas dépassé 6 g/L grâce aux faibles ratios DCO/N qui limitent la croissance très rapide de la population hétérotrophe, ce qui montre l'intérêt de l'utilisation d'un BRM autotrophe. Des concentrations en MES aussi faibles facilitent l'étape de filtration de la suspension biologique et permettent d'intensifier la filtration en opérant à des facteurs de concentration plus importants, d'autant plus que les besoins d'aération pour l'oxydation du substrat et le mélange ainsi que les dépenses d'énergie pour l'agitation

deviennent nettement moins importantes. En revanche, il est important de noter que les performances du BRM aux conditions de travail imposées ne répondent pas à la norme de rejet d'azote pour une zone sensible qui exige une concentration en azote total dans l'eau inférieure à 10 mg N/L.

La stabilité du système de point de vue traitement de l'azote a été examinée par une campagne en régime transitoire qui consiste à doubler la charge en azote ammoniacal. La nitrification semble perturbée par la montée en charge à cause d'une présence importante des nitrites. Quant à la dénitrification, les ions NO_x ramenés par recyclage du bassin nitrifiant ont été complètement éliminés malgré que la source en carbone organique faisait défaut ($\text{DCO/N}=2,5$). Cela laisse apparaître une dénitrification complète expliquée par un shunt des nitrates qui a été observé. Quand la charge en ammonium a été rétablie à sa valeur initiale, le système semble retrouver ses performances au bout de 5 jours.

L'étude de la filtration dans un BRM autotrophe a montré une faible dynamique de colmatage pour le fonctionnement en régime permanent. Cela est dû aux épisodes de rétrolavage appliqués pendant la campagne C1 et à l'optimisation du compartiment membranaire au début de la campagne C2, opérant sans rétrolavage, qui a permis d'avoir la même vitesse de colmatage que celle observée pour l'opération avec rétrolavage.

La contribution de l'introduction d'un matériau membranaire dans le bassin membranaire à la réduction du colmatage a été évaluée. L'effet des billes ajoutées semble mineur pour un flux de perméation trop important (30 LMH). Pour des flux moins élevés (20 LMH) et un débit air membrane de $4,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, relativement faible, leur influence est comparable à celle obtenue à un débit d'aération 4 fois plus important. Leur action est visible essentiellement au niveau des résistances induites par le gâteau de filtration et le biofilm, dont le développement est moins important en présence de billes. Cependant, la part des phénomènes de colmatage liés à l'adsorption et au blocage des pores est devenue plus conséquente, avec une valeur de résistance proche de 20% de la résistance hydraulique totale.

L'ajout des billes au milieu réactionnel a légèrement changé les caractéristiques biologiques des boues en diminuant leur filtrabilité et en réduisant la taille des floccs bactériens sous l'effet de la turbulence supplémentaire créée par les billes. De plus, une fraction plus importante des PMS a été observée. Elle est peut être expliquée par les contraintes de cisaillement plus intenses qui entraînent la libération des EPS dans la suspension.

Une modélisation dynamique a ensuite complété cette étude expérimentale. Un modèle ASM3s-SMP basé sur le modèle ASM3 (Henze et al., 2000) a été développé. Celui-ci a été modifié pour décrire le phénomène de croissance des espèces hétérotrophes simultanée au processus de stockage du substrat organique observé dans des conditions de famine, généralement présente dans le cas d'un BRM. Le modèle a aussi changé pour inclure les mécanismes réactionnels responsables de la production des PMS. Ensuite, une calibration des paramètres cinétiques a été réalisée par des essais de comparaison entre les résultats de simulation par le modèle adopté et les valeurs expérimentales récoltées lors de nombreuses campagnes expérimentales conduites en régime permanent sur deux systèmes différents, un BRM aéré pour l'étude de la nitrification et un BRM couplant la nitrification la dénitrification, et une campagne en régime transitoire. Le modèle s'est avéré performant après cette étape d'ajustement, malgré son inaptitude à prédire les concentrations des ions NOx en présence forte des nitrites (shunt des nitrates). Cela est dû à l'hypothèse selon laquelle les réactions de nitrification et de dénitrification se font en une seule étape sans passer par les nitrites. Les besoins respirométriques ont toujours été surestimés.

L'impact des conditions opératoires sur les performances du BRM autotrophe a été étudié en s'appuyant sur les résultats de simulation par le modèle ASM3s-SMP. En 1^{er} temps, l'étude a porté sur le rendement de la dénitrification des ions NOx. Il a été montré que la dénitrification est totale pour les ratios DCO/N de 4 et 5 quelle que soit la valeur du TRS. Néanmoins, l'efficacité de la dénitrification devient plus sensible au TRS pour un rapport DCO/N de 3,5 ; elle se fait d'une façon partielle pour un TRS inférieure à 40j. Le ratio 3 s'est montré insuffisant pour toutes les valeurs de TRS étudiées. En 2nd temps, l'analyse a été consacrée à l'évolution du caractère colmatant de la suspension biologique à travers l'étude des teneurs en PMS. Le rôle du seuil de coupure de la membrane, caractérisé par le facteur de rétention f_m , apparaît crucial puisqu'une importante fraction de ces produits peut être retenue. Dans le cas d'une rétention totale, les PMS s'accumulent dangereusement dans la suspension biologique à cause de leur faible biodégradabilité entraînant des cinétiques d'hydrolyse très lentes. Le TRS a été trouvé défavorable à l'accumulation des PMS dans le milieu, plus TRS augmente plus leurs concentrations sont faibles, sauf dans le cas extrême d'une rétention totale où l'inverse est observé avec une variation presque linéaire.

Chapitre IV : Simplification des modèles ASM1 et ASM3 et identification des critères déterminant les performances du BRM

L'objectif de ce chapitre est l'identification, à travers les modèles usuels (ASM1 et ASM3), des paramètres contrôlant les performances épuratives du système, notamment dans le cas d'un BRM autotrophe, le rapport DCO/N minimal permettant une dénitrification totale des ions nitrates, tout comme la composition de la matrice boues. Ce travail a été rendu possible par une linéarisation des équations en régime permanent et un remplacement judicieux des nombreuses fonctions interrupteurs. Ainsi, les variables d'état (au sens de la modélisation) sont exprimées en fonction des paramètres cinétiques et opératoires. Puis, afin de valider les expressions obtenues, les variables d'état sont calculées numériquement puis comparées aux valeurs obtenues par la simulation effectuée avec le logiciel GPS-X®Hydromantis. Enfin, ces expressions permettent (i) d'identifier des nombres adimensionnels et (ii) de réaliser facilement une analyse de sensibilité.

IV.1. Linéarisation des modèles ASM1 et ASM3

Les deux modèles ASM1 et ASM3 (Henze et al., 2000) sont utilisés afin de développer des équations décrivant le fonctionnement en régime permanent. Ces équations sont obtenues à partir de bilans matières faits sur l'ensemble du BRM étudié ou sur l'un de ses deux bassins réactionnels comme présenté dans la figure IV.1.

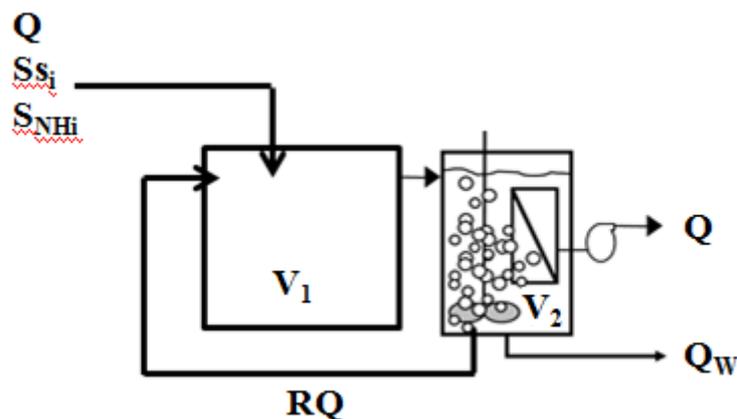


Figure IV-1 : Schéma représentant un BRM à deux bassins, un bassin anoxie suivi d'un bassin aéré, ainsi que les flux de matière associés.

Les équations des modèles ASM étant assez compliquées, certaines hypothèses sont alors nécessaires afin de les simplifier et dissocier des effets différents qui peuvent se superposer ou en masquer d'autres. Ainsi, pour toute cette analyse on suppose que :

- Les réactions de nitrification et de dénitrification sont totales, ce qui implique que l'apport en substrat organique pour la réaction de dénitrification est considéré suffisant ;

- Les concentrations en biomasse active dans les deux bassins sont proches sous l'effet du taux de recyclage R élevé et seront prises comme égales ;
- Les conditions dans les bassins biologiques sont soit parfaitement anoxies soit parfaitement aérée ;
- L'alcalinité dans le bassin aéré est constamment suffisante à la réaction de nitrification.

Les deux dernières hypothèses se traduisent par des fonctions de Mickaelis prises toutes égales à 1.

Les nomenclatures adoptées pour les deux modèles sont celles utilisées dans les travaux de Henze et al. (2000).

IV.1.1. ASM1

IV.1.1.1. Expressions en régime permanent

IV.1.1.1.1. Concentrations des composés présents dans le milieu réactionnel

Le concept de mort-régénération du modèle ASM1 crée une interdépendance entre les deux biomasses actives puisque les espèces hétérotrophes consomment le substrat organique particulaire (X_S) libéré lors du décès cellulaire ($b_A X_{BA}$ et $b_H X_{BH}$) (figure IV.2), et les populations autotrophes oxydent, après ammonification et hydrolyse, l'ammonium généré au cours de la lyse bactérienne. Ces termes de résidus, inhérents au concept de mort-régénération des deux populations, rendent l'écriture des bilans difficile. Par conséquent, il s'avère nécessaire d'évaluer la fraction de biomasse qui se développe sur les débris de l'autre : d'estimer les quantités (i) $X_{BH/X_{BA}}$ de bactéries hétérotrophes X_{BH} se développant sur le substrat particulaire organique (X_S) produit par la mort des bactéries autotrophes (X_{BA}) et (ii) $X_{BA/X_{BH}}$ de bactéries autotrophes se développant sur le substrat particulaire azoté (X_{ND}) produit par la mort des bactéries hétérotrophes (X_{BH}).

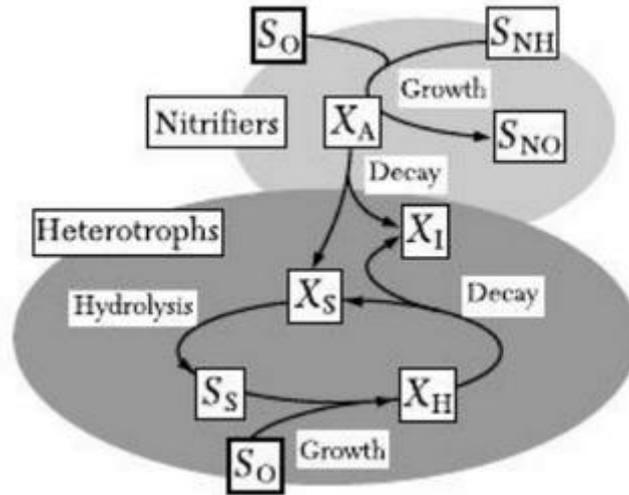


Figure IV-2 : Flux de DCO dans le modèle ASM1 (Henze et al., 2000).

Dans l'annexe 6, il a été montré que les produits de décès des espèces autotrophes et la biomasse hétérotrophe qui en découle sont négligeables dans le cas d'un BRM autotrophe, contrairement à l'azote organique particulaire X_{ND} généré au cours de la lyse de la population hétérotrophe qui constitue un apport considérable d'azote pour les espèces autotrophes et qui représente plus de 20% de l'azote ammoniacal disponible. Par conséquent, on ne tient pas compte des produits de lyse de l'espèce autotrophe dans les bilans se rapportant à l'activité hétérotrophe, alors que ceux de l'espèce hétérotrophe sont comptabilisés dans les bilans décrivant l'activité autotrophe.

Un bilan sur le substrat organique soluble S_S sur l'ensemble des deux bassins s'écrit alors :

$$QS_{Si} + (1 - f_p)b_H X_{BH}V = \frac{1}{Y_H} \mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} \left(\eta_g \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} V_1 + V_2 \right) X_{BH} \quad (IV.1)$$

avec V est le volume réactionnel total : $V=V_1+V_2$.

QS_{Si} est le flux de substrat organique soluble entrant et $(1-f_p)b_H X_{BH}V$ représente le flux de substrat organique biodégradable généré lors du décès de la biomasse hétérotrophe (le substrat organique produit au cours du décès de la biomasse autotrophe $(1-f_p)b_A X_{BA}V$ étant négligeable). Le dernier terme traduit la consommation du substrat lors de la croissance des espèces hétérotrophes en conditions aérobies et anoxies. En régime permanent, la vitesse d'hydrolyse est constante et égale au flux de composés à hydrolyser ($(1-f_p)b_H X_{BH}V$), la valeur de X_S s'ajuste alors numériquement pour égaliser ces flux.

De plus, au vu de la faible valeur du coefficient de demi-saturation des nitrates : $K_{NO}=0,5$ mg $N-NO_3^-/L$, on suppose que la concentration des nitrates est non limitante dans le bassin anoxie, alors le rapport $\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$ est proche de 1.

Par conséquent, et en introduisant α la fraction aérée du volume réactionnel total ($\alpha = \frac{V_2}{V}$), le bilan sur le substrat organique devient :

$$\frac{S_{S_i}}{TRH} + (1-f_p)b_H X_{BH} = \frac{1}{Y_H} \mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} (\eta_g (1-\alpha) + \alpha) X_{BH} \quad (IV.2)$$

TRH est le temps de séjour hydraulique total (par rapport à V).

Or, un bilan sur la concentration de la biomasse hétérotrophe X_{BH} en régime permanent donne :

$$\mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} (\eta_g V_1 + V_2) X_{BH} = b_H X_{BH} V + Q_w X_{BH} \quad (IV.3)$$

Selon le modèle ASM1, le décès de la biomasse active se fait à la même vitesse indépendamment de la nature du milieu (anoxie ou aérobie). L'équation IV.3 s'écrit :

$$\mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} (\eta_g (1-\alpha) + \alpha) = b_H + \frac{1}{TRS} \quad (IV.4)$$

TRS est l'âge de boues défini par rapport au volume total V des deux bassins.

L'équation IV.4 permet alors de calculer la concentration du substrat organique soluble dans l'eau traitée :

$$S_S = \frac{K_S (1+b_H TRS)}{\mu_{Hm} TRS (\eta_g (1-\alpha) + \alpha) - (1+b_H TRS)} \quad (IV.5)$$

En combinant les deux équations IV.2 et IV.4, on peut déduire l'expression de la concentration de la biomasse hétérotrophe en régime stabilisé :

$$X_{BH} = \frac{C_F Y_H S_{S_i}}{1+b_H TRS (1-Y_H (1-f_p))} \quad (IV.6)$$

Cette biomasse est proportionnelle au substrat organique (S_{S_i}), moyennant son taux de conversion propre (Y_H) et le facteur de concentration (C_F). Elle est ensuite pondérée par l'importance que l'on donne au décès ($1+b_H TRS$) minimisé par le concept de mort régénération ($1-Y_H(1-f_p)$).

Concernant l'activité des populations autotrophes, c'est-à-dire la nitrification, la même remarque que l'hydrolyse de la matière organique particulaire est formulée. A savoir, le flux

d'azote provenant du décès et qui transite entre les compartiments décès (X_{ND}), hydrolyse (S_{ND}) et ammonification est constant. Les valeurs de X_{ND} , S_{ND} s'ajustent alors numériquement pour égaliser ces passages de matières. Ainsi, le bilan effectué sur l'ensemble des deux bassins réactionnels en substrat azoté en régime permanent est décrit par :

$$QS_{NH_i} + (i_{XB} - f_P i_{XP})(b_H X_{BH} + b_A X_{BA})V = \mu_{Am} \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} V_2 + i_{XB} \mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} (\eta_g V_1 + V_2) X_{BH} \quad (IV.7)$$

Le terme QS_{NH_i} désigne le flux d'azote ammoniacal à l'entrée du BRM, alors que le terme $(i_{XB} - f_P i_{XP})b_A X_{BA} V$ représente le flux de matière azotée produite lors de la lyse cellulaire diminué de la fraction d'azote contenue dans les produits de lyse inertes (X_p). Quant au 2^{ème} membre de l'égalité, il traduit la conversion du substrat azoté par les bactéries autotrophes et la consommation d'une partie de ce substrat pour la synthèse cellulaire des deux populations autotrophes et hétérotrophes. En exprimant les vitesses réactionnelles par unité de volume du réacteur, l'équation IV.8 est obtenue :

$$\frac{S_{NH_i}}{TRS} + (i_{XB} - f_P i_{XP})(b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) = \mu_{Am} \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} \alpha + i_{XB} \mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} (\eta_g (1 - \alpha) + \alpha) X_{BH} \quad (IV.8)$$

Le bilan sur la biomasse autotrophe est donné par :

$$\mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} V_2 = b_A X_{BA} V + Q_W X_{BA} \quad (IV.9)$$

En milieu anoxie, les bactéries autotrophes ne font que « mourir ». D'où, l'équation IV.10 :

$$\mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \alpha = b_A + \frac{1}{TRS} \quad (IV.10)$$

Cette équation permet le calcul de la concentration en azote ammoniacal :

$$S_{NH} = \frac{K_{NH} (1 + b_A TRS)}{\mu_{Am} TRS \alpha - (1 + b_A TRS)} \quad (IV.11)$$

En injectant l'équation IV.10 dans IV.8, l'expression de la concentration de la biomasse autotrophe peut être déterminée. Elle est donnée par :

$$X_{BA} = Y_A \frac{C_F S_{NH_i} - X_{BH} (i_{XB} + f_P i_{XP} b_H TRS)}{1 + i_{XB} Y_A + b_A TRS (1 + Y_A f_P i_{XP})} \quad (IV.12)$$

On voit que cette concentration dépend de celle de la biomasse hétérotrophe, puisque le flux de composés azotés produits lors du décès des espèces hétérotrophes est important.

Les expressions des concentrations des deux populations de la biomasse active permettent de déduire celles des autres composés présents dans le système.

Pour la concentration des ions NOx, en supposant qu'il n'y a pas de nitrates ou de nitrites à la sortie du bassin anoxie (dénitrification complète), leur concentration dans l'effluent est obtenue à partir d'un bilan simple sur le bassin aéré en régime permanent décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\mu_{A_m}}{Y_A} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} V_2 = (R+1) Q S_{NO} \quad (IV.13)$$

En combinant les deux équations IV.10 et IV.13, la concentration des ions NOx est alors donnée par :

$$S_{NO} = \frac{1 + b_A TRS}{(R+1) C_F Y_A} X_{BA} \quad (IV.14)$$

Les concentrations des produits de lyse (X_S , X_{ND} et X_P) en régime permanent peuvent aussi être exprimées en fonction des concentrations en biomasses actives obtenues et des paramètres cinétiques, stœchiométriques et opératoires.

La concentration du substrat organique particulaire (X_S) dans le milieu est contrôlée, comme le montre le bilan exprimé par l'équation IV.15, par sa production lors du décès, son hydrolyse en conditions aérobies et/ou anoxies et son extraction du milieu :

$$(1 - f_P)(b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) V = \eta_h k_h \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + X_S / X_{BH}} X_{BH} V_1 + k_h \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + X_S / X_{BH}} X_{BH} V_2 + Q_W X_S \quad (IV.15)$$

Afin d'avoir une expression simplifiée, on peut négliger le flux d' X_S extrait devant sa production. L'expression de X_S devient alors :

$$X_S = \frac{K_X X_{BH}}{\frac{k_h (\alpha + \eta_h (1 - \alpha)) X_{BH}}{(1 - f_P)(b_H X_{BH} + b_A X_{BA})} - 1} \quad (IV.16)$$

Si en plus, on pousse la simplification en négligeant la fraction de ce substrat produit par les espèces autotrophes, l'expression suivante est alors obtenue :

$$X_S = \frac{(1 - f_P) b_H}{k_h (\alpha + \eta_h (1 - \alpha)) - (1 - f_P) b_H} K_X X_{BH} \quad (IV.17)$$

De la même manière, l'azote organique particulaire X_{ND} est produit au cours de la lyse bactérienne avant d'être hydrolysé par les bactéries hétérotrophes, donc le bilan s'écrit :

$$(i_{XB} - f_p i_{XP})(b_H X_{BH} + b_A X_{BA})V = \eta_h k_h \frac{X_{ND}/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} X_{BH} V_1 + k_h \frac{X_{ND}/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} X_{BH} V_2 + Q_W X_{ND} \quad (IV.18)$$

On en déduit l'expression de l'azote organique particulaire X_{ND} en régime permanent :

$$X_{ND} = \frac{(i_{XB} - f_p i_{XP})(b_H X_{BH} + b_A X_{BA})}{\frac{1}{TRS} + k_h \frac{(\alpha + \eta_h (1 - \alpha))}{K_X + X_S/X_{BH}}} \quad (IV.19)$$

L'azote organique soluble S_{ND} est le produit de l'hydrolyse de l'azote organique particulaire X_{ND} . Il subit ensuite une ammonification assurée par les espèces hétérotrophes qui le transforme en azote ammoniacal. Le bilan sur ce composé est décrit par l'équation IV.20 :

$$\eta_h k_h \frac{X_{ND}/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} X_{BH} V_1 + k_h \frac{X_{ND}/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} X_{BH} V_2 = k_a S_{ND} X_{BH} V + Q S_{ND} \quad (IV.20)$$

L'ammonification a la même vitesse dans un milieu en conditions aérobies ou anoxies. L'expression de l'azote organique soluble S_{ND} est alors déterminée :

$$S_{ND} = \frac{k_h (\alpha + \eta_h (1 - \alpha)) \frac{X_{ND}}{K_X + X_S/X_{BH}}}{1/TRH + k_a X_{BH}} \quad (IV.21)$$

Les produits de lyse inertes X_P sont libérés au cours du décès de la biomasse active et s'accumulent dans le milieu réactionnel. Seule l'extraction diminue leur concentration. Le bilan fait en régime permanent sur ces produits s'écrit :

$$f_P (b_H X_{BH} + b_A X_{BA})V = Q_W X_P \quad (IV.22)$$

Leur concentration est alors donnée par :

$$X_P = f_P TRS (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \quad (IV.23)$$

IV.1.1.1.2. Rendements de production de boues

On définit un taux de conversion observé propre à chacun des substrats ($Y_{obs)DCO}$ et $Y_{obs)N}$). Ces taux expriment le flux de biomasse et d'inertes produits par rapport au flux du substrat consommé, soit :

$$Y_{obs)DCO} = \frac{Q_W (X_{BH} + X_P)}{Q S_{S_i}} \quad (IV.24)$$

$$Y_{obs)N} = \frac{Q_W (X_{BA} + X_P)}{Q S_{NH_i}} \quad (IV.25)$$

En remplaçant X_{BH} , X_{BA} et X_P par leurs expressions, les taux de conversion s'écrivent :

$$Y_{obs)DCO} = \frac{Y_H (1 + f_P b_H TRS)}{1 + b_H TRS (1 - Y_H (1 - f_P))} \quad (IV.26)$$

$$Y_{obs)N} = Y_A \frac{(1 + f_P b_A TRS) C_F S_{NH_i} - X_{BH} (i_{XB} + f_P i_{XP} b_H TRS)}{C_F S_{NH_i} + 1 + i_{XB} Y_A + b_A TRS (1 + Y_A f_P i_{XP})} \quad (IV.27)$$

On remarque que le rendement relatif au substrat organique est indépendant de la charge organique en entrée.

IV.1.1.1.3. Besoins en oxygène

Les besoins en oxygène sont relatifs à deux phénomènes que sont (i) l'activité respiratoire (OUR_{exo}) liée à l'oxydation des substrats organiques ($OUR_{exo,DCO}$) et azotés ($OUR_{exo,N}$) et (ii) la respiration endogène (OUR_{end}) des bactéries hétérotrophes (OUR_{endH}) et autotrophes (OUR_{endA}). Ainsi la vitesse totale de consommation d'oxygène (OUR) est la somme de tous ces besoins respirométriques :

$$OUR = OUR_{exo} + OUR_{end} = OUR_{exo,DCO} + OUR_{exo,N} + OUR_{endH} + OUR_{endA} \quad (IV.28)$$

Les besoins en oxygène liés à l'oxydation du substrat organique sont calculés par rapport au flux de substrat restant après la consommation d'une partie de ce substrat au cours de la dénitrification dans le bassin anoxie. Ces besoins sont alors donnés par :

$$OUR_{exo,DCO} = (1 - Y_H) \left(\frac{Q}{V} S_{S_i} - \frac{2,86}{1 - Y_H} NUR_{exo} (1 - \alpha) \right) \quad (IV.29)$$

D'après la matrice de Petersen, les besoins respirométriques nécessaires à l'oxydation de l'azote ammoniacal sont exprimés par :

$$OUR_{exo,N} = \frac{(4,57 - Y_A)}{Y_A} \mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} \quad (IV.30)$$

L'équation IV.30 combinée à l'équation IV.13 donne :

$$OUR_{exo,N} = (4,57 - Y_A)(R+1) \frac{S_{NO}}{\alpha TRH} \quad (IV.31)$$

En conditions endogènes, ces besoins sont :

Pour les bactéries hétérotrophes :

$$OUR_{endH} = (1 - Y_H)(1 - f_P)(b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \quad (IV.32)$$

Quant aux espèces autotrophes, l'expression de leurs besoins respirométriques endogènes est plus complexe. Le calcul est détaillé en annexe 7. Au final, l'expression suivante est obtenue :

$$OUR_{endA} = (4,57 - Y_A)(b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \left[i_{XB} (1 - Y_H (1 - f_P)) - f_P i_{XP} \right] \alpha \quad (IV.33)$$

IV.1.1.1.4. Vitesses de dénitrification

La dénitrification désigne la consommation d'accepteur d'électron nitrate. En condition anoxie, on parle alors de respiration sur nitrates des bactéries hétérotrophes. Par conséquent, tout comme pour la respiration sur accepteur d'électron oxygène, on distingue deux types de dénitrification que sont la dénitrification en présence de substrat : dénitrification exogène (Nitrogen Uptake Rate : NUR_{exo}) et la dénitrification en son absence, c'est-à-dire dans des conditions endogènes (NUR_{end}).

Un bilan en nitrates sur le bassin anoxie donne :

$$RQS_{NO} = NUR_{exo} V_1 \quad (IV.34)$$

D'où la vitesse de dénitrification exogène (NUR_{exo}) est estimée par :

$$NUR_{exo} = \frac{R}{\alpha} \frac{S_{NO}}{TRH} \quad (IV.35)$$

Pour le calcul de la vitesse de dénitrification endogène, on prend la même hypothèse que celle émise par Henze et al. (2000) selon laquelle les vitesses de consommation des accepteurs d'électrons oxygène et nitrates, pour le modèle ASM1, sont proportionnelles comme l'indique l'équation IV.36 :

$$NUR_{end} = \frac{\eta_g}{2,86} OUR_{endH} \quad (IV.36)$$

Par conséquent, on trouve l'expression de la vitesse de dénitrification endogène :

$$NUR_{end} = \frac{\eta_s}{2,86} (1 - Y_H) (1 - f_P) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \quad (IV.37)$$

IV.1.1.2. Validation des expressions obtenues

Dans le but de confirmer les expressions des concentrations obtenues, de nombreuses simulations sous le logiciel GPS-X®Hydromantis ont été conduites. Les résultats donnés par le logiciel et les équations ont été comparés pour différentes conditions de charge organique et de TRS. Notons que les valeurs des paramètres stoechiométriques et cinétiques du modèle ASM1 employées sont celles par défaut (Henze et al., 2000).

Comme le montrent les figures IV.3 et IV.4, une très bonne adéquation est obtenue pour les teneurs en biomasse active prédites par les expressions linéarisées et les simulations dynamiques sous GPS-X. validant ainsi la démarche.

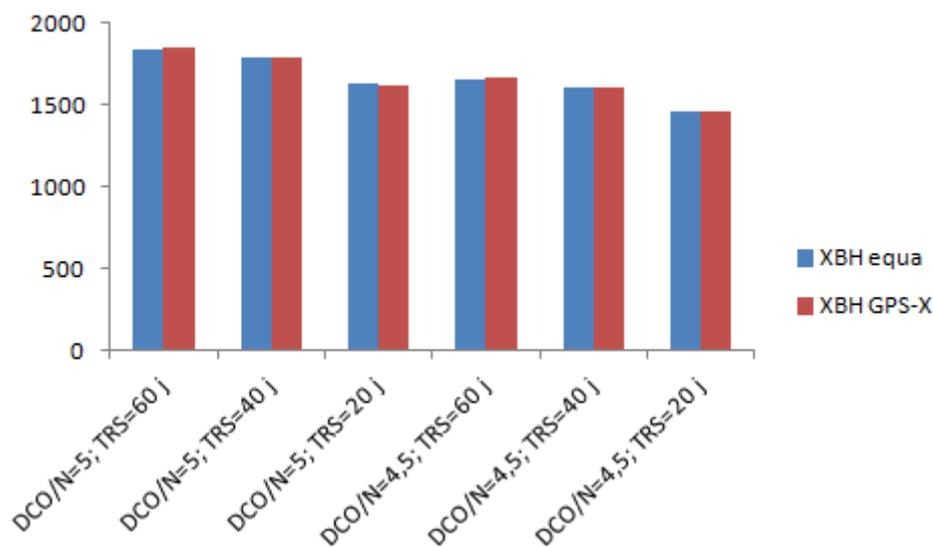


Figure IV-3 : Comparaison des concentrations en biomasse hétérotrophe obtenues par calculs simplifié set par simulations GPS-X.

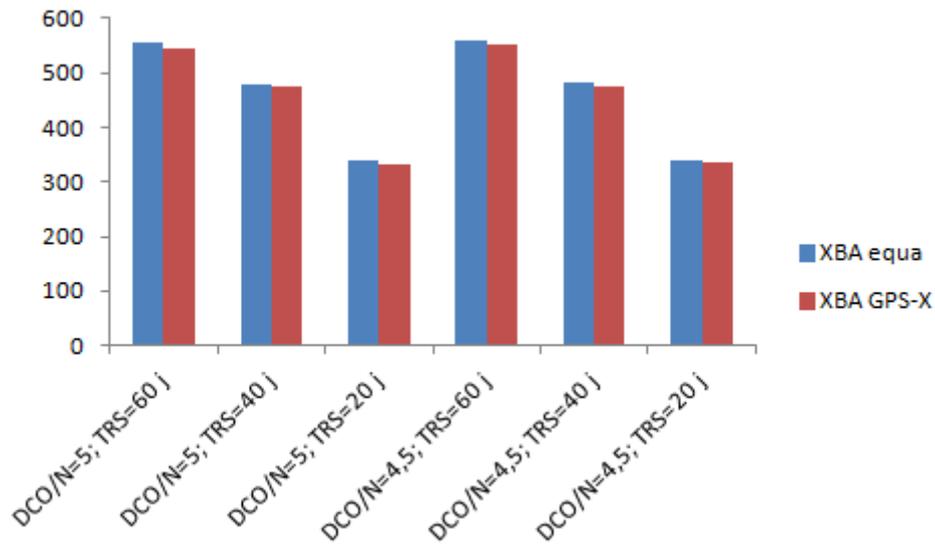


Figure IV-4 : Comparaison des concentrations en biomasse autotrophe obtenues par calculs simplifiés et par simulations GPS-X.

IV.1.2. ASM3

IV.1.2.1. Expressions en régime permanent

IV.1.2.1.1. Concentrations des composés présents dans le milieu réactionnel

Une des modifications majeures du modèle ASM3 par rapport au modèle ASM1 est l'abandon du concept de mort régénération et donc des substrats de lyse et de la connexion entre les micro-organismes hétérotrophes et autotrophes (figure IV.5).

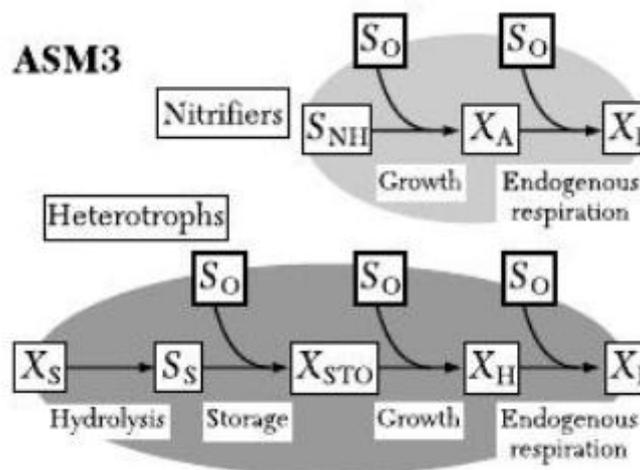


Figure IV-5 : Processus métaboliques considérés dans le modèle ASM3 (Henze et al., 2000).

Les activités des bactéries hétérotrophes et autotrophes sont alors indépendantes l'une de l'autre. Ainsi, l'écriture des bilans devient plus simple que dans le cas du modèle ASM1.

En régime permanent, le bilan sur le substrat organique soluble S_S fait sur l'ensemble du système réactionnel s'écrit :

$$QS_{S_i} + V(1-f_{SI})k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H = k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \left(\eta_{NOx} \frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}} V_1 + V_2 \right) \quad (IV.38)$$

Comme sources de substrat organique soluble S_S , cette équation inclut le flux de substrat à l'entrée du BRM et le flux de substrat produit par l'hydrolyse du substrat particulaire X_S . On remarque que la vitesse d'hydrolyse est indépendante de l'accepteur d'électrons pour le modèle ASM3. Le 2^{ème} membre de l'égalité décrit la disparition du substrat organique soluble au cours du processus de stockage qui se fait en conditions aérobies et anoxiques.

Pour simplifier, et compte tenu de la faible valeur du coefficient de demi-saturation pour les nitrates ($K_{NOx} = 0,5 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$), on suppose que la quantité de nitrates présents dans le bassin dénitrifiant est suffisante à l'activité anoxie des populations épuratives, donc le quotient $\frac{S_{NOx}}{K_{NOx} + S_{NOx}}$ est pris égal à 1. De plus, cette égalité peut être encore simplifiée en

faisant le bilan sur le substrat organique particulaire X_S . Il est donné par la relation IV.39 selon laquelle, en conditions de fonctionnement stabilisées, tout le substrat particulaire entrant est hydrolysé :

$$\frac{Q}{V} X_{S_i} = k_h \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H \quad (IV.39)$$

Ainsi, en utilisant le paramètre α qui désigne la fraction du volume de la zone aérée par rapport au volume réactionnel total ($\alpha=V_2/V$), l'équation bilan sur le substrat organique soluble S_S devient :

$$\frac{S_{S_i} + (1-f_{SI})X_{S_i}}{TRH} = k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H (\alpha + \eta_{NOx}(1-\alpha)) \quad (IV.40)$$

D'où la relation IV.41 :

$$k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H = \frac{S_{S_i} + (1-f_{SI})X_{S_i}}{TRH(\alpha + \eta_{NOx}(1-\alpha))} \quad (IV.41)$$

Les produits stockés X_{STO} étant consommés par la croissance des espèces hétérotrophes et la respiration endogène, le bilan les concernant est donné par :

$$k_{STO} \left(Y_{STO,O_2} V_1 + Y_{STO,NOx} V_2 \eta_{NOx} \right) \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H = \mu_H \left(\frac{V_2}{Y_{H,O_2}} + \eta_{NOx} \frac{V_1}{Y_{H,NOx}} \right) \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H + (b_{STO,O_2} V_2 + b_{STO,NOx} V_1) X_{STO} + Q_W X_{STO} \quad (IV.42)$$

La concentration en biomasse hétérotrophe se stabilise dans le milieu si la vitesse de sa disparition, due au décès et à l'extraction, est compensée par sa vitesse de croissance aux dépens des produits de stockage :

$$\mu_H \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H (V_2 + \eta_{NOx} V_1) = (b_{H,O_2} V_2 + b_{H,NOx} V_1) X_H + Q_W X_H \quad (IV.43)$$

L'équation IV.44 est alors obtenue :

$$\mu_H \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} = \frac{1 + TRS (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1 - \alpha))}{(\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha)) TRS} = A \quad (IV.44)$$

On définit le rapport A qui a pour expression :

$$A = \frac{1 + TRS (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1 - \alpha))}{(\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha)) TRS} \quad (IV.45)$$

A partir de l'équation IV.44, on peut trouver la relation entre la concentration de la biomasse hétérotrophe X_H et la concentration en produits stockés X_{STO} en régime permanent donnée par :

$$X_{STO} = \frac{K_{STO}}{\frac{\mu_H}{A} - 1} X_H \quad (IV.46)$$

Au final, en combinant les équations IV.41, IV.42, IV.44 et IV.46, la concentration de la biomasse hétérotrophe (X_H) devient :

$$X_H = \frac{\frac{S_{S_i} + (1 - f_{SI}) X_{S_i}}{TRH (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha))} (Y_{STO,O_2} \alpha + \eta_{NOx} Y_{STO,NOx} (1 - \alpha))}{A \left[\frac{\alpha}{Y_{H,O_2}} + \eta_{NOx} \frac{1 - \alpha}{Y_{H,NOx}} + \frac{K_{STO} A}{\mu_H - A} (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha)) \right]} \quad (IV.47)$$

En utilisant IV.40 et IV.46 les concentrations des produits de stockage (X_{STO}) et du substrat soluble S_S en régime permanent sont décrites respectivement par les équations IV.48 et IV.49 :

$$X_{STO} = \frac{K_{STO}}{\mu_H - A} \frac{\frac{S_{S_i} + (1 - f_{SI}) X_{S_i}}{TRH (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha))} (Y_{STO, O_2} \alpha + \eta_{NOx} Y_{STO, NOx} (1 - \alpha))}{\frac{\alpha}{Y_{H, O_2}} + \eta_{NOx} \frac{1 - \alpha}{Y_{H, NOx}} + \frac{K_{STO} A}{\mu_H - A} (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha))} \quad (IV.48)$$

$$S_S = \frac{K_S}{k_{STO} (Y_{STO, O_2} \alpha + \eta_{NOx} Y_{STO, NOx} (1 - \alpha))} \frac{1}{A \left[\frac{\alpha}{Y_{H, O_2}} + \eta_{NOx} \frac{1 - \alpha}{Y_{H, NOx}} + \frac{K_{STO} (1 + b_{STO, O_2} \alpha + b_{STO, NOx} (1 - \alpha))}{TRS (\mu_H - A)} \right]^{-1}} \quad (IV.49)$$

Aussi, on peut déterminer la concentration en substrat organique particulaire X_S en régime stationnaire à l'aide de l'équation IV.39 :

$$X_S = \frac{K_X}{k_h \frac{TRH}{X_{S_i}} - \frac{1}{X_H}} \quad (IV.50)$$

Ceci permet de déduire l'expression de la concentration des produits inertes solubles S_I en se basant sur l'écriture du bilan sur ces composés générés lors de l'hydrolyse du substrat organique particulaire présent dans l'eau à traiter X_{S_i} :

$$f_{SI} k_h \frac{\frac{X_S}{X_H}}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} X_H = \frac{Q}{V} S_I \quad (IV.51)$$

Avec la relation décrite par l'équation IV.39, la concentration, en régime permanent, des produits inertes solubles S_I est obtenue :

$$S_I = f_{SI} X_{S_i} \quad (IV.52)$$

Pour le développement des équations décrivant la réaction de nitrification et l'activité des bactéries nitrifiantes, on commence par effectuer un bilan en régime stabilisé sur l'azote ammoniacal qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
& QS_{NH_4,i} + i_{N,SS} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} (V_1 + \eta_{NOx} V_2) X_H + (i_{N,XS} - (1 - f_{SI}) i_{N,SS} - f_{SI} i_{N,SI}) k_h \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} X_H V \\
& + (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) \left[(b_{A,O_2} V_1 + b_{A,NOx} V_2) X_A + (b_{H,O_2} V_1 + b_{H,NOx} V_2) X_H \right] \\
& = \left(\frac{1}{Y_A} + i_{N,BM} \right) \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} X_A V_1 + i_{N,BM} \mu_H \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} X_H (V_1 + \eta_{NOx} V_2)
\end{aligned} \tag{IV.53}$$

Le 1^{er} terme représente le flux d'azote ammoniacal entrant, alors que les 2^{ème} et 3^{ème} termes quantifient le flux d'azote qui peut être consommé par les bactéries autotrophes et qui est libéré lors du processus de stockage du substrat organique soluble S_S et le processus d'hydrolyse du substrat organique particulaire (X_S), respectivement. Quant au 4^{ème} terme, il représente la quantité d'azote produite au cours de la lyse bactérienne diminuée de la fraction d'azote contenue dans les produits de lyse inertes (X_I). Tous ces termes constituent les sources du substrat azoté qui est totalement consommé, d'une part sous l'effet de la conversion de l'ammonium en nitrates par les espèces autotrophes, et d'autre part par la croissance bactérienne où l'azote est assimilé lors de la synthèse cellulaire.

En régime stationnaire, le bilan sur la biomasse autotrophe est donné par :

$$\mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} X_A V_2 = (b_{A,O_2} V_2 + b_{A,NOx} V_1) X_A + Q_W X_A \tag{IV.54}$$

Ceci implique l'égalité suivante :

$$\mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \alpha = (b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1 - \alpha)) + \frac{1}{TRS} \tag{IV.55}$$

Cette équation permet de calculer la concentration de l'azote ammoniacal S_{NH_4} dans le milieu quand le régime permanent est atteint :

$$S_{NH_4} = \frac{K_{NH_4} \left(b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1 - \alpha) + \frac{1}{TRS} \right)}{\alpha \mu_A - b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1 - \alpha) + \frac{1}{TRS}} \tag{IV.56}$$

En tenant compte des équations IV.39, IV.41, IV.44 et IV.55, l'équation IV.53 devient :

$$\begin{aligned}
& \frac{S_{NH_4,i}}{TRH} + i_{N,SS} \frac{S_{S_i} + (1-f_{SI})X_{S_i}}{TRH} + (i_{N,XS} - (1-f_{SI})i_{N,SS} - f_{SI}i_{N,SI}) \frac{Q}{V} X_{S_i} \\
& + (i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}) \left[(b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1-\alpha)) X_A + (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1-\alpha)) X_H \right] \\
& = \left(\frac{1}{Y_A} + i_{N,BM} \right) \left(b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1-\alpha) + \frac{1}{TRS} \right) X_A + i_{N,BM} \left(b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1-\alpha) + \frac{1}{TRS} \right) X_H
\end{aligned} \tag{IV.57}$$

A l'aide de cette relation la concentration en biomasse autotrophe (X_A) vaut :

$$X_A = \frac{\frac{1}{TRH} \left[S_{NH_4,i} + i_{N,SS} S_{S_i} + (i_{N,XS} - f_{SI}i_{N,SI}) X_{S_i} \right] - \left[\frac{i_{N,BM}}{TRS} + f_{XI}i_{N,XI} (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1-\alpha)) \right] X_H}{\frac{1}{TRS} \left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A} \right) + \left(f_{XI}i_{N,XI} + \frac{1}{Y_A} \right) (b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1-\alpha))} \tag{IV.58}$$

L'expression de la concentration des nitrates S_{NOx} en sortie du BRM se base sur le bilan en nitrates fait sur le bassin aéré. Dans le cas de réactions de nitrification et de dénitrification complètes, ce bilan s'écrit :

$$\frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} X_A V_2 = (R+1) Q_W S_{NOx} \tag{IV.59}$$

En combinant l'équation IV.59 à l'équation IV.55, l'expression de la concentration des nitrates S_{NOx} en régime stationnaire est obtenue :

$$S_{NOx} = \frac{TRH}{R+1} \frac{1}{Y_A} \left(b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1-\alpha) + \frac{1}{TRS} \right) X_A \tag{IV.60}$$

Les composés inertes particuliers X_I proviennent de la respiration endogène des bactéries. Le bilan traduisant leur évolution dans le milieu est donné par :

$$f_{XI} \left[(b_{H,O_2} V_2 + b_{H,NOx} V_1) X_H + (b_{A,O_2} V_2 + b_{A,NOx} V_1) X_A \right] = Q_W X_I \tag{IV.61}$$

Leur concentration en régime permanent est obtenue :

$$X_I = f_{XI} TRS \left[(b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1-\alpha)) X_H + (b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1-\alpha)) X_A \right] \tag{IV.62}$$

IV.1.2.1.2. Rendements de production de boues

Comme dans le cas du modèle ASM1, on cherche à trouver les expressions des taux de conversion $Y_{obs)DCO}$ et $Y_{obs)N}$, propres à chaque substrat (organique et azoté). Ils expriment le flux de production de biomasse et d'inertes relativement au flux du substrat consommé. Ils sont donnés par les expressions IV.63 et IV.64 :

$$Y_{obs)DCO} = \frac{Q_W (X_H + X_I)}{QS_{Si}} \quad (IV.63)$$

$$Y_{obs)N} = \frac{Q_W (X_A + X_I)}{QS_{NH_i}} \quad (IV.64)$$

En substituant X_I par son expression relative à chaque type de biomasse, les expressions des taux de conversion en fonction des conditions opératoires sont obtenues :

$$Y_{obs)DCO} = \frac{1 + (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1 - \alpha)) f_{XI} TRS}{C_F S_{Si}} X_H \quad (IV.65)$$

$$Y_{obs)N} = \frac{1 + (b_{A,O_2} \alpha + b_{A,NOx} (1 - \alpha)) f_{XI} TRS}{C_F S_{NH_i}} X_A \quad (IV.66)$$

IV.1.2.1.3. Besoins en oxygène

La vitesse de consommation d'oxygène (OUR) est la somme de différentes vitesses de respiration exogènes, liées à la présence de substrat organique ($OUR_{exo,DCO}$) ou azoté ($OUR_{exo,N}$), et d'autres endogènes relatives aux deux populations épuratives (OUR_{endH} et OUR_{endA}).

Les besoins en oxygène liés à la conversion du substrat organique $OUR_{exo,DCO}$ correspondent aux besoins en oxygène requis pour deux processus que sont le stockage du substrat organique soluble et la croissance des espèces hétérotrophes sur les produits stockés. Ces besoins sont alors donnés par :

$$OUR_{exo,DCO} = (1 - Y_{STO,O_2}) k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H + \frac{1 - Y_{H,O_2}}{Y_{H,O_2}} \mu_H \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H \quad (IV.67)$$

En utilisant les équations IV.41 et IV.44, on peut déterminer les besoins respirométriques relatifs à l'oxydation du substrat organique $OUR_{exo,DCO}$:

$$OUR_{exo,DCO} = (1 - Y_{STO,O_2}) \frac{S_{Si} + (1 - f_{SI}) X_{Si}}{TRH (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha))} + \frac{1 - Y_{H,O_2}}{Y_{H,O_2}} \mu_H \frac{1 + TRS (b_{H,O_2} \alpha + b_{H,NOx} (1 - \alpha))}{(\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha)) TRS} X_H \quad (IV.68)$$

Les besoins respirométriques associés à l'oxydation du substrat azoté sont donnés par :

$$OUR_{exo,N} = \frac{(4,57 - Y_A)}{Y_A} \mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} \quad (IV.69)$$

Si on combine l'équation IV.59 à l'équation IV.69, on obtient :

$$OUR_{exo,N} = (4,57 - Y_A)(R+1) \frac{S_{NO}}{\alpha TRH} \quad (IV.70)$$

Les expressions des besoins respirométriques endogènes sont plus faciles à déterminer pour le modèle ASM3. D'après la matrice de Petersen, les besoins en oxygène endogène de la population hétérotrophe sont décrits par :

$$OUR_{endH} = (1 - f_{XI}) b_{H,O_2} \alpha X_H + b_{STO,O_2} \alpha X_{STO} \quad (IV.71)$$

Tandis que ceux liés à la respiration endogène de la biomasse autotrophe s'écrivent :

$$OUR_{endA} = (1 - f_{XI}) b_{A,O_2} \alpha X_A \quad (IV.72)$$

IV.1.2.1.4. Vitesses de dénitrification

L'expression de la vitesse de disparition de dénitrification exogène (NUR_{exo}), c'est-à-dire en présence du substrat organique, est donnée dans la matrice de Petersen du modèle ASM3 :

$$NUR_{exo} = \frac{1 - Y_{H,NOX}}{2,86 Y_{H,NOX}} \mu_H \eta_{NOx} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H \quad (IV.73)$$

En tenant compte de la relation IV.44, l'expression de la dénitrification exogène devient :

$$NUR_{exo} = \frac{1 - Y_{H,NOX}}{2,86 Y_{H,NOX}} \eta_{NOx} A X_H = \frac{1 - Y_{H,NOX}}{2,86 Y_{H,NOX}} \eta_{NOx} \frac{1 + TRS (b_{H,O_2} \alpha + \eta_{NOx} b_{H,NOx} (1 - \alpha))}{TRS (\alpha + \eta_{NOx} (1 - \alpha))} X_H \quad (IV.74)$$

De même pour la dénitrification endogène (NUR_{end}), l'expression de sa vitesse est indiquée dans la matrice de Petersen. Elle est traduite par l'équation IV.75 :

$$NUR_{end} = \frac{(1 - f_{XI})}{2,86} (b_{H,NOx} X_H + b_{A,NOx} X_A) + \frac{1}{2,86} b_{STO,NOx} X_{STO} \quad (IV.75)$$

IV.1.2.2. Validation des expressions obtenues

Le logiciel GPS-X®Hydromantis a été utilisé pour valider les expressions trouvées. Pour ce faire, les valeurs par défaut des paramètres stoechiométriques et cinétiques ont été utilisées (Henze et al., 2000).

Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 présentent les résultats des concentrations en biomasse active et en produits stockés obtenues à partir des équations développées et des simulations conduites par GPS-X. On remarque une bonne correspondance entre les deux types de résultats, ce qui confirme la validité de ces équations.

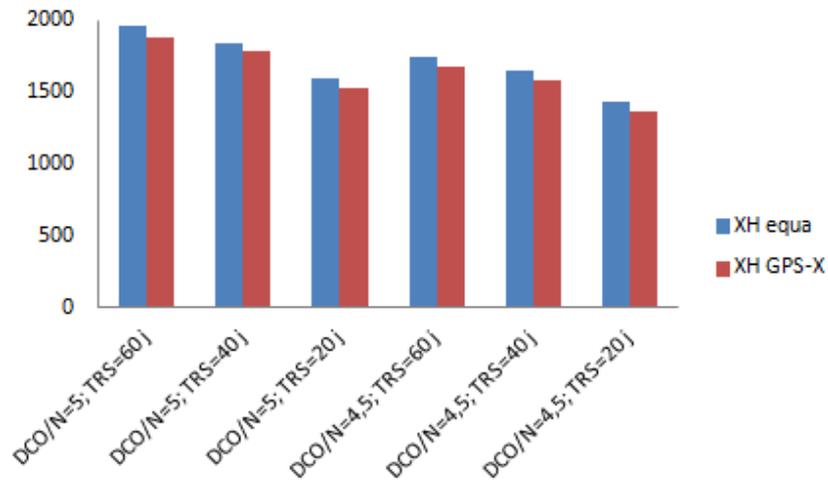


Figure IV-6 : Comparaison des concentrations de la biomasse hétérotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.

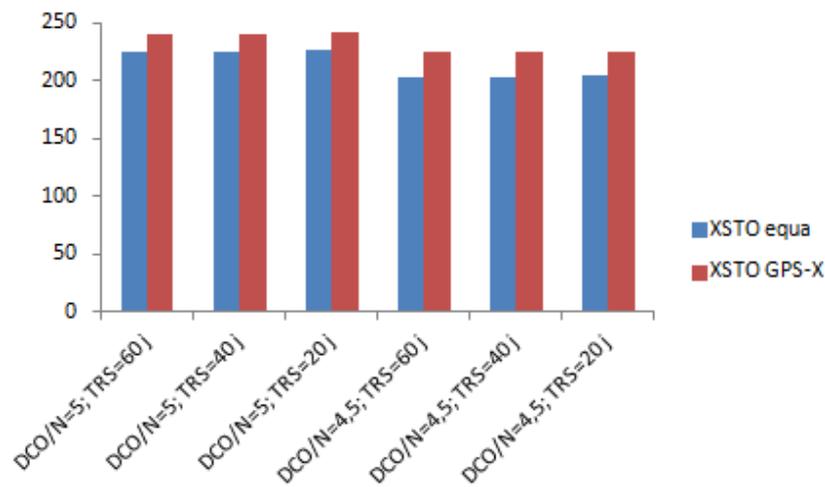


Figure IV-7 : Comparaison des concentrations des produits de stockage données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.

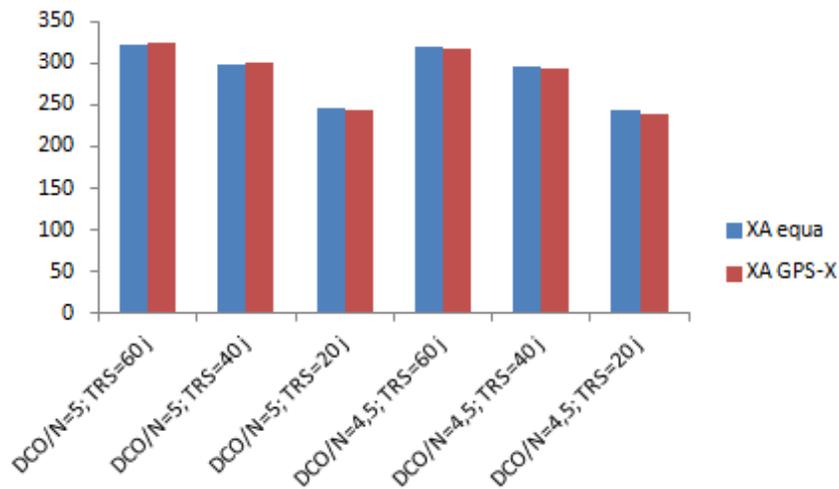


Figure IV-8 : Comparaison des concentrations de la biomasse autotrophe données par les équations en régime permanent et les simulations par GPS-X.

Forts de ces résultats, nous allons essayer d'identifier les conditions limites de la dénitrification, à savoir, la teneur minimale en substrat carboné qui permet une dénitrification totale.

IV.2. Dénitrification et rapport DCO/N minimal

IV.2.1. Expressions théoriques du rapport DCO/N minimal

Dans ce paragraphe, le ratio DCO/N minimal, noté $RM_{C/N}$, nécessaire à une réaction de dénitrification totale est déterminé selon les voies biologiques suivantes :

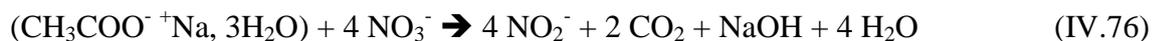
- La conversion simple du substrat en biomasse active décrite par le taux de conversion en biomasse et les coefficients stœchiométriques obtenus à partir de l'équation chimique de la réaction de dénitrification. Le modèle s'appuyant sur ce concept est dit « modèle simple » ;
- La mort-régénération du modèle ASM1 ;
- Le stockage de substrat associé à la respiration endogène du modèle ASM3.

IV.2.1.1. Modèle simple (Respiration endogène)

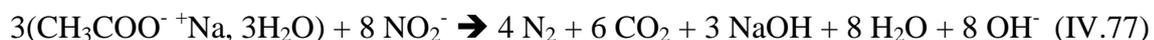
Au cours de l'étude expérimentale dans le 3^{ème} chapitre, l'acétate de sodium trihydraté ($CH_3COO^- + Na, 3H_2O$) et l'éthanol (C_2H_6O) ont été utilisés, à proportions égales, comme sources de carbone organique. L'écriture des équations des réactions chimiques qui ont lieu au cours de la dénitrification donne les équations suivantes :

- Acétate de sodium trihydraté:

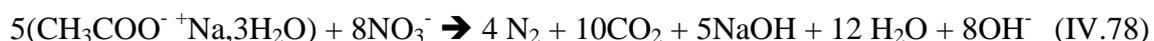
La 1^{ère} étape, dite dénitratisation, est donnée par :



La 2^{ème} étape, qu'est la dénitrification, se fait selon l'équation suivante :



Alors, la réaction de dénitrification qui constitue la somme de ces deux réactions est décrite par l'équation IV.78 :



- Ethanol:

La réaction de dénitrification de l'éthanol est représentée par :



Alors que celle de dénitrification est donnée par :



L'équation bilan de la réaction de dénitrification est ensuite obtenue :



A partir des équations (IV.78) et (IV.81) et des équations de l'oxydation de la matière organique, le ratio DCO/N stœchiométrique peut être calculé ; il est équivalent à 2,86 et à 2,84 pour l'acétate de sodium et l'éthanol, respectivement. Comme la matière organique a été fournie par ces deux composés de manière égale, on garde la valeur moyenne de 2,85. Cependant, les processus biologiques ont généralement des rendements de réaction inférieurs à 1. La dégradation biologique de la matière organique se fait à un rendement Y en biomasse. Dans le cas d'un système aéré, donc avec l'oxygène dissous comme accepteur d'électrons, elle est décrite par la figure IV.9 :

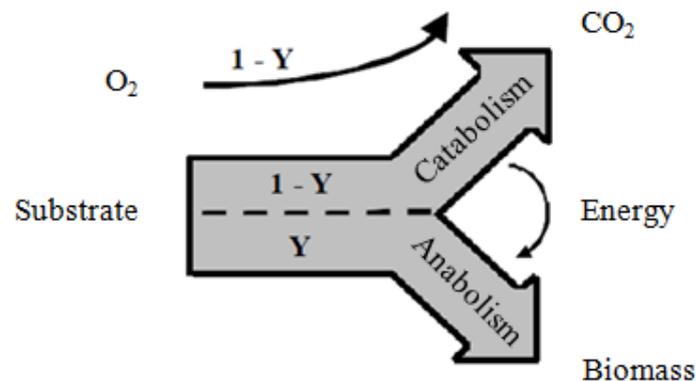


Figure IV-9 : Processus de transformation de la matière organique en présence d'oxygène.

Puisque 1 g d'O₂ est équivalent à (-1) g de DCO, (1-Y) g d'accepteur d'électrons (O₂) sont nécessaires pour dégrader 1 g de DCO. Pour la dénitrification, c'est le nitrate qui est consommé comme accepteur final d'électrons. De ce fait, le ratio théorique, égal à 2,85, qu'on a calculé correspond à RM_{C/N}*(1-Y). En d'autres termes, RM_{C/N} est donné par :

$$\text{RM}_{\text{C/N}} = \frac{2,85}{1-Y} \quad (\text{IV.82})$$

Pitter et al. (1990) recommandent une valeur pour le rendement du substrat organique en biomasse hétérotrophe $Y=0,45$. Pellegrin et al. (2002) ont trouvé des rendements variant entre 0,4 et 0,5. Pour $Y=0,45$, RM peut être calculé : $RM_{C/N} \cong 5,18$.

IV.2.1.2. Modèles ASM

En se basant sur les modèles ASM, pour des conditions anoxies, deux types de dénitrification peuvent avoir lieu simultanément : dénitrification exogène et dénitrification endogène. Au cours de la dénitrification exogène, le substrat organique présent dans l'alimentation est oxydé, contrairement à la dénitrification endogène durant laquelle les matériaux cellulaires sont consommés. Généralement, dans le cas d'une eau usée urbaine usuelle ayant un rapport DCO/N de 10 ou de 12 (Grasmick et al., 2007), la dénitrification endogène est négligée comparée à la dénitrification exogène qui a une vitesse directement proportionnelle à la charge organique. Toutefois, l'eau à traiter dans notre étude est caractérisée par de faibles ratios DCO/N, ce qui laisse supposer que la dénitrification endogène peut avoir un rôle conséquent dans l'élimination des nitrates.

IV.2.1.2.1. ASM1

En considérant uniquement le substrat exogène présent dans l'eau à traiter, le ratio indiqué dans la matrice de Petersen du modèle ASM1 vaut $2,86/(1-Y_H)$. Certains auteurs proposent un rendement en biomasse $Y_H=0,5$ pour les substrats synthétiques solubles (Lobos et al., 2006 ; Jiang et al., 2008), ce qui donne un ratio DCO/N minimal de 5,72. Mais, cette valeur semble très élevée puisque les résultats expérimentaux ont confirmé la possibilité d'avoir une dénitrification complète pour un ratio égal à 4,5. Ainsi, il apparaît judicieux de considérer la contribution que peut avoir la dénitrification endogène (NUR_{end}) dans l'élimination d'une partie des nitrates selon l'équation IV.83 :

$$Q S_s = \frac{2,86}{1-Y_H} [Q S_{NO} - NUR_{end} V_1] \quad (IV.83)$$

Henze et al. (2000) supposent, pour le modèle ASM1, que les vitesses de consommation des accepteurs d'électrons au cours de la croissance des bactéries hétérotrophes et pendant l'hydrolyse du substrat dans des conditions aérobies et anoxies sont liées :

$$NUR_g = \eta_g \frac{OUR_g}{2,86} \quad (IV.84)$$

$$NUR_h = \eta_h \frac{OUR_h}{2,86} \quad (IV.85)$$

On peut alors supposer que la vitesse de dénitrification endogène est liée à la vitesse de consommation de l'oxygène dans des conditions endogènes comme l'indique l'équation IV.86 :

$$NUR_{end} = \eta_{end} \frac{OUR_{end}}{2,86} \quad (IV.86)$$

L'expression de NUR_{end} est alors obtenue :

$$NUR_{end} = \frac{1-Y_H}{2,86} \eta_{end} (1-f_p) b_H X_{BH} \quad (IV.87)$$

Les vitesses données par cette expression ont été comparées aux résultats expérimentaux collectés le long des campagnes expérimentales décrites dans le 3^{ème} chapitre (tableau IV.1).

Tableau IV-1 : Vitesses de dénitrification endogène calculées par les modèles ASM1 et ASM3 et obtenues à partir de l'étude expérimentale.

Conditions opératoires		NUR _{end} (mg N-NO ₃ ⁻ /L/h)		
TRS (j)	DCO/N	Expérience	ASM1	ASM3
40	5	2,91	3,23	2,9
40	3,5	1,71	2,26	2,04
60	3,5	1,81	2,41	2,14
60	5	3,11	3,31	3,06
60	5	3,42	3,31	3,06
60	5	3,01	3,31	3,06
40	4,5	2,92	2,91	2,62
40	4,5	2,61	2,91	2,62
40	4,5	2,81	2,91	2,62

A l'exception des deux cas où le ratio DCO/N est égal à 3,5, des prédictions acceptables ont été obtenues pour $\eta_{endo} = \eta_g = 0,8$, alors l'expression de la dénitrification endogène est validée et elle est utilisée pour le calcul du $RM_{C/N}$. Par conséquent, ce ratio est donné par l'expression suivante :

$$RM_{C/N} = \frac{2,86}{1-Y_H} \frac{1}{1+\eta_{\text{endo}} \frac{(1-f_p) b_H Y_H \text{ TRS}}{1+b_H \text{ TRS}} \frac{V_1}{V(1-Y_H(1-f_p))}} \quad (\text{IV.88})$$

NUR_{end} est proportionnelle à la concentration de la biomasse qui est liée au TRS, par conséquent NUR_{end} et $RM_{C/N}$ le sont aussi. La figure IV.10 présente les résultats de simulations faites aux conditions opératoires indiquées dans le tableau IV.2. Cette figure représente l'évolution du NUR_{end} avec le TRS.

Tableau IV-2 : Conditions de simulation pour l'étude de l'influence du TRS.

Paramètres opératoires	TRS (j)	TRH _{Anoxie} (j)	N (mg N/L)
Valeurs	30	0,5	70

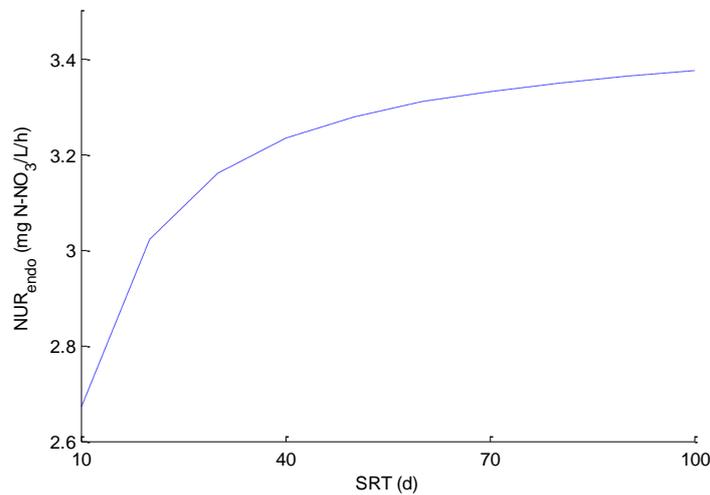


Figure IV-10 : Variation de la vitesse de dénitrification endogène en fonction du TRS.

Outre le TRS, $RM_{C/N}$ dépend de fraction anoxie du volume réactionnel à cause de la vitesse faible de la dénitrification endogène, ce qui nécessite la mise en place de volumes de bassins anoxies plus conséquents afin de baisser le plus possible la valeur du $RM_{C/N}$. La figure IV.11 illustre l'effet de la fraction du volume du bassin anoxie et du TRS sur la valeur du $RM_{C/N}$.

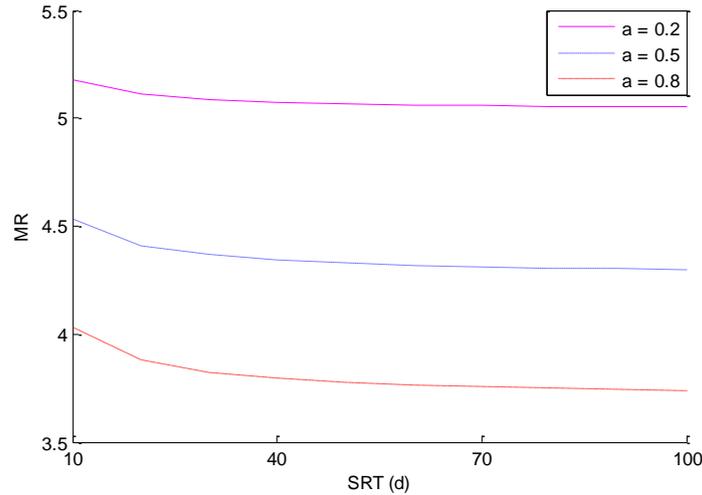


Figure IV-11 : Effet du TRS et de la fraction du volume anoxie ($a = V_1/V_2$) sur $RM_{C/N}$.

IV.2.1.2.2. ASM3

En se basant sur la matrice de Petersen du modèle ASM3, on peut calculer la quantité d'azote sous forme de nitrate consommée par g de DCO pendant le processus de dénitrification :

Pour le stockage du substrat organique en anoxie : $1 \text{ g } S_s \xrightarrow{\frac{1-Y_{STO,NO_x}}{2.86} \text{ g N-NO}_3} Y_{STO,NO_x} \text{ g } X_{STO}$

Pour la croissance anoxie des hétérotrophes : $\frac{1}{Y_{H,NO_x}} \text{ g } X_{STO} \xrightarrow{\frac{1-Y_{H,NO_x}}{2.86 Y_{H,NO_x}} \text{ g N-NO}_3} 1 \text{ g } X_H$

Ainsi, en somme 1 g DCO consomme $\frac{Y_{STO,NO_x} (1-Y_{H,NO_x})}{2.86}$ g $N-NO_3^-$. Si on prend les valeurs

par défaut des paramètres du modèle ASM3 (Henze et al., 2000), la valeur stœchiométrique du ratio DCO/N vaut 7,77. Puisque les campagnes expérimentales du 3^{ème} chapitre ont montré que la dénitrification a été totale à de plus faibles rapport DCO/N (5 et 4,5), d'autres processus dégradant les nitrates doivent être comptabilisés. Ce sont le stockage anoxie du substrat organique et la respiration endogène anoxie de la biomasse active. Le stockage anoxie du substrat peut être considéré comme une première étape de la dénitrification, d'où 1

g de DCO consomme $\frac{1-Y_{STO,NO_x}}{2.86} + \frac{Y_{STO,NO_x} (1-Y_{H,NO_x})}{2.86} = \frac{1-Y_{H,NO_x} Y_{STO,NO_x}}{2.86}$ g $N-NO_3^-$, ce qui

donne, en utilisant les paramètres par défaut, un ratio DCO/N minimal de 5,04. Ensuite, la consommation des nitrates au cours de la respiration endogène anoxie de la biomasse active (X_H , X_A) et des produits de stockage (X_{STO}) correspondant à la dénitrification endogène

(NUR_{endo}) est prise en compte. Contrairement au modèle ASM1, la vitesse de dénitrification endogène est exprimée explicitement pour le modèle ASM3. A partir de la matrice de Petersen, elle est donnée par :

$$NUR_{\text{end}} = \frac{1-f_{\text{XI}}}{2,86} (b_{\text{H,NO}_x} X_{\text{H}} + b_{\text{A,NO}_x} X_{\text{A}}) + \frac{1}{2,86} b_{\text{STO,NO}_x} X_{\text{STO}} \quad (\text{IV.89})$$

Cette expression peut être simplifiée en négligeant la consommation des nitrates par les bactéries autotrophes par rapport aux autres processus. Donc, l'expression devient :

$$NUR_{\text{end}} = \frac{1}{2,86} [(1-f_{\text{XI}}) b_{\text{H,NO}_x} X_{\text{H}} + b_{\text{STO,NO}_x} X_{\text{STO}}] \quad (\text{IV.90})$$

On remarque que cette vitesse est fonction de la biomasse active qui est à son tour liée au TRS comme présenté dans la figure IV.12. Ces résultats sont obtenus par des simulations en utilisant l'équation IV.90 et les conditions du tableau IV.2.

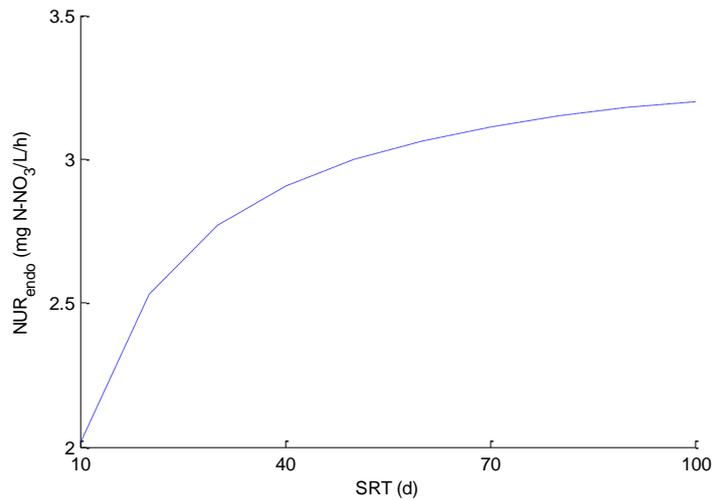


Figure IV-12 : Evolution de la vitesse de dénitrification endogène en fonction du TRS.

Le substrat organique minimal nécessaire à la dénitrification est donné par :

$$Q S_s = \frac{2,86}{1-Y_{\text{H,NO}_x} Y_{\text{STO,NO}_x}} [Q S_{\text{NO}} - NUR_{\text{end}} V_1] \quad (\text{IV.91})$$

En utilisant les expressions des concentrations de X_{H} et X_{STO} , $RM_{\text{C/N}}$ peut être calculé :

$$RM_{\text{C/N}} = \frac{2,86}{1-Y_{\text{H,NO}_x} Y_{\text{STO,NO}_x}} \frac{1}{1 + \frac{a \text{ TRH}}{1-Y_{\text{H,NO}_x} Y_{\text{STO,NO}_x}} \left[(1-f_{\text{XI}}) b_{\text{H,NO}_x} \frac{X_{\text{H}}}{S_s} + b_{\text{STO,NO}_x} \frac{X_{\text{STO}}}{S_s} \right]} \quad (\text{IV.92})$$

$RM_{C/N}$ dépend principalement du TRS et de la fraction anoxie (a) du volume réactionnel comme le montre les résultats des simulations, faites par l'équation IV.92 aux conditions citées dans le tableau IV.2, présentés dans la la figure IV.13.

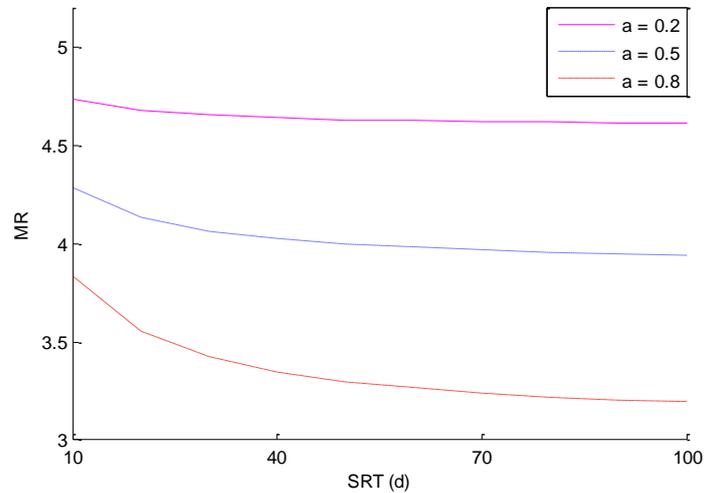


Figure IV-13 : Influence du TRS et de la fraction anoxie du volume ($a = V_1/V$) sur $RM_{C/N}$.

IV.2.1.2.3. Contribution relative de la dénitrification endogène selon ASM1 et ASM3

En évaluant la part de la dénitrification endogène dans l'élimination des nitrates, on trouve qu'elle diffère selon le modèle adopté. A partir de simulations faites sous les conditions citées dans le tableau IV.2 (avec $a=0,5$ pour ASM3), il semble qu'elle a un rôle plus important pour le modèle ASM1, comme le montre la figure IV.14.

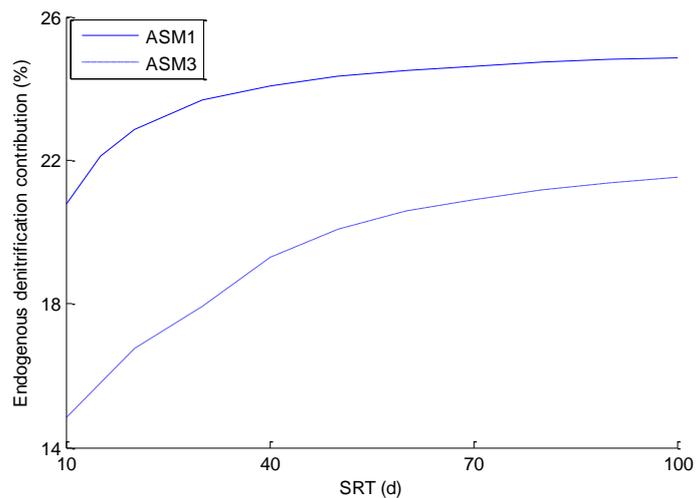


Figure IV-14 : Contribution relative de la dénitrification endogène par rapport à la dénitrification totale selon le modèle ASM1 et le modèle ASM3.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que le processus de décès considéré dans le modèle ASM1 rassemble plusieurs mécanismes entraînant la diminution de la biomasse active tels que la prédation, la lyse cellulaire et la maintenance, alors que seule la respiration endogène comme résultat de la lyse cellulaire est prise en compte selon le modèle ASM3 (Henze et al., 2000). Ainsi, la dénitrification endogène se fait au cours de la dégradation en anoxie des produits de lyse pour le modèle ASM1, tandis que, d'après le modèle ASM3, elle accompagne uniquement la respiration endogène des bactérie en conditions d'anoxie.

IV.2.2. Influence de la présence de l'oxygène dissous sur la dénitrification et le rapport DCO/N minimal

L'effet d'inhibition de la dénitrification que peut avoir l'oxygène dissous est mineur pour des vitesses de dénitrification importantes, mais la pénétration de l'air peut dégrader drastiquement le rendement de la dénitrification si celle-ci s'effectue à une vitesse faible, notamment dans le cas d'un système recevant une faible charge organique (Plósz et al., 2003). Ce paragraphe analyse l'impact de l'oxygène dissous qui peut entrer dans le compartiment anoxique par (i) la recirculation des boues ramenées de la zone aérée et (ii) sous l'effet de l'agitation qui favorise le transfert de l'oxygène dissous à travers l'interface air/liquide du bassin anoxique.

IV.2.2.1. Oxygène ramené par la recirculation des boues du bassin aéré

La suspension biologique recyclée à un débit RQ de la zone aérobie, fortement aérée, du milieu réactionnel à la zone anoxie contient des teneurs élevées en oxygène dissous (6-7 mg O₂/L). Pour un taux de recirculation de 4, des quantités d'oxygène estimées à 158,7-185,15 mg O₂/h entrent dans le bassin anoxie par recyclage.

Si on suppose que 1 g d'O₂ dégrade 1/(1-Y) g DCO, un apport supplémentaire en substrat organique est requis pour réaliser une dénitrification complète, par conséquent la valeur du RM_{C/N} requis devient plus élevée :

$$RM'_{C/N} = RM_{C/N} + \frac{R DO}{(1-Y)N} \quad (\text{modèle simple}) \quad (IV.93)$$

$$RM'_{C/N} = RM_{C/N} + \frac{R DO}{(1-Y_H)N} \quad (\text{ASM1}) \quad (IV.94)$$

$$RM'_{C/N} = RM_{C/N} + \frac{R DO}{(1-Y_{H,NO_x} Y_{STO,NO_x})N} \quad (\text{ASM3}) \quad (IV.95)$$

R est le taux de recyclage entre le bassin aérobie et le bassin anoxie, DO est la concentration d'oxygène dissous dans le bassin aéré et N est la concentration de N-NH₄ dans l'eau d'entrée.

On constate que plus la concentration en oxygène dans le bassin aéré DO et le taux de recyclage R sont élevées, plus la perte du substrat organique dégradé par l'oxygène est importante. Comme le taux de recyclage est imposé par les normes de rejet, cette perte de DCO peut être réduite en optimisant la concentration d'oxygène dans la zone aérée. L'influence de l'oxygène sur les performances de la réaction de nitrification ayant lieu dans la zone aérée du système est décrite par une fonction du type Monod ($S/(K+S)$), elle est représentée par la figure IV.15.

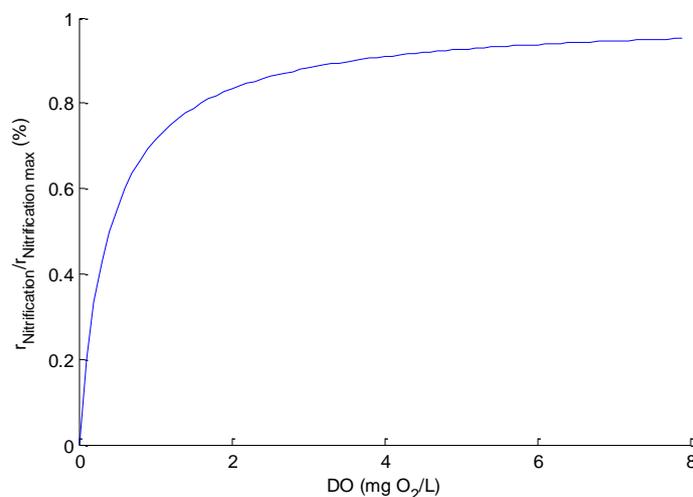


Figure IV-15 : Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse de nitrification.

On voit que, selon ce modèle, à une concentration d'oxygène de 2 mg O₂/L, la nitrification se fait à 80% de sa vitesse théorique maximale. Il est alors inutile d'appliquer des teneurs en oxygène dissous plus élevées. La mise en place d'une aération contrôlée permettrait de minimiser les pertes en substrat organique dégradé par l'oxygène sans pour autant entraver le bon déroulement de la réaction de nitrification.

Une autre stratégie permet de limiter l'oxydation du substrat organique par l'oxygène ramené par recirculation. Il s'agit d'optimiser le bassin anoxique en le divisant en deux zones séparées avec une 1^{ère} zone, ayant un volume V₁' le plus petit possible, dans laquelle se fait l'entrée des boues ramenées du compartiment aéré, alors que l'entrée de l'alimentation en eau usée se fait dans la 2^{ème} zone de volume V₁''. Cette stratégie est schématisée dans la figure IV.16, avec V₁' + V₁''' = V₁ = Volume total du bassin anoxique.

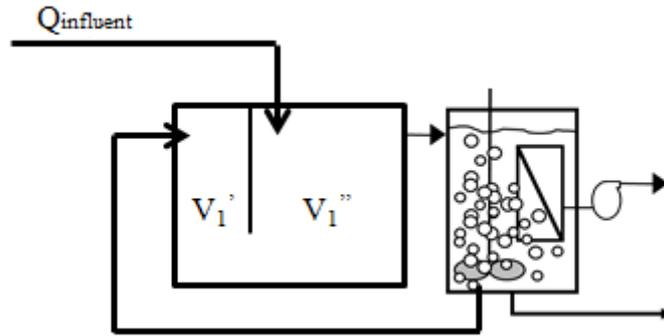


Figure IV-16 : Séparation du point de retour des boues recyclées du point d'entrée de l'alimentation dans le bassin anoxique.

IV.2.2.2. Oxygène entrant par l'interface air/liquide du bassin anoxie

Les bassins anoxiques à l'échelle industrielle sont généralement ouverts à l'atmosphère, mais la pénétration de l'oxygène à travers la surface est souvent négligée à cause de la surface d'échange réduite comparée au volume du bassin (Jobbágy et al., 2000). Toutefois, certaines études ont été effectuées pour évaluer l'effet de cette quantité d'oxygène en mesurant le coefficient de transfert d'oxygène ($K_L a$) dans les bassins anoxie. Des valeurs allant de 0,12 à 0,44 h^{-1} ont été trouvées dans la littérature (Oh et al., 1999 ; Koch et al., 2000 ; Plósz et al., 2003). La quantité d'oxygène fournie aux boues est donnée par :

$$q_{O_2} = K_L a (OD - OD^*) \quad (IV.96)$$

OD^* est la concentration de saturation de l'oxygène dissous. Elle varie en fonction de la température selon l'équation IV.97 :

$$OD^* = \beta (-0,00008 T^3 + 0,008 T^2 - 0,4102 T + 14,65) \quad (IV.97)$$

β est un facteur de correction qui vaut 0,95 dans le cas des eaux usées urbaines (Scuras et al., 2001). En supposant que la concentration en oxygène dissous est nulle dans le bassin anoxie, de nouvelles expressions du $RM_{C/N}$, tenant compte de cette intrusion de l'oxygène, sont obtenues :

$$RM_{C/N}'' = RM_{C/N} + \frac{K_L a OD^*}{(1-Y)} a TRH \text{ (modèle simple)} \quad (IV.98)$$

$$RM_{C/N}'' = RM_{C/N} + \frac{K_L a S_{O_2}^*}{(1-Y_H)} a TRH \text{ (ASM1)} \quad (IV.99)$$

$$RM_{C/N}'' = RM_{C/N} + \frac{K_L a S_{O_2}^*}{(1-Y_{H,NO_x} Y_{STO,NO_x})} a TRH \text{ (ASM3)} \quad (IV.100)$$

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude de modélisation a été réalisée dans les conditions d'un régime stationnaire. Elle a consisté à développer, à partir de bilans matière en régime permanent, les expressions des grandeurs caractéristiques du fonctionnement du BRM (concentrations des différents composés présents dans le milieu réactionnel, rendements, vitesses...) en fonction des paramètres cinétiques et opératoires. Ces expressions ont été ensuite validées en comparant leurs résultats à ceux obtenus par des simulations conduites sous le logiciel GPS-X®Hydromantis.

Ensuite, l'étude a porté sur le rapport DCO/N minimal assurant une réaction de dénitrification complète, considéré comme critère clé du traitement de l'azote. Trois approches différentes ont été testées : le modèle de respiration endogène, le modèle ASM1 et le modèle ASM3. Les expressions données par chaque modèle ont été comparées, notamment en ce qui concerne la contribution plus ou moins élevée que peut avoir la dénitrification endogène. Ces expressions ont permis aussi d'identifier l'impact de certains paramètres opératoires permettant d'améliorer le rendement de la dénitrification. A charge organique constante, la seule possibilité d'augmenter la concentration en biomasse active et favoriser ainsi la dénitrification endogène est de travailler à des TRS plus élevés. Le même effet est obtenu en augmentant le temps de passage hydraulique (augmentant ainsi le volume du bassin anoxique). De plus, l'influence des paramètres opératoires (recirculation et teneur en OD) a été quantifiée sur la dénitrification et son ratio DCO/N associé tout comme l'impact de l'interface air/liquide (boues) du bassin dénitrifiant. Afin de réduire les pertes de matières organiques sous l'effet de l'oxygène, le contrôle de la concentration d'oxygène dissous dans la zone aérée et la séparation entre le point de retour des boues recyclées et le point d'entrée de l'alimentation en substrat sont des options à ne pas négliger.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans l'objectif d'étudier les performances d'un BRM autotrophe avec un apport organique contrôlé. Cette faible teneur en composés organiques, due aux performances de l'ASP, permet de limiter la dépense énergétique du BRM. Toutefois, ce bénéfice se fait au détriment du ratio DCO/N à l'entrée du BRM, ce qui peut impacter les performances de la dénitrification. Ainsi, l'étude a été essentiellement ciblée sur l'influence du rapport DCO/N sur le traitement de la pollution azotée et carbonée à travers des essais pilotes et des outils de modélisation.

Trois campagnes expérimentales, faites sur un BRM couplant nitrification et dénitrification, ont été réalisées : deux en régime permanent et une en régime transitoire. Les deux campagnes réalisées pour un rapport de DCO/N de 4,5 et 5, respectivement, et à des TRS de 40j et 60j, respectivement, ont montré une dénitrification complète, validant le ratio DCO/N de 4,5. Les performances de l'étape de séparation membranaire confirment une élimination poussée de la matière organique (absence des MES, faibles teneurs en DCO dans l'eau traitée). De plus, la teneur en MES observées pendant les deux campagnes montre l'intérêt de l'utilisation d'un BRM autotrophe, puisque ces faibles concentrations ont facilité l'étape de filtration de la suspension biologique et réduit les besoins d'aération pour l'oxydation du substrat et le mélange ainsi que les dépenses d'énergie pour l'agitation.

La troisième campagne avait pour but d'évaluer la réponse du système suite à une entrée échelon de la charge en azote ammoniacal (la charge a été doublée puis baissée à sa valeur initiale). La présence de nitrites confirme que cette montée en charge perturbe la nitrification. Les quantités de nitrites et des nitrates recyclés ont été entièrement éliminées dans le bassin dénitrifiant. La dénitrification a été complète malgré un rapport DCO/N de 2,5. Ce point confirme l'impact du shunt des nitrates sur le ratio DCO/N minimal. Une fois la charge en ammonium rétablie, le système retrouve ses performances au bout de 5 jours.

L'étude de la filtration dans un BRM autotrophe a montré une faible dynamique de colmatage pour le fonctionnement en régime permanent due aux épisodes de rétrolavage appliqués et à l'optimisation du compartiment membranaire.

La contribution de l'introduction d'un matériau plastique dans le bassin membranaire pour réduire le colmatage par érosion mécanique a été évaluée. L'effet des billes ajoutées semble mineur pour un flux de perméation trop important (30 LMH). Pour des flux moins élevés (20 LMH) et un débit air membrane de 4,5 Nm³/h, relativement faible, leur influence est comparable à celle obtenue à un débit d'aération 4 fois plus important. Leur action a été

visible essentiellement au niveau des résistances induites par le gâteau de filtration et le biofilm, dont le développement a été moins important en présence des billes. Cependant, la part des phénomènes de colmatage liés à l'adsorption et au blocage des pores est devenue plus conséquente, avec une valeur de résistance proche de 20% de la résistance hydraulique totale. Les caractéristiques des boues ont été légèrement modifiées en présence des billes. Leur filtrabilité a été diminuée et la taille des floccs bactériens a été réduite. Une fraction plus importante des PMS a été observée, pouvant être expliquée par les contraintes de cisaillement plus intenses qui entraînent la libération des EPS dans la suspension.

Cette étude expérimentale a été ensuite modélisée. Afin de décrire la réalité des essais : le phénomène de croissance des espèces hétérotrophes simultanée au processus de stockage du substrat ainsi que la production de PMS organique observé, le modèle ASM3s-SMP a été introduit. Ensuite, ses paramètres cinétiques ont été calibrés par des essais de comparaison entre les résultats de simulation par le modèle adopté et des données expérimentales récoltées lors de nombreuses campagnes expérimentales. Le modèle, après calibration, est performant. Mais il s'est montré incapable de prédire les concentrations des ions NO_x dans le cas d'un shunt des nitrates. Une fois le modèle implanté dans Matlab, l'impact des conditions opératoires sur les performances du BRM autotrophe a été étudié. Ce modèle prévoit une dénitrification totale pour les ratios DCO/N de 4 et 5 quelle que soit la valeur du TRS. Néanmoins, la dénitrification devient plus sensible au TRS pour un rapport DCO/N de 3,5 et incomplète indépendamment du TRS à partir d'un ratio égal à 3. L'étude de l'évolution des teneurs en PMS par le modèle a confirmé le rôle crucial du seuil de coupure de la membrane. Une rétention presque totale provoque l'accumulation des PMS au détriment de la filtration. Le TRS a été trouvé défavorable à l'accumulation des PMS dans le milieu, sauf dans le cas extrême d'une rétention totale où l'inverse est observé avec une variation presque linéaire.

Afin de s'affranchir des outils de modélisation et de trouver, de façon analytique, l'impact du chemin réactionnel et des conditions opératoires, le modèle a été « linéarisé ». Cette approche a permis d'exprimer les grandeurs d'état sous forme analytique. Ces expressions ont ensuite été validées en les comparant aux résultats donnés par le logiciel GPS-X®Hydromantis. Ces expressions soulignent le rôle respectif de chaque variable cinétique et opératoire et ont permis d'identifier le rapport DCO/N minimal assurant une réaction de dénitrification complète. Trois approches différentes ont été considérées, que sont : le modèle de respiration endogène, le modèle ASM1 et le modèle ASM3. Les expressions du ratio DCO/N minimal

données par le modèle ASM1 et ASM3 ont été comparées, notamment en ce qui concerne la contribution plus ou moins élevée que peut avoir la dénitrification endogène pour les BRM autotrophes. De plus, ces expressions ont permis d'identifier l'effet des paramètres opératoires majoritaires sur le rendement de la dénitrification. Il s'agit du TRS qui, à des valeurs élevées, favorise la dénitrification endogène, du TRH vu la vitesse lente de la dénitrification endogène, et l'oxygène dissous qui peut être présent dans le bassin d'anoxie. Son introduction dans le compartiment dénitrifiant se fait principalement par la recirculation des boues du bassin aéré ou par le transfert d'oxygène à l'interface air/liquide du bassin dénitrifiant. L'oxygène agit de deux manières : il inhibe la dénitrification et il diminue la fraction de substrat organique disponible pour la dénitrification. La modélisation du ratio DCO/N minimal laisse entrevoir deux stratégies pour réduire les pertes de la matière organique sous l'effet de l'oxygène :

- Le contrôle de la concentration d'oxygène dissous dans la zone aérée ;
- La séparation entre le point de retour des boues recyclées et le point d'entrée de l'alimentation en substrat.

Ce travail a ainsi confirmé l'importance du rapport DCO/N et du TRS sur les performances du BRM autotrophe et plus particulièrement leurs influences sur la dénitrification. A la suite de ce travail, les recherches peuvent être poursuivies sur les points suivants :

- Confirmer les résultats expérimentaux obtenus en faisant le changement d'échelle et évaluer le gain énergétique et économique d'un BRM autotrophe à échelle réelle ;
- Mener d'autres campagnes expérimentales avec des DCO/N inférieurs à 4,5 et à des TRS différents pour une meilleure identification des conditions critiques et ainsi valider la viabilité du shunt des nitrates ;
- Le modèle ASM3s-SMP demande maintenant à être couplé à un modèle de filtration pour mettre en évidence l'impact direct des PMS sur le colmatage membranaire ;
- Confirmer les valeurs des variables d'état obtenues par des mesures simples de biomasse active et ainsi valider la composition de la matrice boue.

Références bibliographiques

Adav S.S., Lee D.J., Lai J.Y. (2007) Effects of aeration intensity on formation of phenol-fed aerobic granules and extracellular polymeric substances. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77: 175–182.

Ahn, Y.H. (2006) Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. *Proc. Biochem.* 41, 1709.

Ahn, Y.T., Choi, Y.K., Jeong, H.S., Chae, S.R., Shin H.S. (2006) Modeling of extracellular polymeric substances and soluble microbial products production in a submerged membrane bioreactor at various SRTs. *Water Science and Technology* 53(7): 209-216.

Akhondi E., Wicaksana F., Gordan Fane A. (2011) Evaluation of fouling deposition, fouling reversibility and energy consumption of submerged hollow fiber membrane systems with periodic backwash. *Journal of Membrane Science* 422: 319-331.

Akram A., Stuckey D.C. (2008) Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry* 43(1): 93–102.

Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W., Hollender J. (2008) Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena. *Water Research* 42: 1475 – 1488.

Alleman J., Preston K. (1991) The biology of nitrifying bacteria. Second annual workshop on commercial aquaculture using water recirculating systems. Purdue University, West Lafayette.

Alresheedi M.T., Basu O.D. (2014) Support media impacts on humic acid, cellulose, and kaolin clay in reducing fouling in a submerged hollow fiber membrane system. *Journal of Membrane Science* 450: 282–290.

Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48: 835.

Aquino S.F., Stuckey D.C. (2008) Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions. *Biochem. Eng. J.* 38: 138–146.

Arabi S., Nakhla G. (2009) Impact of magnesium on membrane fouling in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology* 67: 319–325.

Artan N., Orhon D., Baykal B.B. (1990) Implications of the task group model I. the effect of the initial substrate concentration. *Water Research* 24(10): 1259–1268.

Aslan S., Dahab M. (2008) Nitritation and denitritation of ammonium-rich wastewater using fluidized-bed biofilm reactors. *J. Hazard. Mater.* 156: 56.

Aslan S., Miller L., Dahab M. (2009) Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors. *Bioresource Technol.* 100: 659.

Aryal R.K., Vigneswaran S., Kandasamy J. (2010) Influence of buoyant media on particle layer dynamics in microfiltration membranes. *Water Science and Technology* 2010: 1733–1738.

- Bae T.H., Tak T.M. (2005) Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science* 264: 151–160.
- Barrios-Martinez A., Barbot E., Marrot B., Moulin P., Roche N. (2006) Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science* 281(1-2): 288-296.
- Basu O.D., P.M. Huck P.M. (2005) Impact of support media in an integrated biofilter submerged membrane system. *Water Research* 39: 4220–4228.
- BCC (2006) Membrane bioreactors in the changing world water market (Business Communication Company Inc).
- Beccari M., Passino R., Ramadori R., Tandoi V. (1983) Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture. *J. Water Pollut. Control Fed.* 55: 58.
- Bennett A. (2005) Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater. *Filtration & Separation* 42(8): 28–30.
- Bergey (1985) Aerobic Chemolithrophic bacteria and associated organisms. *Manual of systematic microbiology* 3: 1807-1834.
- Beun J.J., Paletta F., van Loosdrecht M.C.M, Heijnen J.J. (2000) Stoichiometry and kinetics of poly-B-hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing activated sludge cultures. *Biotechnology and Bioengineering* 67: 379–389.
- Blackburne R., Yuan Z. G., Keller J. (2008) Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation* 19(2): 303-312.
- Bougard D. (2004) Traitement biologique d'effluents azotes avec arrêt de la nitrification au stade nitrite. Ecole nationale agronomique de Montpellier, France.
- Bougard D., Bernet N., Chèneby D., Delgenès J.P. (2006) Nitrification of a high-strength wastewater in an inverse turbulent bed reactor: Effect of temperature on nitrite accumulation. *Proc. Biochem.* 41, 106.
- Bouhabila E.H., Ben Aim R., Buisson H. (2001) Fouling characterisation in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.* (22–23): 123–132.
- Brdjanovic D., Van Loosdrecht M.C.M., Versteeg P., Hooijmans C.M., Alaerts G.J., Heijnen J.J. (2000) Modeling COD, N and P removal in a full-scale WWTP Haarlem Waarderpolder. *Water Research* 34(3): 846-858.
- Brookes A., Jefferson B., Le-Clech P., Judd S. (2003) Fouling of membrane bioreactors during treatment of produced water, in: *Proceedings of the IMSTEC, Sydney, Australia.*
- Bura R., Cheung M., Liao B., Finlayson J., Lee B.C., Droppo I.G., Leppard G.G., Liss S. N. (1998) Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix, *Water Science and Technology* 37: 325–333.
- Carley B.N., Mavnic D.S. (1991) The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* 63(1):51-59.

- Carmen P.C. (1937) Fluid through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 15: 150-166.
- Chaize S., Huyard A. (1991) Membrane bioreactors on domestic wastewater treatment sludge production and modeling approach. *Water Science and Technology* 23: 1591-1600.
- Chandran K., Hu Z. Q., Smets B. F. (2008) A critical comparison of extant batch respirometric and substrate depletion assays for estimation of nitrification biokinetics. *Biotechnology and Bioengineering* 101(1): 62-72.
- Charley R.C., Hooper D.G., McLee A.G. (1980) Nitrification kinetics in activated sludge at various temperatures and dissolved oxygen concentrations. *Water Research* 14: 1387-1396.
- Cho J., Ahn K.H., Seo Y., Lee Y. (2003) Modification of ASM no.1 for a submerged membrane bioreactor system: including the effects of soluble microbial products on membrane fouling. *Water Science and Technology* 47(12): 177-181.
- Cho J.W., Ahn K.H., Lee Y.H., Lim B.R., Kim, J.Y. (2004) Investigation of biological and fouling characteristics of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment by model sensitivity analysis. *Water Science and Technology* 49(2): 245-254.
- Cho B.D., Fane A.G. (2002) Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 209(2): 391-403.
- Choubert J.M. (2002) Analyse et optimisation du traitement de l'azote par boues activées à basse température. Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France.
- Choubert J.M. Racaul Y., Grasmick A., Beck C., Heduit A. (2005) Nitrogen removal from urban wastewater by activated sludge process operated over the conventional carbon loading rate limit at low temperature. *Water SA* 4.
- Chuang H.P., Ohashi A., Imachi H., Tandukar M., Harada H. (2007) Effective partial nitrification to nitrite by downflow hanging sponge reactor under limited oxygen condition. *Water Research* 41: 295.
- Cui Z.F., Bellara S.R., Homewood P. (1997) Airlift crossflow membrane filtration — a feasibility study with dextran ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 128: 83–91.
- Cui Z.F., Chang S., Fane A.G. (2003) The use of gas bubbling to enhance membrane processes. *Journal of Membrane Science* 221: 1–35.
- D'Abzac P., Bordas F., Van Hullebusch E., Lens P.N., Guibaud G. (2010) Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges: comparison of chemical and physical extraction protocols. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85:1589–1599.
- Damayanti A., Ujang Z., Salim M.R., Olsson G., Sulaimanc A.Z. (2010) Respirometric analysis of activated sludge models from palm oil mill effluent. *Bioresource Technology* 101: 144–149.
- De la Torre T., Iversen V., Meng F., Stuber J., Drews A., Lesjean B., Kraume M. (2010) Searching for a universal fouling indicator for membrane bioreactors. *Desalination and Water Treatment* 18: 264–269.

De la Torre T., Lesjean B., Drews A., Kraume M. (2008) Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators. *Water Science and Technology* 58 (10): 1903–1909.

de Silva D.G.V., Urbain V., Abeyasinghe D.H., Rittmann B.E. (1998) Advanced analysis of membrane-bioreactor performance with aerobic-anoxic cycling. *Water Science and Technology* 38(4-5): 505-512.

Delrue F., Racault Y., Choubert J.M., Sperandio M. (2010) Modelling a full scale membrane bioreactor using activated sludge model no.1: challenges and solutions. *Water Science and Technology* 62 (10): 2205–2217.

Deng L., Guo W., Ngo H.H., Zhang J., Liang S., Xia S., Zhang Z., Li J. (2014) A comparison study on membrane fouling in a sponge-submerged membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 165: 69–74.

Di Bella G., Mannina G., Viviani G. (2008) An integrated model for physical-biological wastewater organic removal in a sMBR: model development and parameter estimation. *Journal of Membrane Science* 322: 1-12.

Di Trapani D., Di Bella G., Mannina G., Torregrossa M., Viviani G. (2015) Effect of C/N shock variation on the performances of a moving bed membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 189: 250–257.

Di Trapani D., Mannina G., Torregrossa M., Viviani G. (2010) Comparison between hybrid moving bed biofilm reactor and activated sludge system: A pilot plant experiment. *Water Science and Technology* 61: 891–902.

Dinçer Ali R., Kargı F. (2000) Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. *Enzyme and Microbial Technology* 27: 37-42.

Dochain D., Vanrolleghem P.A. (2001) Dynamical modeling and estimation in wastewater treatment processes. IWA Publishing, London, UK.

Dold P.L., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1980) A general model for the activated sludge process. *Prog. Water Technol.* 12: 47-77.

Drews A. (2010) Membrane fouling in membrane bioreactors - characterisation, contradictions, causes and cures. *Journal of Membrane Science* 363(1–2): 1–28.

Drews A. Kraume M. (2005) Process improvement by application of Membrane Bioreactors. *Chemical Engineering Research and Design* 83(3): 276–284.

Drews A., Mante J., Iversen V., Vocks M., Lesjean B., Kraume M. (2007) Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs. *Water Research* 41: 3850-3858.

Drews A., Vocks M., Iversen V., Lesjean B. Kraume M. (2006) Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance. *Desalination* 192: 1-9.

Dreywood R. (1946) Qualitative test for carbohydrate material. *Industrial Engineering Chemistry Analytical* 18: 499.

- Espinosa M. B. (2005) Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 173.
- Evenblij H., van der Graaf J. (2004) Occurrence of EPS in activated sludge from a membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Science and Technology* 50: 293–300.
- Fabio S.D., Malamis S., Katsou E., Vecchiato G., Cecchi F., Fatone F. (2013) Are centralized MBRs coping with the current transition of large petrochemical areas? A pilot study in Porto-Marghera (Venice). *Chemical Engineering Journal* 214:68–77.
- Fallah N., Bonakdarpour B., Nasernejad B., Alavi Moghadam M.R. (2010) Long-term operation of submerged membrane bioreactor (MBR) for the treatment of synthetic wastewater containing styrene as volatile organic compound (VOC): effect of hydraulic retention time (HRT). *Journal of Hazardous Materials* 178: 718–724.
- Fan J., Vanrolleghem P.A., Lu S., Qiu Z. (2012) Modification of the kinetics for modeling substrate storage and biomass growth mechanism in activated sludge system under aerobic condition. *Chemical Engineering Science* 78: 75–81.
- Fan F.S., Zhou H.D. (2007) Interrelated effects of aeration and mixed liquor fractions on membrane fouling for submerged membrane bioreactor process in wastewater treatment. *Environmental Science and Technology* 41 (7): 2523–2528.
- Fane A.G. (2007) Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse. *Desalination* 202: 53-58.
- Fang H.H.P., Shi X., Zhang T. (2006) Effect of activated carbon on fouling of activated sludge filtration. *Desalination* 189: 193–199.
- Fatone F., Battistoni P., Pavan P., Cecchi F. (2006) Application of a membrane bioreactor for the treatment of low loaded domestic wastewater for water re-use. *Water Science and Technology* 53:111–121.
- Feng S., Zhang N., Liu H., Du X., Liu Y., Lin H. (2012) The effect of COD/N ratio on process performance and membrane fouling in a submerged bioreactor. *Desalination* 285: 232–238.
- Fenu A., Guglielmi G., Jimenez J., Sperandio M., Saroj D., Lesjean B., Brepols C., Thoeye C., Nopens I. (2010a) Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: a critical review with special regard to MBR specificities. *Water Research* 44: 4272–4294.
- Fenu A., Roels J., Wambecq T., De Gussem K., Thoeye C., De Gueldre G., van De Steene B. (2010b) Energy audit of a full scale MBR system. *Desalination* 262: 121–128.
- Fenu A., Wambecq T., Thoeye C., De Gueldre G., Van de Steene B. (2011) Modelling soluble microbial products (SMPs) in a dynamic environment. *Desalination and Water Treatment* 29: 211-217.
- Field R.W., W.U.D., Howell J.A., Gupta B.B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* 100: 259-272.

- Field R. (2010) Fundamentals of fouling, in: K.V. Peinemann, S.P. Nunes (Eds.), *Membranes for Water Treatment*, vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–22.
- Filali A. (2011) Analyse et modélisation du traitement de l'azote dans un procédé de granulation aérobie hybride, Université de Toulouse.
- Focht D.D., Verstraete W. (1977) Biochemical ecology of nitrification and denitrification. *Advance in Microbial Ecology* 1:135-214.
- Foglar L., Briski F. (2003) Wastewater denitrification process - the influence of methanol and kinetic analysis. *Process Biochemistry* 39(1):95-103.
- Frolund B., Griebe T., Nielsen P.H. (1995) Enzymatic activity in the activated sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43(4): 755-761.
- Frost and Sullivan Europe - Siemens Water Technologies (2007) Membrane filtration technologies tackle water reuse and purification. *Membrane Technology* (1): 9–11.
- Furumai H., Rittmann B.E. (1992) Advanced Modeling of Mixed Populations of Heterotrophs and Nitrifiers Considering the Formation and Exchange of Soluble Microbial Products. *Water Science and Technology* 26(3-4): 493-502.
- Galií A., Dosta J., Van Loosdrecht M.C.M, Mata-Alvarez J. (2006) Biological nitrogen removal via nitrite of reject water with a SBR and chemostat SHARON=denitrification process. *Indust. Eng. Chem. Res.* 45: 7656.
- Gamble T.N., Betlach R., Tiedje J.M. (1977) Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils. *Applied and Environmental Microbiology* 33(4): 926-939.
- Garrido J. M., van Benthum W. A. J., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J. (1997) Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 53 (2): 168-178.
- Gasmi A. (2012) Intérêt d'un bioréacteur à membranes immergées pour le traitement de la pollution azotée dans une eau usée carencée en matière organique. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2.
- Geesey G.G. (1982) Microbial exopolymers: ecological and economic considerations, *ASM News* 48: 9–14.
- Ghyoot W., Vandaele S., Verstraete W. (1999) Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane-assisted bioreactor. *Water Research* 33: 23–32.
- Gilbride A D., Frigon A., Cesnik J., Gawat R. (2006) Effect of chemical and physical parameters on a pulp mill biotreatment bacterial community. *Water Research* 40: 775–787.
- Grasmick A., Cabassud C., Spérandio M., Wisniewski C. (2007) Bioréacteurs à membranes (BAM) et traitement des eaux usées. *Techniques de l'Ingénieur*, 4 (140): 1-16.
- Gujer W., Henze M., Mino T., Loosdrecht M. (1999) Activated sludge model No.3. *Water Science and Technology* 39(1): 183-193.

- Guo W., Ngo H. H., Li J. (2012) A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology* 122: 27–34.
- Guo W., Ngo H.H., Dharmawan F., Palmer C.G. (2010) Roles of polyurethane foam aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresour. Technol.* 101: 1435–1439.
- Guo W., Ngo H.H., Palmer C.G., Xing W., Hu A.Y.J., Listowski A. (2009) Roles of sponge sizes and membrane types in a single stage sponge-submerged membrane bioreactor for improving nutrient removal from wastewater for reuse. *Desalination* 249(2): 672–676.
- Guo W., Ngo H.H., Vigneswaran S., Xing W., Goteti P. (2008) A Novel Sponge-Submerged Membrane Bioreactor (SSMBR) for Wastewater Treatment and Reuse. *Separation Science and Technology* 43(2): 273-285.
- Guo W.S., Shim W.G., Vigneswaran S., Ngo H.H. (2005) Effect of operating parameters in a submerged membrane adsorption hybrid system: experiment and mathematical modelling, *Journal of Membrane Science* 247: 65–74.
- Han S.S., Bae T.H., Jang G.G., Tak T.M. (2005) Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochemistry* 40(7): 2393-2400.
- Han X., Wang Z., Ma J., Zhu C., Li Y., Wu Z. (2015) Membrane bioreactors fed with different COD/N ratio wastewater: impacts on microbial community, microbial products, and membrane fouling. *Environ. Sci. Pollut. Res.* In Press.
- Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990a) Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. *Water Research* 24: 289-296.
- Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990b) Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. *Water Research* 24: 297-302.
- Hauduc H., Gillot S., Rieger L., Ohtsuki T., Shaw A., Tackacs I., Winkler S. (2009) Activated sludge Modelling in Practice – An international Survey. *Water Science and Technology* 60(8): 1943-1951.
- Hellinga C., Schellen A. A. J. C., Mulder J. W., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J. (1998) The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. *Water Science and Technology* 37(9): 135-142.
- Henze M., Grady C.P.L., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo T. (1987) Activated Sludge Model No.1 IAWPRC Scientific and Technical Report No.1, London (GB).
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. (2000) Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3 IWA Scientific and Technical Report No.9, London (GB).
- Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E. (1995) Wastewater treatment – Biological and Chemical Processes, 383 pp, edited by Springer-Verlag, Berlin.
- Henze M., Kristensen G.H., Strube R. (1994) Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes. *Water Science and Technology* 29: 101.
- Heran M., Supaluk S., Sridang P., Grasmick A. (2010) Membrane fouling in MBR: Towards a normalization of operating parameters. *Proceedings of MBR Asia 2010*; Bangkok, Thailand.

- Heran M., Wisniewski C., Orantes J., Grasmick A. (2008) Measurement of kinetic parameters in a submerged aerobic membrane bioreactor fed on acetate and operated without biomass discharge. *Biochemical Engineering Journal* 38(1): 70-77.
- Hermans P.H., Bredée H.L. (1936) Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration. *J. Soc. Chem. Ind.* 1-4.
- Hong H., Peng W., Zhang M., Chen J., He Y., Wang F., Weng X., Yu H., Lin H. (2013) Thermodynamic analysis of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor and its implications. *Bioresour. Technol.* 146: 7–14.
- Hooper A. B., Terry K. R. (1973) Specific inhibitors of ammonia oxidation in *Nitrosomonas*. *Journal of Bacteriology* 115: 480-485.
- Howell J. (2004) A critique of critical flux, critical concentrations, critical Peclet numbers and critical pressure, conférence plénière, Congrès WEMT (Water Environment-Membrane Technology), Séoul.
- Hu J.Y., Shang R., Deng H., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. (2014) Effect of PAC dosage in a pilot-scale PAC-MBR treating micro-polluted surface water. *Bioresource Technology* 154: 290–296.
- Hu J., Ren H., Xu K., Geng J., Ding L., Yan X., Li K. (2012) Effect of carriers on sludge characteristics and mitigation of membrane fouling in attached-growth membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 122: 35–41.
- Hu Z. R., Wentzel M. C., et al. (2007) A general kinetic model for biological nutrient removal activated sludge systems: Model development. *Biotechnology and Bioengineering* 98(6): 1242-1258.
- Huang L., Lee D.J. (2015) Membrane bioreactor: A mini review on recent R&D works. *Bioresource Technology* 194: 383-388.
- Huang X., Wei C.H., Yu K.C. (2009) Mechanism of membrane control by suspended carriers in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 309: 7–16.
- Hynes R. K., Knowles R. (1983) Inhibition of chemoautotrophic nitrification by sodium chlorate and sodium chlorite: a reexamination. *Applied and Environmental Microbiology* 45: 1178-1182.
- Isaacs S.H., Henze M., Soeberg H., Kummel M. (1994) External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process. *Water Research* 28(3):511-520.
- Itonaga T., Kimura K., Watanabe Y. (2004) Influence of suspension viscosity and colloidal particles on permeability of membrane used in membrane bioreactor (MBR). *Water Science and Technology* 50: 301–309.
- Ivanovic I., Leiknes T.O. (2012) The biofilm membrane bioreactor (BF-MBR) - a review. *Desalination and Water Treatment* 37: 288–295.
- Janus T. (2014) Integrated mathematical model of a MBR reactor including biopolymer kinetics and membrane fouling. *Procedia Engineering* 70: 882-891.
- Janus T., Ulanicki B. (2010) Modelling SMP and EPS formation and degradation kinetics with an extended ASM3 model. *Desalination* 261 (1–2): 117–125.

Jermann D., Pronk W., Boller M. (2008a) Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environ. Sci. Technol.* 42 : 9129–9136.

Jermann D., Pronk W., Kgi R., Halbeisen M., Boller M. (2008b) Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms. *Water Research* 42: 3870–3878.

Jiang, T. (2007) Characterization and modeling of soluble microbial products in membrane bioreactors. PhD thesis, Ghent University, Belgium, pp.241.

Jiang T., Kennedy M.D., De Schepper V., Nam S.N., Nopens I., Vanrolleghem P.A., Amy G. (2010) Characterization of soluble microbial products and their fouling impacts in membrane bioreactors. *Environ. Sci. Technol.* 44: 6642-6648.

Jiang T., Liu X., Kennedy M.D., Schippers J.C., Vanrolleghem P.A. (2005) Calibrating a side-stream membrane bioreactor using Activated Sludge Model No. 1. *Water Science and Technology* 52 (10-11): 359-367.

Jiang T., Myngheer S., De Pauw D.J.W., Spanjers H., Nopens I., Kennedy M.D., Amy G., Vanrolleghem P.A. (2008) Modeling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR). *Water Research* 42(20): 4955–4964.

Jin Y.L., Lee W.N., Lee C.H., Chang I.S., Huang X., Swaminathan T. (2006) Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor. *Water Research* 40: 2829–2836.

Jin L., Ong S.L., Ng H.Y. (2013) Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science.* 427: 250–258.

Jobbágy A., Simon J., Plósz (2000) The impact of oxygen penetration on the estimation of denitrification rates in anoxic processes. *Water Research* 34(9): 2606-2609.

Johir M.A.H., Aryal R., Vigneswaran S., Kandasamy J., Grasmick A. (2011) Influence of supporting media in suspension on membrane fouling reduction in submerged membrane bioreactor (SMBR). *Journal of Membrane Science* 374 (1–2): 121–128.

Johir M.A., Shanmuganathan S., Vigneswaran S., Kandasamy J. (2013) Performance of submerged membrane bioreactor (SMBR) with and without the addition of the different particle sizes of GAC as suspended medium. *Bioresource Technology* 141: 13–18.

Juang L.C., Tseng D.H., Chen Y.M., Semblante G.U., You S.J. (2013) The effect soluble microbial products (SMP) on the quality and fouling potential of MBR effluent. *Desalination* 326: 96–102.

Judd S. (2004) A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. *Water Science and Technology* 49(2): 229-235.

Judd S. (2006) *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier Science, Netherlands.

Judd S. (2008) The status of membrane reactor technology. *Trends in Biotechnology* 26: 109-116.

- Keskes S., Hmaied F., Gannoun H., Bouallagui H., Godon J.J., Hamdi M. (2012) Performance of a submerged membrane bioreactor for the aerobic treatment of abattoir wastewater. *Bioresource Technology* 103: 28–34.
- Khan S.J., Ilyas S., Javid S., Visvanathan C., Jegatheesan V. (2011) Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. *Bioresource Technology* 102: 5331–5336.
- Kim J.H., Guo X., Park H.S. (2008) Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Proc. Biochem.* 43: 154.
- Kim I.S., Jang N. (2006) The effect of calcium on the membrane biofouling in the membrane bioreactor (MBR). *Water Research* 40: 2756–2764.
- Kim J.S., Lee C.H. (2003) Effect of powdered activated carbon on the performance of an aerobic membrane bioreactor: comparison between cross flow and submerged membrane systems. *Water Environment Research* 75: 300–307.
- Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N. (2004) Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Research* 38: 3431–3441.
- Kimura K., Watanabe Y., Ohkuma N. (2000) Filtration resistance and efficient cleaning methods of the membrane with fixed nitrifiers. *Water Research* 34(11): 2895-2904.
- Knowles R. (1982) Denitrification. *Microbiological Reviews* 46(1):43-70.
- Knowles G., Downing A.L., Barrett M.J. (1965) Determination of kinetic constants for nitrifying bacteria in mixed culture, with the aid of an electronic computer. *Journal of General Microbiology* 38:263-278.
- Komorowska-Kaufman M., Majcherek H., Klaczynski E. (2006) Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. *Proc. Biochem.* 41: 1015.
- Kornaros M., Lyberatos G. (1998) Kinetic modeling of *Pseudomonas denitrificans* growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions. *Water Research* 32(6): 1912-1922.
- Kornaros M., Marazioti C., Lyberatos G. (2008) A pilot scale study of a sequencing batch reactor treating municipal wastewater operated via the UP-PND process. *Water Science and Technology* 58: 435.
- Krampe J., Krauth K. (2003) Oxygen transfer into activated sludge with high MLSS concentrations. *Water Science and Technology* 47(11): 297-303.
- Kraume M., Drews A. (2010) Membrane bioreactors in wastewater treatment – status and trends. *Chem. Eng. Technol.* 33: 1251–1259.
- Krause S., Tournier R., Cornel P., Siembida B. (2008a) Granulate-driven fouling control in a submerged membrane module for MBR application, 6th World Water Congress, Vienna, Austria.

- Krause S., Zimmermann B., Meyer-Blumenroth U., Lamparter W., Siembida B., Cornel P. (2008b) Enhanced MBR Process Without Chemical Cleaning. Aquatech Amsterdam, The Netherlands.
- Krishna C., van Loosdrecht M.C.M. (1999) Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modelling. *Water Research* 33(14): 3149–3161.
- Krzeminski P., Iglesias-Obelleiro A., Madebo G., Garrido J.M., van der Graaf J.H.J.M., van Lier J.B. (2012) Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment. *Journal of Membrane Science* 348: 361.
- Kuba T., van Loosdrecht M.C.M., Brandse F.A., Heijnen J.J. (1997) Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants. *Water Research* 31: 777-786.
- Kuenen J.G., Robertson L.A. (1987) Ecology of nitrification and denitrification. In: Ferguson JACaS, ed. *The Nitrogen and Sulphur Cycles*. Cambridge: Cambridge University Press, 161-218.
- Kujawa K., Klapwijk B. (1999) A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test. *Water Research* 33: 2291.
- Kumar M., Lee P.Y., Fukusihma T., Whang L.M. L.J.G. (2012) Effect of supplementary carbon addition in the treatment of low COD/N high technology industrial wastewater by MBR. *Bioresource Technology* 113:148–153.
- Kurita T., Kimura K., Watanabe Y. (2014) The influence of granular materials on the operation and membrane fouling characteristics of submerged MBRs. *Journal of Membrane Science* 469: 292–299.
- Kurita T., Kimura K., Watanabe Y. (2015) Energy saving in the operation of submerged MBRs by the insertion of baffles and the introduction of granular materials. *Separation and Purification Technology* 141: 207–213.
- Lambert S. (2000) Etude structurale des agrégats bactériens: conséquences sur l’activité biologique et la décantation. Thèse de doctorat, Université de Droit d’Economie et des Sciences d’Aix-Marseille 3.
- Larrea L., Larrea A., Ayesa E., Rodrigo J.C., Lopez Carrasco M.D., Cortacans J.A. (2001) Development and verification of design and operation criteria for the step feed process with nitrogen removal. *Water Science and Technology* 43: 261-268.
- Lapidou C.S., Rittmann B.E. (2002a) Non-steady state modelling of EPS, SMPs, and active and inert biomass. *Water Research* 36(8): 1983–1992.
- Lapidou C.S., Rittmann B.E. (2002b) A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research* 36(11): 2711–2720.
- Lebegue J. (2008) Aération et dynamique de colmatage en bioréacteur à membranes immergées : identification de grandeurs et phénomènes déterminants, thèse de l’UM2 Montpellier.
- Lebegue J., Aryal R., Shon H.K., Vigneswaran S., Heran M., Grasmick A. (2010) Identification and quantification of foulant in submerged membrane reactor. *Desalination and Water Treatment* 24: 278-283.

- Lebegue J., Heran M., Grasmick A. (2007) Proceedings of the Sixth International Membrane Science and Technology Conference, November 5–9, Sydney, Australia.
- Le-Clech P., Chen V., Fane T. (2006) Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284: 17–53.
- Lee J., Ahn W.Y., Lee C.H. (2001) Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor. *Water Research* 35(10): 2435–2445.
- Lee N., Amy G., Lozier J. (2005) Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration. *Desalination* 178(1-3): 85-93.
- Lee Y., Cho J., Seo Y., Lee J.W., Ahn K.H. (2002) Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination* 146(1-3): 451-457.
- Lee W.N., Kang I.J., Lee C.H. (2006) Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactor. *Water Research* 40: 1827–1835.
- Lee W., Kang S., Shin H. (2003) Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 216(1-2): 217-227.
- Lee S., Kim M.H. (2013) Fouling Characteristics in Pure Oxygen MBR Process According to MLSS Concentrations and COD Loadings. *Journal of Membrane Science* 428: 323–330.
- Lesage N., Sperandio M., Cabassud C. (2008) Study of a hybrid process: adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47(3): 303–307.
- Lesjean B., Huisjes E.H. (2007) Survey of European MBR market, trends and perspectives, 4th IWA International Membranes Conference - Membranes for Water and Wastewater Treatment, May 2007, Harrogate, UK.
- Li Q., Elimelech M. (2004) Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. *Environmental Science and Technology* 38 (17): 4683–4693.
- Li Y.Z., He Y.L., Liu Y.H., Yang S.C., Zhang G.J. (2005) Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination* 174: 305–314.
- Lim B.S., Choi B.C., Yu S.W., Lee C.G. (2007) Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor. *Desalination* 202: 77–82.
- Lin H.J., Xie K., Mahendran B., Bagley D.M., Leung K.T., Liss S.N., Liao B.Q. (2009) Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs). *Water Research* 43: 3827–3837.
- Lin H., Zhang M., Wang F., Meng F., Liao B.Q., Hong H., Chen J., Gao W. (2014) A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. *Journal of Membrane Science* 460: 110–125.

- Liu Y., Fang H.H.P. (2003) Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation, settling, and dewatering of activated sludge. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 33: 237–273.
- Liu J.R., Liu C.T., Edwards E.A., Liss S.N. (2006) Effect of phosphorus limitation on microbial floc structure and gene expression in activated sludge. *Water Science and Technology* 54: 247–255.
- Lobos J. (2006) Dynamique de population épuratives en réacteur fermé et en bioréacteur à membrane continu et séquentiel : influence du critère « substrat/biomasse », Thèse de l'Université de Montpellier II.
- Lobos L., Heran M., Grasmick A. (2009) Optimization of the operations conditions in membrane bioreactors through the use of ASM3 model simulations. *Desalination and Water Treatment* 9: 126–130.
- Louzeiro N.R., Mavinic D.S., Oldham W.K., Meisen A., Gardner I.S. (2002) Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor. *Water Research* 36(11):2721-2732.
- Lu S.G., Imai T., Ukita M., Sekine M., Higuchi T., Fukagawa M. (2001) A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. *Water Research* 35(8): 2038-2048.
- Lu S.G., Imai T., Ukita M., Sekine M., Higuchi T. (2002) Modeling prediction of membrane bioreactor process with the concept of soluble microbial product. *Water Science and Technology* 46(11-12): 63-69.
- Mc Kinney R.E. (1962) Mathematics of complete mixing activated sludge. *J. Sanitary Eng. ASCE* 88 (3): 87-113.
- Mannina G., Di Bella G., Viviani G. (2011) An integrated model for biological and physical process simulation in membrane bioreactors (MBRs). *Journal of Membrane Science* 376: 56–69.
- Manser R., Gujer W., Siegrist H. (2005a) Membrane bioreactor versus conventional activated sludge system: population dynamics of nitrifiers. *Water Science and Technology* 52(10-11): 417-425.
- Manser R., Gujer W., Siegrist H. (2005b) Consequences of mass transfer effects on the kinetics of nitrifiers. *Water Research* 39(19): 4633-4642.
- Manser R., Gujer W., Siegrist H. (2006) Decay processes of nitrifying bacteria in biological wastewater treatment systems. *Water Research* 40(12): 2416-2426.
- Marais G.V.R., Ekama G.A. (1976) The activated sludge process. Part 1 - steady-state behaviour. *Water SA* 2 : 163-199.
- Martin G. (1979) Le problème de l'azote dans les eaux. *Technique et Documentation* ed; 1979.
- Massé A. (2004) Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines: spécificité physico-chimiques du milieu biologique et colmatage, Thèse de l'INSA Toulouse, Toulouse.

Massé A., Sperandio M., Cabassud C. (2006) Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solid retention time. *Water Research* 40(12): 2405-2415.

Meijer S. C. F. (2004) Theoretical and practical aspects of modelling activated sludge processes. Department of Biotechnological Engineering. Delft University of Technology, The Netherlands: 218.

Meng F., Chae S.R., Drews A., Kraume M., Shin H.S., Yang F. (2009) Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43: 1489–1512.

Meng F.G., Chae S.R., Shin H.S., Yang F.L., Zhou Z.B. (2012) Recent advances in membrane bioreactors: configuration development, pollutant elimination, and sludge reduction. *Environ. Eng. Sci.* 29: 139–160.

Meng F., Shi B., Yang F., Zhang H. (2007) Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 30(5): 359–367.

Meng F., Yang F. (2007) Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 305: 48-56.

Meng F., Yang F., Shi B., Zhang H. (2008) A comprehensive study on membrane fouling in submerged membrane bioreactors operated under different aeration intensities. *Sep. Purif. Technol.* 59: 91–100.

Meng F., Yang F., Xiao J., Zhang H., Gong Z. (2006) A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension *Journal of Membrane Science* 285: 159–165.

Metcalf, Eddy (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, fourth ed.. Mc Graw Hill.

Metzger U., Le-Clech P., Stuetz RM, Frimmel FH, Chen V. (2007) Characterization of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes. *Journal of Membrane Science* 301(1-2): 180-189.

Münz G., Lubello C., Oleszkiewicz J. A. (2011) Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria. *Chemosphere* 83(5): 720-725.

Münz G., Gori R., Cammilli L., Lubello C. (2008) Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. *Bioresource Technology* 99(18): 8612–8618.

Münz G., Mori G., Vannini C., Lubello C. (2010) Kinetic parameters and inhibition response of ammonia- and nitrite-oxidizing bacteria in membrane bioreactors and conventional activated sludge processes. *Environmental Technology* 31(14): 1557-1564.

Naessens W., Maere T., Nopens I. (2012) Critical review of membrane bioreactor models – Part 1: Biokinetic and filtration models. *Bioresource Technology* 122: 95-106.

- Namkung E., Rittmann, B.E. (1986) Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. *Water Research* 20 (6): 795–806.
- Neufeld R., Greenfield J., Rieder B. (1986) Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition. *Water Research* 20(5): 633-642.
- Ngo H.H., Guo W., Xing W. (2008) Evaluation of a novel sponge-submerged membrane bioreactor (SSMBR) for sustainable water reclamation. *Bioresource Technology* 99(7): 2429–2435.
- Ni B.J., Yu H.Q. (2008) Simulation of heterotrophic storage and growth processes in activated sludge under aerobic conditions. *Chemical Engineering Journal* 140 (1–3): 101–109.
- Nielsen P.H., Frolund B., Keiding K. (1996) Changes in the composition of extracellular polymeric substances in activated sludge during anaerobic storage. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44: 823–830.
- Nielsen P.H., Jahn A. (1999) Extraction of EPS, in: J. Wingender, T.R. Neu, H.C.E. Flemming (Eds.), *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, Springer-Verlag, Berlin.
- Nguyen N.C., Chen S.S., Yang H.Y., Hau N.T. (2013b) Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge. *Bioresource Technology* 132: 224–229.
- Nguyen T.T., Ngo H.H., Guo W. (2013a) Pilot scale study on a new membrane bioreactor hybrid system in municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology* 141: 8–12.
- Nyberg U., Aspegren H., Andersson B., la Cour Jansen J., Villadsen I.S. (1992) Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Science and Technology* 26(5-6): 1077-1086.
- Ødegaard H. (2006) Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. *Water Science and Technology* 53: 17–33.
- Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A. (2002) Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors. *Desalination* 146: 141-147.
- Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A. (2004) Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science* 229: 171-177.
- Oh J., Silverstein J. (1999) Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Research* 33(8): 1925-1937.
- Okabe S., Oozawa Y., Hirata K., Watanabe Y. (1996) Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilms and reactor performance at various C:N ratios. *Water Research* 30: 1563–1572.
- Oliveira-Esquerre K.P., Narita H., Yamato N., Funamizu N., Watanabe Y. (2006) Incorporation of the concept of microbial product formation into ASM3 and the modeling of a membrane bioreactor for wastewater treatment. *Braz. J. Chem. Eng.* 23: 461–471.
- Orhon D., Artan N., Cimcit Y. (1989) The concept of soluble residual product formation in the modelling of activated sludge. *Water Science and Technology* 21: 339–350.

- Parco V., du Toit G., Wentzel M., Ekama G. (2007) Biological nutrient removal in membrane bioreactors: denitrification and phosphorus removal kinetics. *Water Science and Technology* 56(6): 125–134.
- Park H. D., Noguera D. R. (2004) Evaluating the effect of dissolved oxygen on ammonia oxidizing bacterial communities in activated sludge. *Water Research* 38 (14-15): 3275-3286.
- Patsios S.I., Karabelas A.J. (2010) A review of modeling bioprocesses in membrane bioreactors (MBR) with emphasis on membrane fouling predictions. *Desalination and Water Treatment* 21: 189–201.
- Payne W.J. (1973) Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. *Bacteriol. Rev.* 37: 409-452.
- Pearce G. (2007) Introduction to membranes: fouling control. *Filtration & Separation* 44 (6): 30–32.
- Pellegrin M.L., Wisniewski C., Grasmick A., Tazi-pain A., Buissona H. (2002) Respiriometric needs of heterotrophic populations developed in an immersed membrane bioreactor working in sequenced aeration. *Biochemical Engineering Journal* 11: 2–12.
- Peng Y.Z., Zhu G.B. (2006) Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73: 15.
- Peter-Varbanetsa M., Margotc J., Trabera J., Pronk W (2011) Mechanisms of membrane fouling during ultra-low pressure ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 377(1–2): 42–53.
- Philips S., Laanbroek H.J., Verstraete W. (2002) Origin, causes and effects of increased nitrite concentration in aquatic environments. *Environmental Science and Biotechnology* 1:115-141.
- Pichinoty F., Veron M., Mandel M., Durand M., Job C., Garcia J.L. (1978) Etude physiologique et taxonomique du genre *Alcaligenes* ; *A. denitrificans* ; *A. odorans* et *A. faecalis*. *Canadian Journal of Microbiology* 24: 743-753.
- Pitter P., Chudoba J. (1990) *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. CRC Press, Boca Raton.
- Plósz B. Gy., Jobbágy A., Grady Jr. C.P.L. (2003) Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface. *Water Research* 37: 853-863.
- Poduska R.A., Andrews J.F. (1975) Dynamics of nitrification in the activated sludge process. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 47(11):2599-2620.
- Pollice A., Brookes A., Jefferson B., Judd S. (2005) Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors - a review of recent literature. *Desalination* 174: 221-230.
- Pollice A., Giordano C., Laera G., Saturno D., Mininni G. (2007) Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor. *Water Research* 41: 1832 – 1840.
- Pradhan M., Vigneswaran S., Kandasamy J., Ben Aim R. (2012) Combined effect of air and mechanical scouring of membranes for fouling reduction in submerged membrane reactor. *Desalination* 288: 58–65.

- Pradier C.M., Rubio C., Poleunis C., Bertrand P., Marcus P., Compere C. (2005) Surface characterization of three marine bacterial strains by Fourier transform IR, X-ray photoelectron spectroscopy, and time-of-flight secondary-ion mass spectrometry, correlation with adhesion on stainless steel surfaces. *J Phys Chem B* 109: 9540–9549.
- Pynaert K., Smets B.F., Beheydt D., Verstraete W. (2004) Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition. *Environ. Sci. Technol.* 38: 1228.
- Randall C.W., Buth D. (1984a) Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 56(9): 1039-1044.
- Randall C.W., Buth D. (1984b) Nitrite build-up in activated sludge resulting from combined temperature and toxicity effects. *Journal of the Water Pollution Control Federation.* 56(9): 1045-1049.
- Ray S., Peters C. (2008) Changes in microbial metabolism under chemical stress. *Chemosphere* 71: 474-483.
- Reid E., Liu X., Judd S.J. (2006) Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 283: 164–171.
- Rezaei M., Mehrnia M.R. (2014) The influence of zeolite (clinoptilolite) on the performance of a hybrid membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 158: 25–31.
- Rieger L., Gillot S., Langergraber G., Ohtsuki T., Shaw A., Takács I., Winkler S. (2012) Guidelines for activated sludge models. IWA Scientific and Technical Report. Technical Report. IWA Publishing, London.
- Rieger L., Koch G., Kuhni M., Gujer W., Siegrist H. (2001) The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3. *Water Research* 35(16): 3887-3903.
- Rittmann B., Bae W., Namkung E., Lu C. (1987) Critical evaluation of microbial product formation in biological processes. *Water Science and Technology* 4 19 (3-4): 517–528.
- Rodriguez R., Monclús H., Ferrero G., Buttiglieri G., Comas J. (2011) Online monitoring of membrane fouling in submerged MBRs. *Desalination* 277: 414–419.
- Rosenberger S., Evenblij H., te Poele S., Wintgens T., Laabs C. (2005) The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science* 263: 113–126.
- Rosenberger S., Kraume M. (2002) Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. *Desalination* 146: 373–379.
- Rosenberger S., Kruger U., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M. (2002) Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. *Water Research* 36: 413–420.
- Rosenberger S., Laabs C., Lesjean B., Gnirss R., Amy G., Jekel M., Schrotter J.C. (2006) Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research* 40: 710 – 720.

- Royan F. (2015) Membrane Multiplier: MBR set for Global Growth WaterWorld. *Water and Wastewater International* 27(2).
- Ryu H.D., Lee S.I. (2009) Comparison of 4-stage biological aerated filter (BAF) with MLE process in nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen wastewater. *Environ. Eng. Sci.* 26: 163.
- Salhi M. (2003) Procédés couplés boues actives-ozonation pour la réduction de la production de boues : étude, modélisation et intégration dans la filière de traitement de l'eau. Thèse de doctorat, INSA Toulouse.
- Saroi D.P., Guglielmi G., Chiarani D., Andreottola G. (2008) Modeling and simulation of membrane bioreactors by incorporating simultaneous storage and growth concept: an especial attention to fouling while modeling the biological process. *Desalination* 221 (1–3): 475–482.
- Schroeder E.D. (1985) Nitrification in activated sludge processes. In: M. Moo-Young CWR, J.A. Howell, ed. *Comprehensive Biotechnology*. Vol. 4. Oxford: Pergamon Press: 871-880.
- Scuras S.E., Jobbágy A., Grady Jr. C.P.L. (2001) Optimization of activated sludge reactor configuration: kinetic considerations. *Water Research* 35: 4277-4284.
- Sharma B., Ahlert R.C. (1977) Nitrification and nitrogen removal. *Water Research* 11: 897-925.
- Shi X., Tal G., P. Hankins N., Gitis V. (2014) Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering* 1: 121–138.
- Shao S., Qu F., Liang H., Li K., Yu H., Chang H., Li G. (2015) Powdered activated carbon – membrane bioreactor operated under intermittent aeration and short sludge retention times for micro-polluted surface water treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 102: 81–88.
- Sheng G.P., Yu H.Q., Li X.Y. (2010) Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances* 28(6): 882–894.
- Shiau J.S., Tang C.H., Lin T.Y., Wang D.M. (2004) Role of compression of protein aggregates in the development of filtration resistance during microfiltration, IMSTEC 03 International Membrane Science and Technology Conference 2004, Sydney.
- Shirazi S., Lin C.J., Chen D. (2010) Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – a critical review. *Desalination* 250: 236–248.
- Siembida B., Cornel P., Krause S., Zimmermann B. (2010) Effect of mechanical cleaning with granular material on the permeability of submerged membranes in the MBR process. *Water Research* 44 (14): 4037–4046.
- Sin G., Guisasola A., De Pauw D.J.W., Baeza J.A., Carrera J., Vanrolleghem P.A. (2005) A new approach for modelling simultaneous storage and growth processes for activated sludge systems under aerobic conditions. *Biotechnology and Bioengineering* 92 (5): 600–613.
- Skrinde J.R., Bhagat S.K. (1982) Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 54(4): 370-377.

- Sonune A., Ghate R. (2004) Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* 167: 55–63.
- Sorensen B.H., Jorgensen S.E. (1993) The removal of nitrogen compounds from wastewater. Amsterdam: Elsevier; *Studies in Environmental Science* 54.
- Spanjers H., Takacs I., Brouwer H. (1999) Direct parameter extraction from respirograms for wastewater and biomass characterization. *Water Science and Technology* 39(4): 137–145.
- Spanjers H., Vanrolleghem P.A. (1995) Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Science and Technology* 31(2): 105–114.
- Spanjers H., Vanrolleghem P., Olsson G., Dold P. (1996) Respirometry in control of the activated sludge process. *Water Science and Technology* 34(3-4): 117-126.
- Sperandio M., Espinosa M.C. (2008) Modelling an aerobic submerged membrane bioreactor with ASM models on a large range of sludge retention time. *Desalination* 231 (1–3): 82–90.
- Sperandio M., Masse A., Espinosa M.C., Cabassud C. (2005) Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor. *Water Science and Technology* 52(10-11): 401-408.
- Sponza D.T. (2002) Extracellular polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-state activated sludge systems. *Process Biochemistry* 37: 983–998.
- Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. (2000) *Membrane bioreactors for wastewater treatment*, IWA Publishing, London.
- Stouthamer A. H. (1988) Dissimilatory reduction of oxidized nitrogen compounds. *Biology of Anaerobic Microorganisms*, ed. A. J. B. Zehnder. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Sun S.P., I Nàcher C.P., Merkey B., Zhou Q., Xia S.Q., Yang D.H., Sun J.H., Smets B.F. (2010) Effective biological nitrogen removal treatment processes for domestic wastewaters with low C/N ratios: A review. *Environmental Engineering Science* 27(2): 111-126.
- Sun F., Wang X., Li X. (2011) Effect of biopolymer clusters on the fouling property of sludge from a membrane bioreactor (MBR) and its control by ozonation. *Process Biochem.* 46: 162–167.
- Tam N.F.Y., Wong Y.S., Leung G. (1992a) Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process. *Water Research* 26(9): 1229-1236.
- Tam N.F.Y., Wong Y.S., Leung G. (1992b) Significance of external carbon sources on simultaneous removal of nutrients from wastewater. *Water Science and Technology* 26(5-6):1047-1055.
- Tan T.W., Ng H.Y. (2007) Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors. *Water Research* 42 (4–5): 1122–1132.
- Tchobanoglous G., Burton F. L. (1991) *Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, New York.

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, fourth ed. McGraw-Hill, Boston.

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2004) *Metcalf & Eddy: Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill.

Thiem L.T., Alkhatib E.A. (1988) In situ adaptation of activated sludge by shock loading to enhance treatment of high ammonia content petrochemical wastewater. *Journal WPCF* 60(7): 1245-1252.

Tian Y., Chen L., Jiang T. (2011) Characterization and modeling of the soluble microbial products in membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 76: 316-324.

Trussell R.S., Merlo R.P., Hermanowicz S.W., Jenkins D. (2007) Influence of mixed liquor properties and aeration intensity on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor at high mixed liquor suspended solids concentrations. *Water Research* 41: 947 – 958.

Ueda T., Horan N. (2000) Fate of indigenous bacteriophage in a membrane bioreactor. *Water Research* 37(7): 2151-2159.

Urbain V., Mobarry B., de Silva V., Stahl D.A., Rittmann B.E., Manem J. (1998) Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. *Water Science and Technology* 37(4-5): 223-229.

Vadivelu V.M., Keller J., Yuan Z. (2007a) Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Science and Technology* 56: 89.

Vadivelu V.M., Keller J., Yuan Z. (2007b) Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. *Water Research* 41: 826.

Vadivelu V.M., Yuan Z., Fux C., Keller J. (2006) The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched *Nitrobacter* culture. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4442.

Van Aalst-van Leeuwen MA, Pot MA, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ. 1997. Kinetic modelling of poly(β -hydroxybutyrate) production and consumption by *Paracoccus pantotrophus* under dynamic substrate supply. *Biotechnology and Bioengineering* 55: 773–782.

Van Veldhuizen H.M., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1999) Modelling biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale activated sludge process. *Water Research* 33(16): 3459-3468.

Van Wambeke F. (1995) Numération et taille des bactéries planctoniques au moyen de l'analyse d'images couplée à l'épifluorescence. *Océanis* 21: 113–124.

Vanrolleghem P.A., Spanjers H. (1998) A hybrid respirometric method for more reliable assessment of activated sludge model parameter. *Water Science and Technology* 37(12): 237-246.

Vanrolleghem P.A., Spanjers H., Petersen B., Ginestet P., Takacs I. (1999) Estimating (combinations of) activated sludge model No. 1 parameters and components by respirometry. *Water Science and Technology* 39(1): 195-241.

- Vanrolleghem P.A., Verstraete W. (1993) Simultaneous biokinetic characterization of heterotrophic and nitrifying populations of activated-sludge with an online respirographic biosensor. *Water Science and Technology* 28 (11–12): 377–387.
- Verrchaht B., Maere T., Nopens I., Brepols C., Judd S. (2010) The cost of a large-scale hollow fibre MBR. *Water Research* 44: 5274–5283.
- Villain M. (2012) Bioréacteur à membranes pour le traitement d'eaux usées domestiques : influence des conditions environnementales et opératoires sur l'activité des biomasses et le transfert de matière. Thèse de doctorat, Université Aix Marseille.
- Wagner M., Ivleva N.P., Haisch C., Niessner R., Horn H. (2009) Combined use of confocal laser scanning microscopy (CLSM) and Raman microscopy (RM): investigations on EPS-matrix. *Water Research* 43: 63–67.
- Wagner J., Rosenwinkel K.H. (2000) Sludge production in membrane bioreactors under different conditions. *Water Science and Technology* 41(10-11): 251-258.
- Wahl M. (1989) Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. *Marine*.
- Wang Z., Chu J., Song Y., Cui Y., Zhang H., Zhao X., Li Z., Yao J. (2009). Influence of operating conditions on the efficiency of domestic wastewater treatment in membrane bioreactors. *Desalination* 245: 73–81.
- Wang X., Li X., Huang X. (2007) Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance. *Sep. Purif. Technol.* 52: 439–445.
- Wang Z., Mei X., Ma J., Grasmick A., Wu Z., (2013a) Potential foulants and fouling indicators in MBRs. *Separation Science and Technology*, 48 (1): 22-50.
- Wang X., Sun F., Li X. (2011) Investigation of the role of biopolymer clusters in MBR membrane fouling using flash freezing and environmental scanning electron microscopy. *Chemosphere* 85: 1154-1159.
- Wang Q., Wang Z., Zhu C., Mei X., Wu Z. (2013b) Assessment of SMP fouling by foulant–membrane interaction energy analysis. *Journal of Membrane Science* 446: 154–163.
- Wang J. L., Yang N. (2004) Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochemistry* 39 (10): 1223-1229.
- Wicaksana F., Fane A.G., V. Chen (2006) Fibre movement induced by bubbling using submerged hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science* 271: 186–195.
- Wild D., von Schulthess, Gujer W. (1995) Structured modeling of denitrification intermediates. *Water Science and Technology* 31 (2): 45-54.
- Wintgens T., Rosen J., Melin T., Brepols C., Drensla K., Engelhardt N. (2003) Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 216 (1-2): 55-65.

Wisjnuprpto (1981) Mise au point d'un procédé biologique compact de dépollution (Etude de l'élimination du carbone de l'azote et du phosphore). Thèse de doctorat en Chimie Industrielle. INSA de Toulouse. N°54.

Wisniewski C., Grasmick A., Cruz A.L. (2000) Critical particle size in membrane bioreactors – Case of a denitrifying suspension. *Journal of Membrane Science* 178(1-2): 141-150.

Wu J., Chen F., Huang X., Geng W., Wen X. (2006) Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Desalination* 197 (1–3): 124–136.

Xing W., Ngo H.H., Guo W.S. Listowski A., Cullum P. (2012) Optimization of an integrated sponge – granular activated carbon fluidized bed bioreactor as pretreatment to microfiltration in wastewater reuse. *Bioresource Technology* 113: 214–218.

Xue Y., Yang F., Liu S., Fu Z. (2009) The influence of controlling factors on the start-up and operation for partial nitrification in membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 100: 1055.

Yang Q., Chen J., Zhang F. (2006a) Membrane fouling control in a submerged membrane bioreactor with porous, flexible suspended carriers. *Desalination* 189: 292–302.

Yang W.B., Cicek N., Ilg J. (2006b) State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of Membrane Science* 270(1-2): 201-211.

Yang Y. (2014) Elimination de l'azote en bioréacteur à membranes sous faible rapport DCO/N : cinétique et modélisation. Université Montpellier 2, Montpellier, France.

Yang Y., Lesage G., Barret M., Bernet N., Grasmick A., Hamelin J., Heran M. (2014) New urban wastewater treatment with autotrophic membrane bioreactor at low chemical oxygen demand/N substrate ratio. *Water Science and Technology* 69(5): 960-965.

Yang S., Yang F., Fu Z., Lei R. (2009) Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. *Bioresource Technology* 100: 2369–2374.

Ye F., Ye Y., Li Y. (2011) Effect of C/N ratio on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of activated sludge flocs. *Journal of Hazardous Materials* 188: 37–43.

Yigit N.O., Harman I., Civelekoglu G., Koseoglu H., Cicek N., Kitis M. (2008) Membrane fouling in a pilot-scale submerged membrane bioreactor operated under various conditions. *Desalination* 231: 124–132.

Yoon S.H., Kim H.S., Yeom I.T. (2004) The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment. *Water Research* 38(1): 37-46.

Yu W., Graham N.J.D. (2015) Performance of an integrated granular media – Ultrafiltration membrane process for drinking water treatment. *Journal of Membrane Science* 492: 164–172.

Yu T. (2008) Behaviour of bacterial extracellular polymeric substances from activated sludge: a review. *Int. J. Environ. Pollut.* 32: 78–89.

- Yu H., Qu F., Sun L., Liang H., Han Z., Chang H., Shao S., Li G. (2015) Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): Characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis. *Chemosphere* 121: 101–109.
- Zaviska F., Drogui P., Grasmick A., Azais A., Heran M. (2013) Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds. *Journal of Membrane Science* 429: 121-129.
- Zeman L.J., Zydney A.L. (1996) *Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications*, M. Dekker, New York.
- Zhang J., Chua H.C., Zhou J., Fane A.G. (2006) Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 284: 54–66.
- Zhou Z., Meng F., Chae S.R., Huang G., Fu W., Jia X., Li S., Chen G.H. (2012) Microbial transformation of biomacromolecules in a membrane bioreactor: implications for membrane fouling investigation, *PLoS One* 7(8) e42270.
- Zhu P.T., Long G.Y., Ni J.R., Tong M.P. (2009) Deposition kinetics of extracellular polymeric substances (EPS) on silica in monovalent and divalent salts. *Environ. Sci. Technol.* 43: 5699–5704.
- Zhu G., Peng Y., Li B., Guo J., Yang Q., Wang S. (2008) Biological removal of nitrogen from wastewater. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 192: 159-195.
- Zuthi M.F.R., Ngo H.H., Guo W.S. (2012) Modelling bioprocesses and membrane fouling in membrane bioreactor (MBR): A review towards finding an integrated model framework. *Bioresource Technology* 122: 119–129.
- Zuthi M.F.R., Ngo H.H., Guo W., Nghiem L.D., Hai F.I., Xia S., Zhang Z., Li J. (2015) Biomass viability: an experimental study and the development of an empirical mathematical model for submerged membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 190: 352–358.

Annexes

Annexe 1 : Exemples de courbes d'étalonnage pour l'analyse des polysaccharides et des protéines

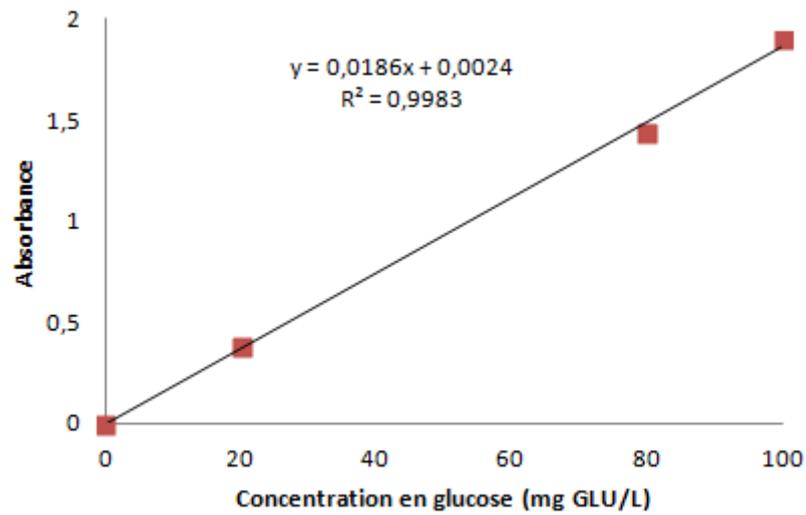


Figure A.1 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration des polysaccharides.

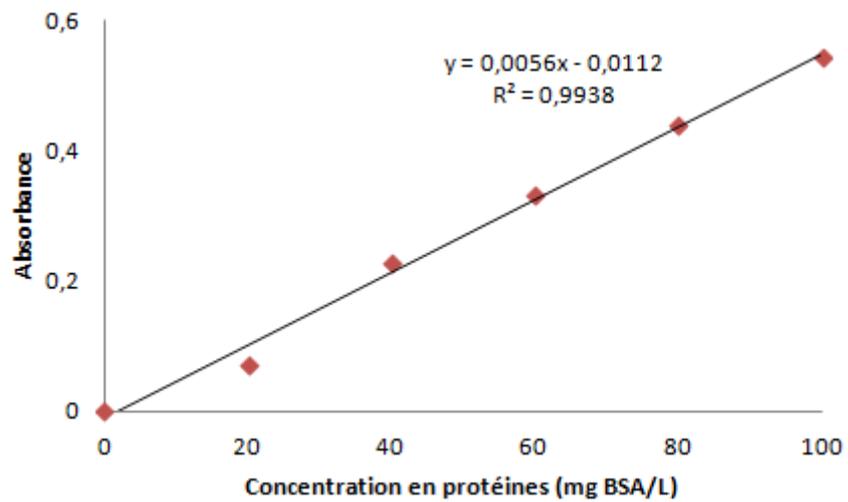


Figure A.2 : Droite d'étalonnage pour la mesure de la concentration des protéines.

Annexe 2 : Exemple de calcul des besoins respirométriques spécifiques

La mesure des OUR spécifiques se fait en suivant l'évolution de la concentration en oxygène dissous lors d'injection ponctuelle de substrat à un volume de la suspension biologique issue du milieu réactionnel et mise sous régime de respiration endogène. Les quantités de substrat injectées sont fixées de telle sorte qu'on puisse retrouver les conditions endogènes rapidement pour pouvoir calculer les vitesses de dégradation et la quantité d'oxygène consommée associée. Deux exemples de calcul (J134) pour l'ajout d'un substrat organique et de chlorure d'ammonium sont présentés ci-dessous.

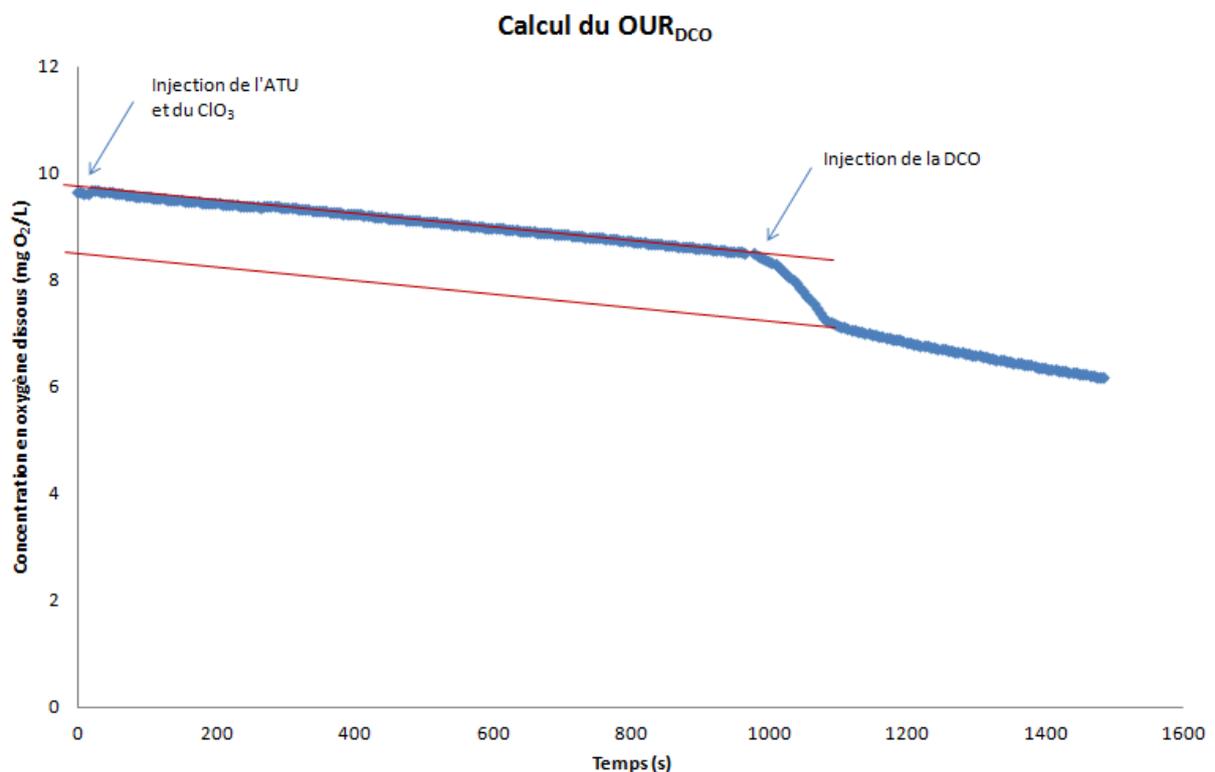


Figure A.3 : Effet d'une impulsion de DCO (éthanol) sur la respiration bactérienne.

La vitesse de disparition du substrat organique est calculée, elle est égale à 0,0192 mg O₂/L/h. Le ratio O_2 consommé/DCO_{éliminée} vaut 0,41 mg O₂/mg DCO. Pour l'injection d'ions ammonium, la vitesse de dégradation du substrat est estimée à 0,0126 mg O₂/L/h et le ratio O_2 consommé/N-NH₄⁺ éliminée est évalué à 3,67 mg O₂/mg N-NH₄⁺.

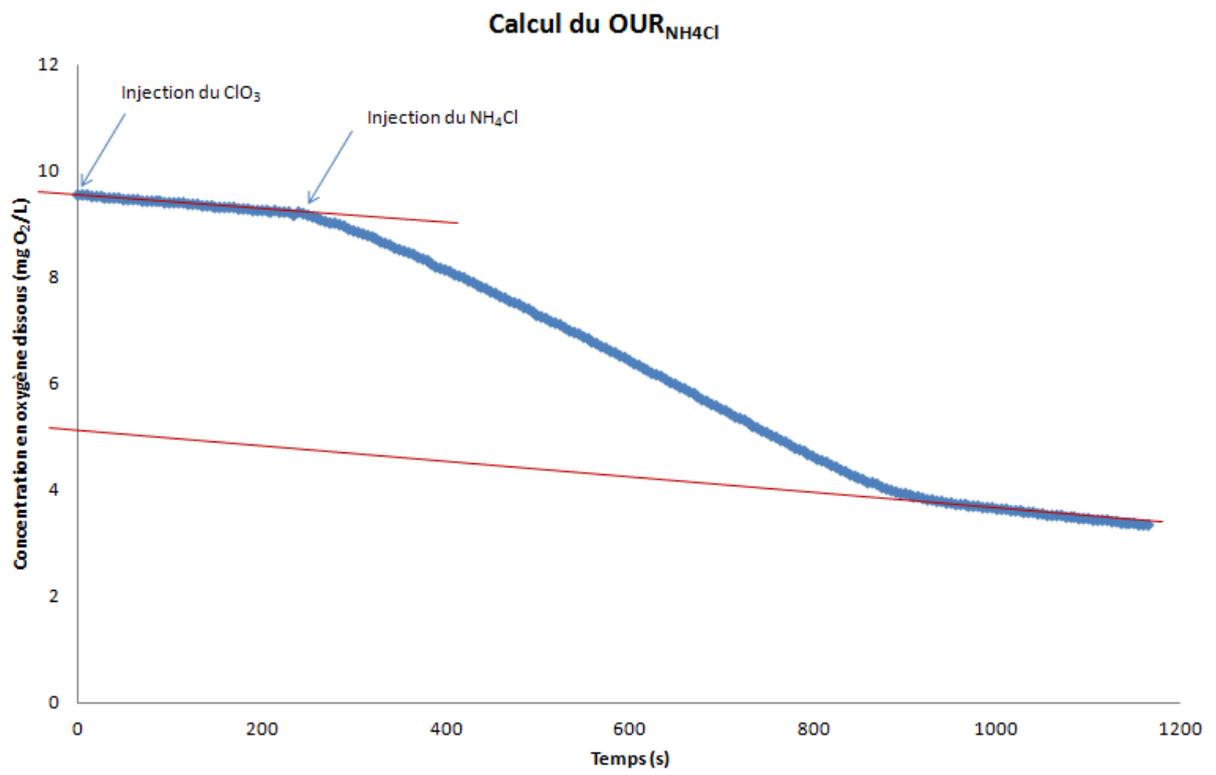


Figure A.4 : Effet d'une impulsion de chlorure d'ammonium sur la respiration bactérienne.

Annexe 3 : Equations bilans pour l'opération en nitrification seule

Hypothèses :

- Volume réactionnel V parfaitement agité
- Pas de limitation par l'oxygène dissous
- Pas de limitation de la croissance de la biomasse par l'alcalinité

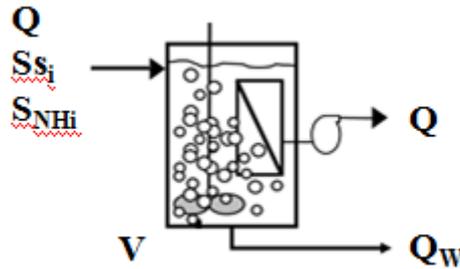


Figure A.5 : Schéma simplifié d'un BRM aéré ouvert et les flux de matière associés.

Bilan sur la biomasse hétérotrophe :

$$V \frac{dX_H}{dt} = r_{X_H} V - Q_W X_H$$

$$\frac{dX_H}{dt} = \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} + \mu_{H,S} \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \quad (A.1)$$

$$-b_{H,O_2} X_H - \frac{X_H}{TRS}$$

Bilan sur les produits de stockage :

$$V \frac{dX_{STO}}{dt} = r_{X_{STO}} V - Q_W X_{STO}$$

$$\frac{dX_{STO}}{dt} = Y_{STO,O_2} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H - b_{STO,O_2} X_{STO} - \frac{X_{STO}}{TRS} \quad (A.2)$$

$$- \frac{\mu_{H,STO}}{Y_{H,STO,O_2}} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H$$

Bilan sur le substrat organique soluble :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dS_S}{dt} &= r_{S_S} V + Q(S_{S_i} - S_S) \\
 \frac{dS_S}{dt} &= -k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H - \frac{\mu_{H,S}}{Y_{H,S,O_2}} \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \\
 &+ (1 - f_{SI}) \left(k_{h,UAP} \frac{S_{UAP}}{K_{UAP} + S_{UAP}} + k_{h,BAP} \frac{S_{BAP}}{K_{BAP} + S_{BAP}} \right) X_H + \frac{(S_{S_i} - S_S)}{TRH}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Bilan sur les UAP :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dS_{UAP}}{dt} &= r_{S_{UAP}} V - (f_m Q_W + (1 - f_m) Q) S_{UAP} \\
 \frac{dS_{UAP}}{dt} &= \gamma_{UAP,A} \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} X_A - k_{h,UAP} \frac{S_{UAP}}{K_{UAP} + S_{UAP}} X_H - \left(\frac{(1 - f_m)}{TRH} + \frac{f_m}{TRS} \right) S_{UAP} \\
 &+ \gamma_{UAP,H} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} + \mu_{H,S} \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Bilan sur les BAP :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dS_{BAP}}{dt} &= r_{S_{BAP}} V - (f_m Q_W + (1 - f_m) Q) S_{BAP} \\
 \frac{dS_S}{dt} &= f_{BAP} (b_{H,O_2} X_H + b_{A,O_2} X_A + b_{STO,O_2} X_{STO}) - k_{h,BAP} \frac{S_{BAP}}{K_{BAP} + S_{BAP}} X_H \\
 &- \left(\frac{f_m}{TRS} + \frac{(1 - f_m)}{TRH} \right) S_{BAP}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Bilan sur la biomasse autotrophe :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dX_A}{dt} &= r_{X_A} V - Q_W X_A \\
 \frac{dX_A}{dt} &= \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} X_A - b_{A,O_2} X_A - \frac{X_A}{TRS}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

Bilan sur les composés inertes particuliers :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dX_I}{dt} &= r_{X_I} V - Q_W X_I \\
 \frac{dX_I}{dt} &= f_{XI} (b_{H,O_2} X_H + b_{A,O_2} X_A) - \frac{X_I}{TRS}
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Bilan sur l'azote ammoniacal :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dS_{NH_4}}{dt} &= r_{S_{NH_4}} V - Q(S_{NH_{4,i}} - S_{NH_4}) \\
 \frac{dS_{NH_4}}{dt} &= -i_{N,BM} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} \frac{K_S}{K_S + S_S} + \mu_{H,S} \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,H} + S_{NH_4}} X_H \\
 &+ (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) (b_{H,O_2} X_H + b_{A,O_2} X_A) + i_{N,SS} k_{STO} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \\
 &- \left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A} \right) \mu_A \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} X_A + \frac{(S_{NH_{4,i}} - S_{NH_4})}{TRH}
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Bilan sur les ions NOx (nitrates et nitrites) :

$$\begin{aligned}
 V \frac{dS_{NOx}}{dt} &= r_{S_{NOx}} V - QS_{NOx} \\
 \frac{dS_{NOx}}{dt} &= \frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,A} + S_{NH_4}} X_A - \frac{S_{NOx}}{TRH}
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Annexe 4 : Equations bilans pour l'opération en nitrification-dénitrification

Hypothèses :

- Volumes réactionnels V_1 et V_2 parfaitement agités
- Le réacteur 1 est en conditions d'anoxie parfaites (pas d'inhibition par l'oxygène)
- Le réacteur 2 est aéré et aucune limitation des processus par l'oxygène dissous
- L'alcalinité ne limite pas la croissance de la biomasse

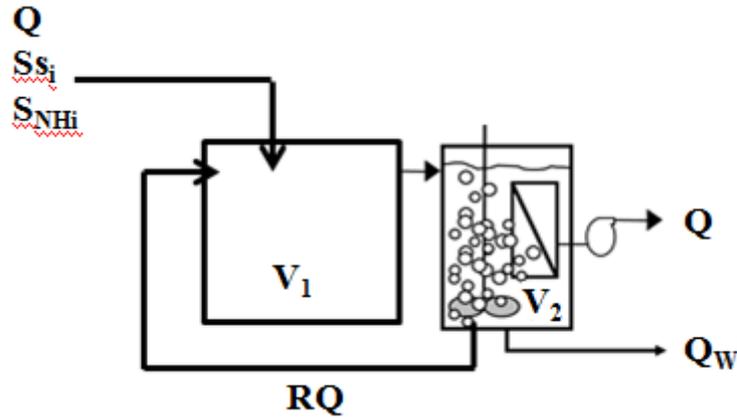


Figure A.6 : Schéma simplifié d'un BRM à deux compartiments (anoxie et aéré) et les flux de matière associés.

Pour le bassin anoxie, noté bassin (1) :

Bilan sur la biomasse hétérotrophe :

$$\begin{aligned}
 V_1 \frac{dX_{H_1}}{dt} &= RQX_{H_2} - (R+1)QX_{H_1} + r_{X_{H_1}} V_1 \\
 \frac{dX_{H_1}}{dt} &= \frac{RX_{H_2} - (R+1)X_{H_1}}{TRH_1} - b_{H,NOx} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
 &+ \eta_{NOx} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_1} / X_{H_1}}{K_{STO} + X_{STO_1} / X_{H_1}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_1}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \right) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1}
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Bilan sur les produits de stockage :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dX_{STO_1}}{dt} &= RQX_{STO_2} - (R+1)QX_{STO_1} + r_{X_{STO_1}} V_1 \\
\frac{dX_{STO_1}}{dt} &= \frac{RX_{STO_2} - (R+1)X_{STO_1}}{TRH_1} - b_{STO,NOx} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{STO_1} \\
&+ \eta_{NOx} \left(Y_{STO,NOx} k_{STO} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} - \frac{\mu_{H,STO}}{Y_{H,STO,NOx}} \frac{X_{STO_1}/X_{H_1}}{K_{STO} + X_{STO_1}/X_{H_1}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_1}} \right) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Bilan sur les composés inertes particuliers :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dX_{I_1}}{dt} &= RQX_{I_2} - (R+1)QX_{I_1} + r_{X_{I_1}} V_1 \\
\frac{dX_{I_1}}{dt} &= \frac{RX_{I_2} - (R+1)X_{I_1}}{TRH_1} + f_{XI} (b_{H,NOx} X_{H_1} + b_{A,NOx} X_{A_1}) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}}
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Bilan sur les UAP :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dS_{UAP_1}}{dt} &= RQS_{UAP_2} - (R+1)QS_{UAP_1} + r_{S_{UAP_1}} V_1 \\
\frac{dS_{UAP_1}}{dt} &= \frac{RS_{UAP_2} - (R+1)S_{UAP_1}}{TRH_1} - k_{h,UAP} \frac{S_{UAP_1}}{K_{UAP} + S_{UAP_1}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
&+ \eta_{NOx} \gamma_{UAP,H} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_1}/X_{H_1}}{K_{STO} + X_{STO_1}/X_{H_1}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_1}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \right) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1}
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Bilan sur les BAP :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dS_{BAP_1}}{dt} &= RQS_{BAP_2} - (R+1)QS_{BAP_1} + r_{S_{BAP_1}} V_1 \\
\frac{dS_{BAP_1}}{dt} &= \frac{RS_{BAP_2} - (R+1)S_{BAP_1}}{TRH_1} - k_{h,BAP} \frac{S_{BAP_1}}{K_{BAP} + S_{BAP_1}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
&+ f_{BAP} (b_{H,NOx} X_{H_1} + b_{A,NOx} X_{A_1} + b_{STO,NOx} X_{STO_1}) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Bilan sur le substrat organique soluble :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dS_{S_1}}{dt} &= QS_{S_1} + RQS_{S_2} - (R+1)QS_{S_1} + r_{S_{S_1}} V_1 \\
\frac{dS_{S_1}}{dt} &= \frac{S_{S_1} + RS_{S_2} - (R+1)S_{S_1}}{TRH_1} - \eta_{NOx} \left(k_{STO} + \frac{\mu_{H,S}}{Y_{H,S,NOx}} \right) \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
&+ (1 - f_{SI}) \left(k_{h,UAP} \frac{S_{UAP_1}}{K_{UAP} + S_{UAP_1}} + k_{h,BAP} \frac{S_{BAP_1}}{K_{BAP} + S_{BAP_1}} \right) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Bilan sur la biomasse autotrophe :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dX_{A_1}}{dt} &= RQX_{A_2} - (R+1)QX_{A_1} + r_{X_{A_1}} V_1 \\
\frac{dX_{A_1}}{dt} &= \frac{RX_{A_2} - (R+1)X_{A_1}}{TRH_1} - b_{A,NOx} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{A_1}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

Bilan sur l'azote ammoniacal :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dS_{NH_{4,1}}}{dt} &= QS_{NH_{4,i}} + RQS_{NH_{4,2}} - (R+1)QS_{NH_{4,1}} + r_{S_{NH_{4,1}}} V_1 \\
\frac{dS_{NH_{4,1}}}{dt} &= \frac{S_{NH_{4,i}} + RS_{NH_{4,2}} - (R+1)S_{NH_{4,1}}}{TRH_1} + i_{N,SS} \eta_{NOx} k_{STO} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
&- i_{N,BM} \eta_{NOx} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_1} / X_{H_1}}{K_{STO} + X_{STO_1} / X_{H_1}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_1}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \right) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} X_{H_1} \\
&+ (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} (b_{H,NOx} X_{H_1} + b_{A,NOx} X_{A_1})
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Bilan sur les ions NOx :

$$\begin{aligned}
V_1 \frac{dS_{NOx_1}}{dt} &= RQS_{NOx_2} - (R+1)QS_{NOx_1} + r_{S_{NOx_1}} V_1 \\
\frac{dS_{NOx_1}}{dt} &= \frac{RS_{NOx_2} - (R+1)S_{NOx_1}}{TRH_1} - \eta_{NOx} \frac{1 - Y_{STO,NOx}}{2,86} k_{STO} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} X_{H_1} \\
&\quad - \eta_{NOx} \mu_{H,STO} \frac{1 - Y_{H,STO,NOx}}{2,86 \times Y_{H,STO,NOx}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} \frac{X_{STO_1}/X_{H_1}}{K_{STO} + X_{STO_1}/X_{H_1}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_1}} \frac{S_{NH_{4,1}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,1}}} X_{H_1} \\
&\quad - \eta_{NOx} \mu_{H,S} \frac{1 - Y_{H,S,NOx}}{2,86 \times Y_{H,S,NOx}} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} \frac{S_{S_1}}{K_S + S_{S_1}} \frac{S_{NH_{4,1}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,1}}} X_{H_1} \\
&\quad - \frac{1}{2,86} \frac{S_{NOx_1}}{K_{NOx} + S_{NOx_1}} \left((1 - f_X) (b_{H,NOx} X_{H_1} + b_{A,NOx} X_{A_1}) + b_{STO,NOx} X_{STO_1} \right)
\end{aligned} \tag{A.18}$$

Pour le bassin aéré, noté bassin (2) :

Bilan sur la biomasse hétérotrophe :

$$\begin{aligned}
V_2 \frac{dX_{H_2}}{dt} &= (R+1)QX_{H_1} - RQX_{H_2} - Q_W X_{H_2} + r_{X_{H_2}} V_2 \\
\frac{dX_{H_2}}{dt} &= \frac{(R+1)X_{H_1} - RX_{H_2}}{TRH_2} - \frac{X_{H_2}}{TRS} - b_{H,O_2} X_{H_2} \\
&\quad + \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_2}/X_{H_2}}{K_{STO} + X_{STO_2}/X_{H_2}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_2}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} \right) \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,2}}} X_{H_2}
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Bilan sur les produits de stockage :

$$\begin{aligned}
V_2 \frac{dX_{STO_2}}{dt} &= (R+1)QX_{STO_1} - RQX_{STO_2} - Q_W X_{H_2} + r_{X_{STO_2}} V_2 \\
\frac{dX_{STO_2}}{dt} &= \frac{(R+1)X_{STO_1} - RX_{STO_2}}{TRH_2} - \frac{X_{STO_2}}{TRS} - b_{STO,O_2} X_{STO_2} \\
&\quad + \left(Y_{STO,O_2} k_{STO} \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} - \frac{\mu_{H,STO}}{Y_{H,STO,O_2}} \frac{X_{STO_2}/X_{H_2}}{K_{STO} + X_{STO_2}/X_{H_2}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_2}} \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,2}}} \right) X_{STO_2}
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Bilan sur les composés particuliers inertes :

$$V_2 \frac{dX_{I_2}}{dt} = (R+1)QX_{I_1} - RQX_{I_2} - Q_W X_{I_2} + r_{X_{I_2}} V_2$$

$$\frac{dX_{I_2}}{dt} = \frac{(R+1)X_{I_1} - RX_{I_2}}{TRH_2} - \frac{X_{I_2}}{TRS} + f_{XI} (b_{H,O_2} X_{H_2} + b_{A,O_2} X_{A_2})$$
(A.21)

Bilan sur les UAP :

$$V_2 \frac{dS_{UAP_2}}{dt} = (R+1)QS_{UAP_1} - RQS_{UAP_2} - (1-f_m)QS_{UAP_2} - f_m Q_W S_{UAP_2} + r_{S_{UAP_2}} V_2$$

$$\frac{dS_{UAP_2}}{dt} = \frac{(R+1)S_{UAP_1} - RS_{UAP_2} - (1-f_m)S_{UAP_2}}{TRH_2} - f_m \frac{S_{UAP_2}}{TRS}$$

$$+ \gamma_{UAP,H} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_2} / X_{H_2}}{K_{STO} + X_{STO_2} / X_{H_2}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_2}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} \right) \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,2}}} X_{H_2}$$

$$+ \gamma_{UAP,A} \mu_A \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,A}} + S_{NH_{4,2}}} X_{A_2} - k_{h,UAP} \frac{S_{UAP_2}}{K_{UAP} + S_{UAP_2}} X_{H_2}$$
(A.22)

Bilan sur les BAP :

$$V_2 \frac{dS_{BAP_2}}{dt} = (R+1)QS_{BAP_1} - RQS_{BAP_2} - (1-f_m)QS_{BAP_2} - f_m Q_W S_{BAP_2} + r_{S_{BAP_2}} V_2$$

$$\frac{dS_{BAP_2}}{dt} = \frac{(R+1)S_{BAP_1} - RS_{BAP_2} - (1-f_m)S_{BAP_2}}{TRH_2} - f_m \frac{S_{BAP_2}}{TRS}$$

$$+ f_{BAP} (b_{H,O_2} X_{H_2} + b_{A,O_2} X_{A_2} + b_{STO,O_2} X_{STO_2}) - k_{h,BAP} \frac{S_{BAP_2}}{K_{BAP} + S_{BAP_2}} X_{H_2}$$
(A.23)

Bilan sur le substrat organique soluble :

$$V_2 \frac{dS_{S_2}}{dt} = (R+1)QS_{S_1} - (R+1)QS_{S_2} + r_{S_{S_2}} V_2$$

$$\frac{dS_{S_2}}{dt} = \frac{(R+1)(S_{S_1} - S_{S_2})}{TRH_2} - \left(k_{STO} + \frac{\mu_{H,S}}{Y_{H,S,O_2}} \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,2}}} \right) \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} X_{H_2}$$

$$+ (1-f_{SI}) \left(k_{h,UAP} \frac{S_{UAP_2}}{K_{UAP} + S_{UAP_2}} + k_{h,BAP} \frac{S_{BAP_2}}{K_{BAP} + S_{BAP_2}} \right) X_{H_2}$$
(A.24)

Bilan sur la biomasse autotrophe :

$$\begin{aligned}
 V_2 \frac{dX_{A_2}}{dt} &= (R+1)QX_{A_1} - RQX_{A_2} - Q_W X_{A_2} + r_{X_{A_2}} V_2 \\
 \frac{dX_{A_2}}{dt} &= \frac{(R+1)X_{A_1} - RX_{A_2}}{TRH_2} - \frac{X_{A_2}}{TRS} + \mu_A \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,A}} + S_{NH_{4,2}}} X_{A_2} - b_{A,O_2} X_{A_2}
 \end{aligned} \tag{A.25}$$

Bilan sur l'azote ammoniacal :

$$\begin{aligned}
 V_2 \frac{dS_{NH_{4,2}}}{dt} &= (R+1)QS_{NH_{4,2}} - (R+1)QS_{NH_{4,1}} + r_{S_{NH_{4,2}}} V_2 \\
 \frac{dS_{NH_{4,2}}}{dt} &= \frac{(R+1)(S_{NH_{4,1}} - S_{NH_{4,2}})}{TRH_2} - \left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A} \right) \mu_A \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,A}} + S_{NH_{4,2}}} X_{A_2} \\
 &\quad - i_{N,BM} \left(\mu_{H,STO} \frac{X_{STO_2} / X_{H_2}}{K_{STO} + X_{STO_2} / X_{H_2}} \frac{K_S}{K_S + S_{S_2}} + \mu_{H,S} \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} \right) \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,H}} + S_{NH_{4,2}}} X_{H_2} \\
 &\quad + i_{N,SS} k_{STO} \frac{S_{S_2}}{K_S + S_{S_2}} X_{H_2} + (i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) (b_{H,O_2} X_{H_2} + b_{A,O_2} X_{A_2})
 \end{aligned} \tag{A.26}$$

Bilan sur les ions NOx :

$$\begin{aligned}
 V_2 \frac{dS_{NOx_2}}{dt} &= (R+1)QS_{NOx_2} - (R+1)QS_{NOx_1} + r_{S_{NOx_2}} V_2 \\
 \frac{dS_{NOx_2}}{dt} &= \frac{(R+1)(S_{NOx_2} - S_{NOx_1})}{TRH_2} + \frac{\mu_A}{Y_A} \frac{S_{NH_{4,2}}}{K_{NH_{4,A}} + S_{NH_{4,2}}} X_{A_2}
 \end{aligned} \tag{A.27}$$

Annexe 5 : Comparaison des résultats simulés par le modèle ASM3s-SMP aux points expérimentaux pendant l'expérience en régime transitoire.

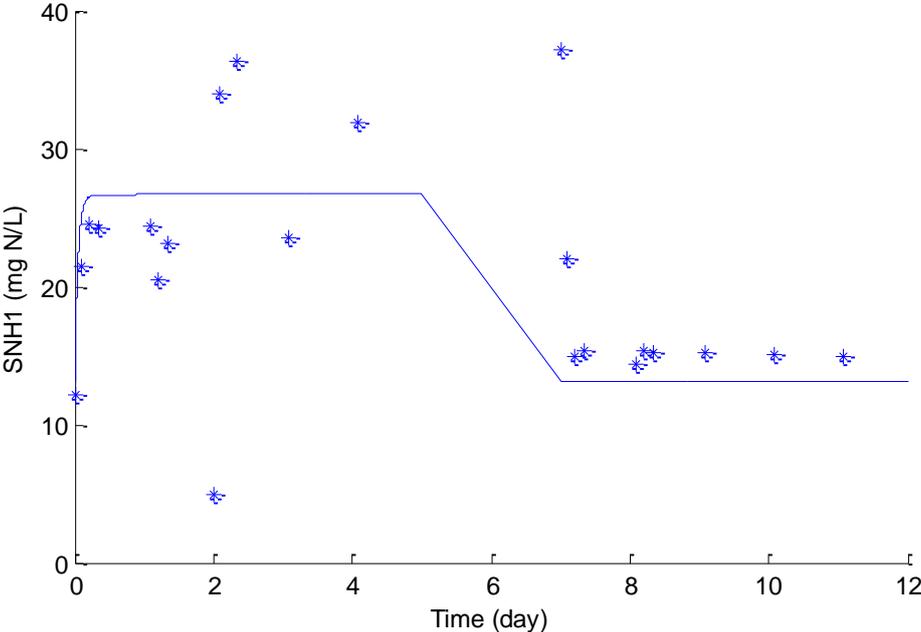


Figure A.7 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en ammonium dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.

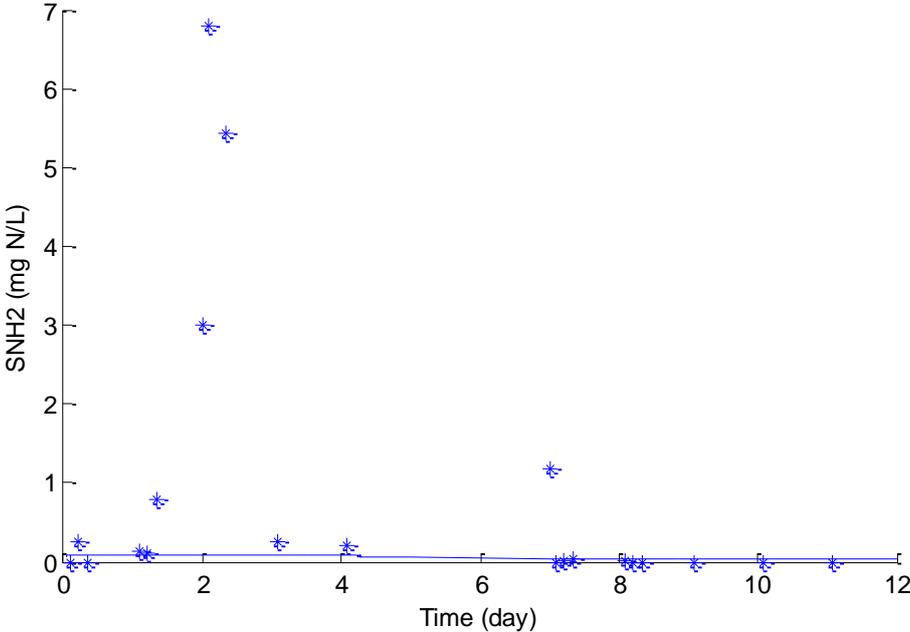


Figure A.8 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en ammonium dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.

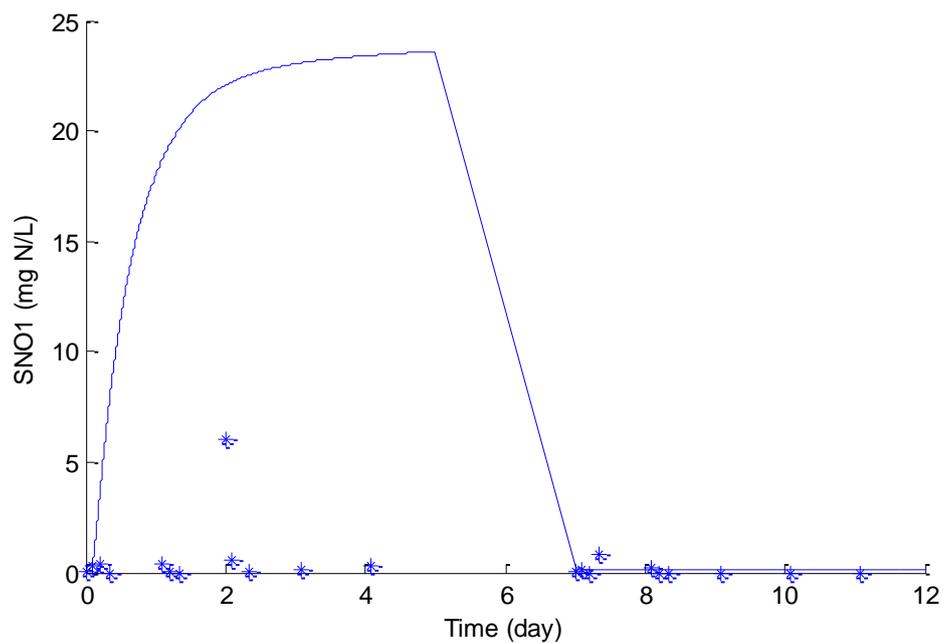


Figure A.9 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en ions NOx dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.

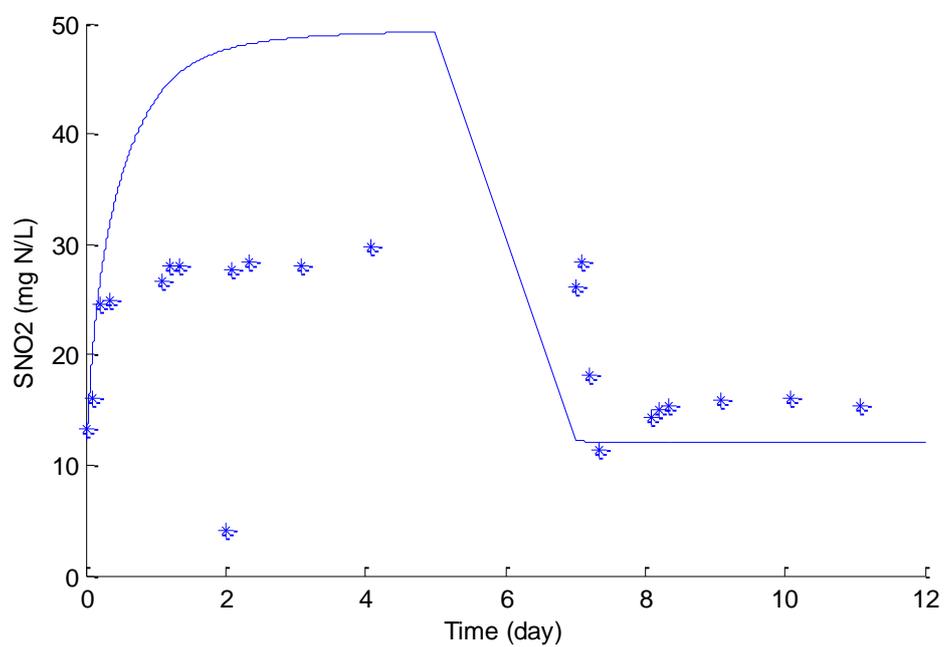


Figure A.10 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en ions NOx dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.

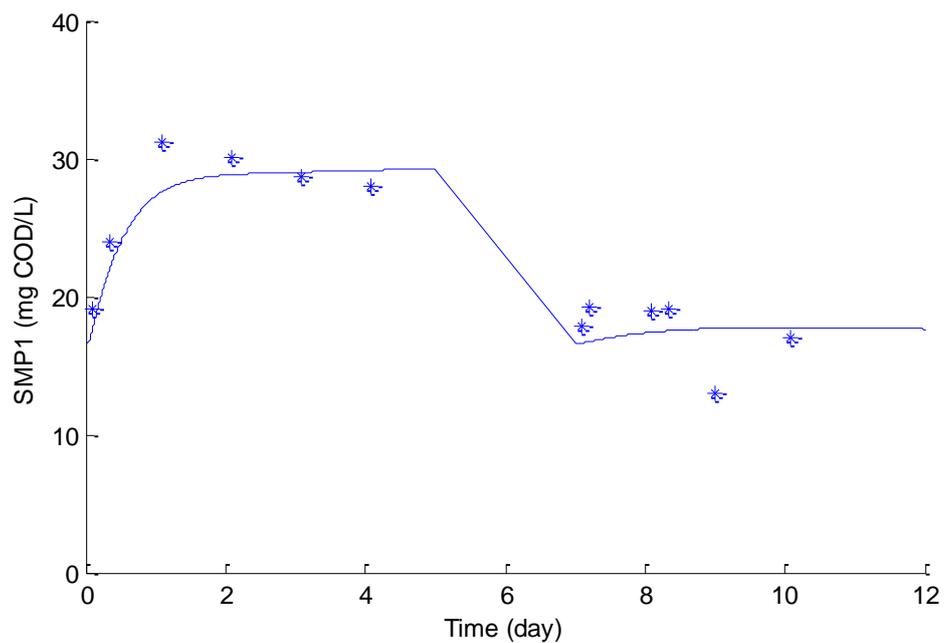


Figure A.11 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en PMS dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.

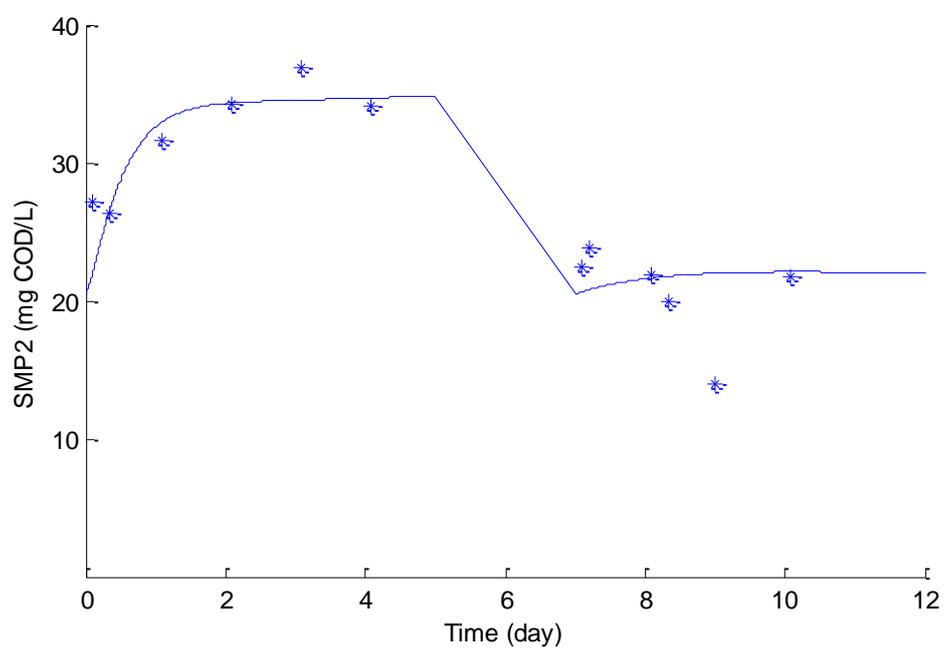


Figure A.12 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en PMS dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.

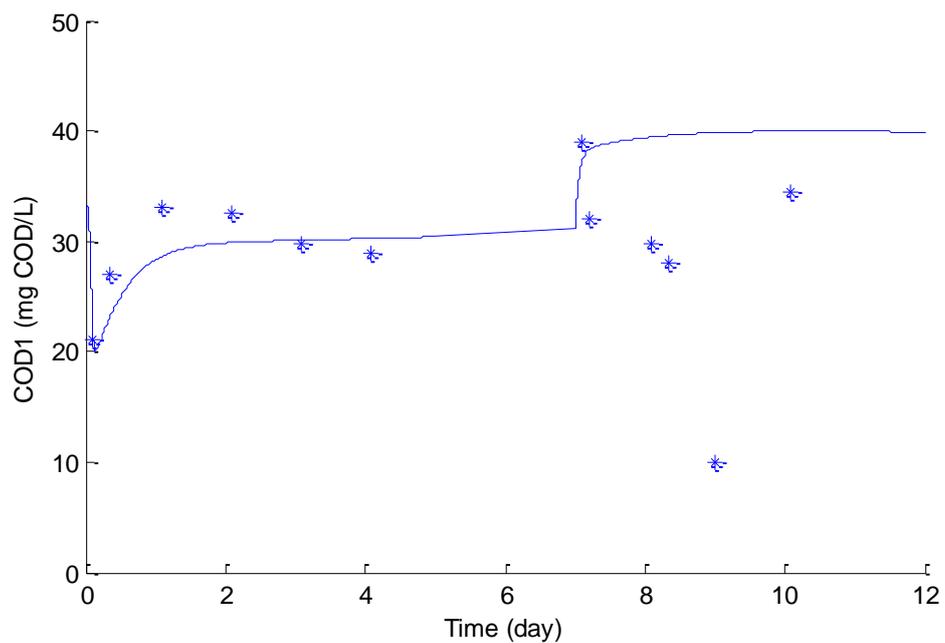


Figure A.13 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en DCO dans la cuve anoxie lors de la campagne transitoire.

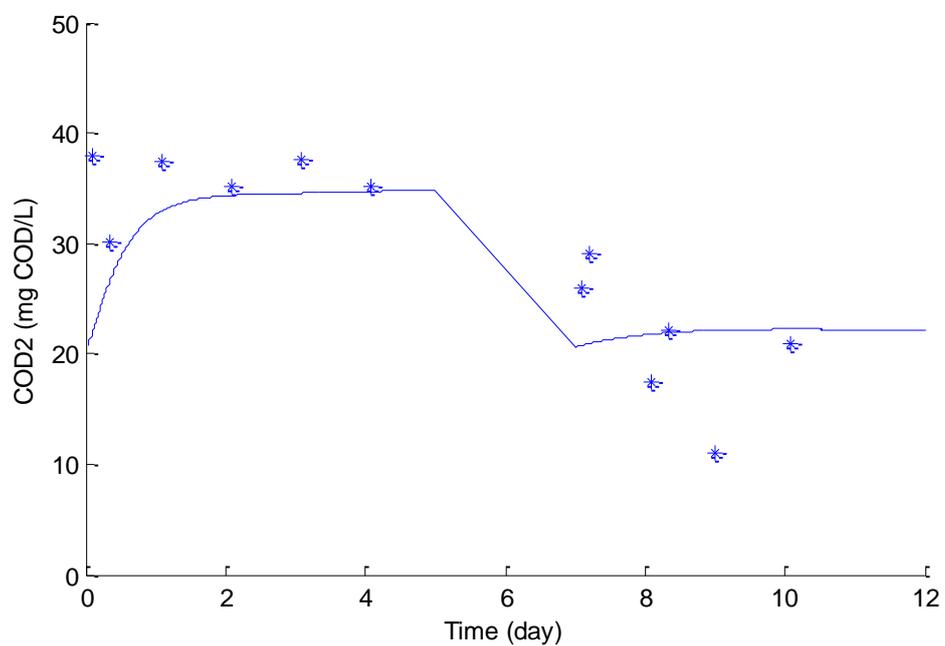


Figure A.14 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution de la concentration en DCO dans la cuve aérée lors de la campagne transitoire.

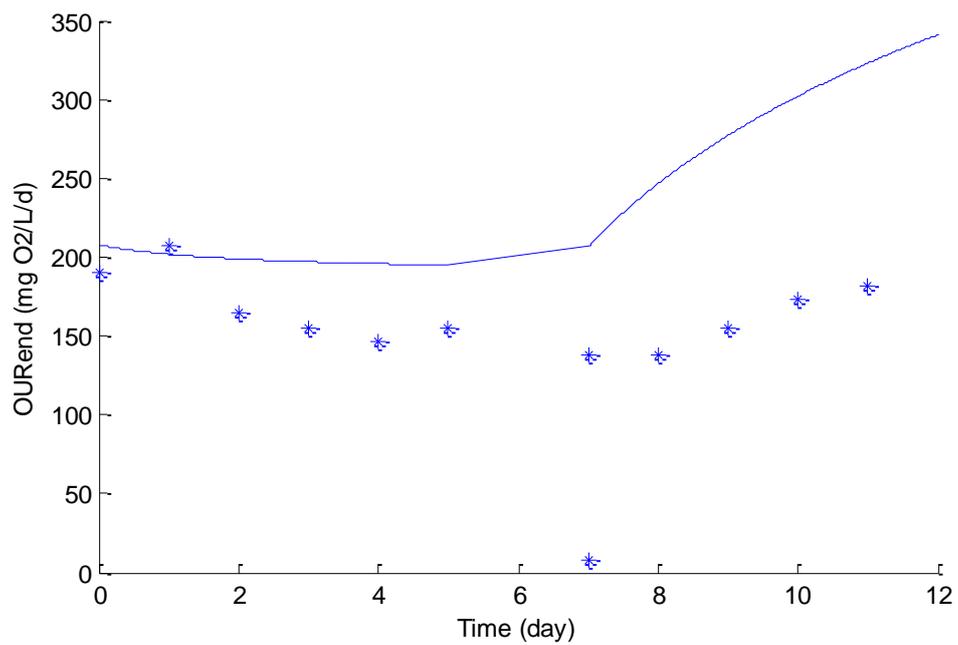


Figure A.15 : Comparaison des résultats du modèle et de l'expérience pour l'évolution des besoins respirométriques endogènes (OUR_{end}) lors de la campagne transitoire.

Annexe 6 : Estimation des concentrations $X_{BH)XBA}$ et $X_{BA)XBH}$

On se propose de calculer les quantités $X_{BH)XBA}$ de bactéries hétérotrophes X_{BH} se développant sur le substrat organique particulaire X_S produits par la mort des bactéries autotrophes X_{BA} et les quantités de bactéries autotrophes $X_{BA)XBH}$ qui a pour origine le substrat organique particulaire X_{ND} libéré par les hétérotrophes X_{BH} .

- Calcul de $X_{BH)XBA}$:

Pour pouvoir isoler les espèces hétérotrophes générées par le X_S de celles croissant sur le substrat organique présent à l'entrée, on considère un système aéré de volume V alimenté par un débit Q d'eau usée constituée uniquement par des composés azotés. En régime stabilisé, le bilan matière sur le substrat azoté pour une activité autotrophe seule s'écrit :

$$QS_{NH_i} + (i_{XB} - f_p i_{XP}) b_A X_{BA} V = \mu_{Am} \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) X_{BA} V \quad (A.28)$$

Le terme QS_{NH_i} représente le flux de substrat azoté entrant. $(i_{XB} - f_p i_{XP}) b_A X_{BA} V$ est le terme décrivant le flux d'azote créé lors de la lyse de la biomasse autotrophe diminué de la fraction d'azote présente dans les produits de lyse inertes (X_p). L'autre terme de l'égalité signifie que la totalité du substrat azoté est consommée durant la croissance des bactéries autotrophes. En exprimant les vitesses réactionnelles par unité de volume du réacteur, l'équation A.29 est obtenue :

$$\frac{S_{NH_i}}{TRH} + (i_{XB} - f_p i_{XP}) b_A X_{BA} = \mu_{Am} \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) X_{BA} \quad (A.29)$$

Or, un bilan sur la biomasse autotrophe s'écrit :

$$\mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} V - b_A X_{BA} V = Q_W X_{BA} \quad (A.30)$$

Le 1^{er} terme représente la croissance des espèces autotrophes aux dépens de l'azote ammoniacal. Le terme $b_A X_{BA}$ décrit la diminution de la biomasse autotrophe par lyse bactérienne.

La quantité de biomasse autotrophe dans le milieu se stabilise à partir du moment où sa vitesse de croissance compense la vitesse du décès et d'extraction, ce qui donne :

$$\mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} = b_A + \frac{1}{TRS} \quad (A.31)$$

L'équation A.29 devient alors :

$$\frac{S_{NH_i}}{TRH} + (i_{XB} - f_p i_{XP}) b_A X_{BA} = \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(b_A + \frac{1}{TRS} \right) X_{BA} \quad (A.32)$$

Cela permet de trouver l'expression de la concentration de la biomasse autotrophe en régime permanent :

$$X_{BA} = \frac{S_{NH_i}/TRH}{\left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A} \right) \left(b_A + \frac{1}{TRS} \right) - (i_{XB} - f_p i_{XP}) b_A} \quad (A.33)$$

$$\text{Ou encore } X_{BA} = \frac{C_F Y_A S_{NH_i}}{(1 + Y_A i_{XB})(1 + b_A TRS) - Y_A \times TRS \times b_A (i_{XB} - f_p i_{XP})} \quad (A.34)$$

Par un bilan sur les hétérotrophes qui croissent uniquement sur le substrat organique particulaire libéré par la mort des autotrophes, on obtient :

$$Y_H (1 - f_p) b_A X_{BA} = b_H X_{BH} + \frac{X_{BH}}{TRS} \quad (A.35)$$

Ceci permet d'exprimer la concentration des espèces hétérotrophes produites à partir du substrat de décès cellulaire :

$$X_{BH)X_{BA}} = \frac{Y_H (1 - f_p) b_A TRS}{1 + b_H TRS} X_{BA} \quad (A.36)$$

- Calcul de $X_{BA)X_{BH}}$:

La même démarche que celle utilisée pour le calcul de la quantité $X_{BH)X_{BA}}$ est adoptée. Un système aéré de volume V et alimenté par un débit Q d'eau à traiter est considéré. L'eau en entrée n'est composée que de pollution organique. En régime permanent établi, le bilan matière sur le substrat organique pour une activité hétérotrophe seule s'écrit :

$$\frac{S_{S_i}}{TRH} + (1 - f_p) b_H X_{BH} = \frac{1}{Y_H} \mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_{BH} \quad (A.37)$$

La stabilisation de la concentration des hétérotrophes en régime permanent se traduit par :

$$\mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} = b_H + \frac{1}{TRS} \quad (A.38)$$

La combinaison des équations A.37 et A.38 permettent de trouver l'expression de la concentration des bactéries hétérotrophes :

$$X_{BH} = \frac{C_F Y_H S_{S_i}}{1 + b_H TRS (1 - Y_H (1 - f_p))} \quad (A.39)$$

Ensuite, on fait un bilan sur les espèces autotrophes qui croissent sur l'azote organique particulaire libéré (X_{ND}) lors du décès des populations hétérotrophes :

$$Y_A i_{XP} (1 - f_P) b_H X_{BH} = b_A X_{BA} + \frac{X_{BA}}{TRS} \quad (A.40)$$

La quantité $i_{XP}(1-f_P)b_H X_{BH}$ désigne la fraction d'azote organique biodégradable libérée au cours de la lyse bactérienne. Par la suite l'expression de $X_{BA)X_{BH}}$ est obtenue :

$$X_{BA)X_{BH}} = \frac{Y_A i_{XP} (1 - f_P) b_H}{1 + b_A TRS} X_{BH} \quad (A.41)$$

Pour évaluer ces quantités de biomasse à celles des espèces qui se développent en consommant le substrat exogène présent dans l'eau à traiter qu'on note $X_{BA)N}$ et $X_{BH)DCO}$, on

se propose de simuler les rapports $\frac{X_{BA)X_{BH}}}{X_{BA)N}$ et $\frac{X_{BH)X_{BA}}}{X_{BH)DCO}$ pour un rapport DCO/N faible égal à

3,5 et des TRS différents. La figure A.16 synthétise les résultats obtenus.

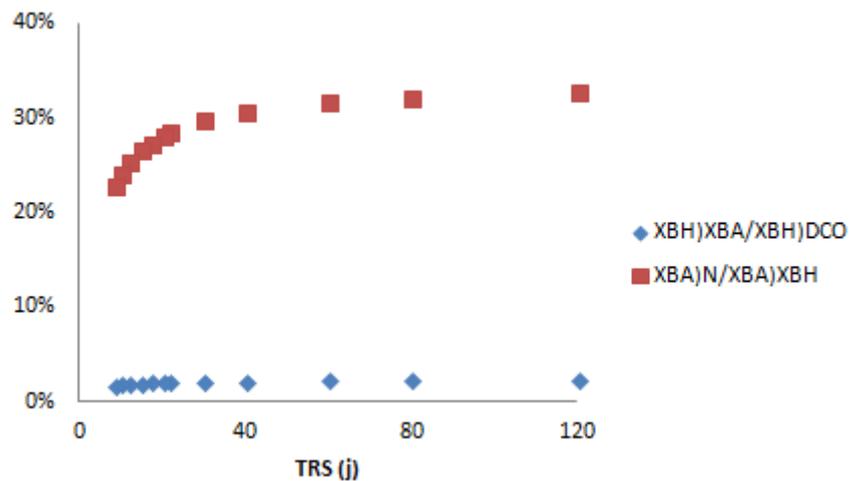


Figure A.16 : Résultats de simulation des rapports $\frac{X_{BA)X_{BH}}}{X_{BA)N}$ et $\frac{X_{BH)X_{BA}}}{X_{BH)DCO}$ en fonction du TRS.

Quelque soit la valeur du TRS, le rapport $\frac{X_{BA)X_{BH}}}{X_{BA)N}$ est toujours supérieur à 20%, ce qui

signifie que la fraction de la population autotrophe générée par le décès des espèces hétérotrophes est importante même pour une charge organique faible (correspondant à un

rapport DCO/N de 3,5). Par contre, le rapport $\frac{X_{BH)X_{BA}}}{X_{BH)DCO}$ ne dépasse pas 2,5%, même pour un

TRS très élevé de 120j et à un rapport DCO/N très faible. Par conséquent, la quantité de

biomasse hétérotrophe qui croit sur les débris de la biomasse autotrophe est très faible, donc elle peut être négligée dans les bilans de matière.

Annexe 7 : Détermination de l'expression des besoins respirométriques endogènes de la biomasse autotrophe

Les besoins en oxygène endogènes des bactéries autotrophes sont donnés par :

$$OUR_{endA} = (4,57 - Y_A) \left[(i_{XB} - f_P i_{XP}) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) - i_{XB} (\mu_{BH} + \mu_{BA}) \right] \quad (A.42)$$

Le 2^{ème} terme entre deux accolades représente la quantité de substrat azoté générée pendant la lyse cellulaire de la biomasse active diminuée de la quantité de ce substrat utilisée pour la croissance endogène de cette même biomasse qui se fait à des vitesses μ_{BH} et μ_{BA} pour les bactéries hétérotrophes et les bactéries autotrophes, respectivement. L'équation A.42 s'écrit aussi :

$$OUR_{endA} = (4,57 - Y_A) \left[(i_{XB} - f_P i_{XP}) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) - i_{XB} \left(\mu_{Hm} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_{BH} + \mu_{Am} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_{BA} \right) \right] \quad (A.43)$$

Or, la croissance endogène des espèces hétérotrophes se fait en convertissant le substrat organique de lyse. La vitesse de consommation de l'ammonium pendant cette réaction a pour expression :

$$r_{d,NH_4,H} = i_{XB} Y_H (1 - f_P) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \quad (A.44)$$

Quant à la croissance endogène des espèces autotrophes, elle se fait en consommant l'azote libéré au cours du décès de la biomasse active. La vitesse de consommation de l'azote utilisé uniquement pour la synthèse cellulaire des bactéries autotrophes est décrite par :

$$r_{d,NH_4,A} = i_{XB} Y_A (i_{XB} - f_P i_{XP}) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \quad (A.45)$$

L'expression des besoins respirométriques endogènes de la population autotrophe est obtenue :

$$OUR_{endA} = (4,57 - Y_A) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \left[i_{XB} (1 - Y_H (1 - f_P) - Y_A (i_{XB} - f_P i_{XP})) - f_P i_{XP} \right] \quad (A.46)$$

Si on néglige la croissance endogène des populations autotrophes, proportionnelle à leur concentration dans le milieu, devant celle des populations hétérotrophes, on trouve :

$$OUR_{endA} = (4,57 - Y_A) (b_H X_{BH} + b_A X_{BA}) \left[i_{XB} (1 - Y_H (1 - f_P)) - f_P i_{XP} \right] \quad (A.47)$$

Compréhension des processus biologiques dans les bioréacteurs à membranes

Choix d'un outil simplifié de simulation et identification des critères déterminant le contrôle des processus

Les bioréacteurs à membranes (BRM), combinant l'épuration biologique des eaux usées à une étape de séparation membranaire, ont montré de très bonnes performances en matière d'élimination de la pollution organique et azotée. Cependant, cette technologie présente des surcoûts de fonctionnement liés essentiellement à l'énergie dépensée pour fournir l'aération nécessaire à l'activité biologique mais utilisée aussi pour lutter contre les phénomènes de colmatage membranaire. Afin de réduire ces besoins énergétiques, un BRM dit autotrophe a été mis en place. Il est caractérisé par une alimentation à une charge organique faible, dont plus de 60% est éliminé par un traitement physico-chimique préalable. De ce fait, le BRM autotrophe assure principalement le traitement d'azote, qui peut être affecté par la limitation en carbone organique nécessaire à la réaction de dénitrification. Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement d'un tel système et d'identifier les paramètres déterminants. L'étude a été conduite expérimentalement et par modélisation. Deux campagnes expérimentales ont été réalisées en régime permanent à des charges organiques et des âges de boues différents, suivies d'une expérimentation en régime transitoire provoqué par une montée de la charge en azote ammoniacal. Les résultats des campagnes ont montré qu'il est possible de baisser le rapport de DCO/N jusqu'à 4,5 et l'âge des boues à 40j sans pour autant perturber la dénitrification. Ces résultats ont été appuyés par une modélisation dynamique s'appuyant sur un modèle ASM3s-SMP qui a été développé ensuite calibré sur l'ensemble des résultats expérimentaux. L'analyse du phénomène du colmatage de la membrane au cours de l'expérimentation a montré une tendance au colmatage relativement faible par rapport aux BRM opérant dans des conditions usuelles (DCO/N>10). L'effet du nettoyage mécanique induit par l'ajout d'un matériau granulaire dans le module membranaire s'est avéré peu important dans les conditions étudiées.

Une modélisation en régime permanent a permis de développer les expressions des grandeurs caractéristiques du fonctionnement du BRM. Après avoir été validées par des simulations conduites en utilisant le logiciel GPS-X@Hydromantis, ces équations ont permis, au moyen d'approches de modélisation différentes (modèle simple, ASM1 et ASM3), de repérer les paramètres opératoires et cinétiques les plus influents et de déterminer par des expressions analytiques le rapport DCO/N minimal requis pour une réaction de dénitrification complète.

Mots clé : Bioréacteur à membranes, dénitrification, rapport DCO/N, étude expérimentale, colmatage, modélisation, ASM1, ASM3, PMS.

Understanding biological processes in membrane bioreactors

Choosing a simplified simulation tool and identification of determining criteria for process control

Membrane Bioreactors (MBR) as a combination of biological wastewater treatment and a membrane separation step, showed high performances for organic and nitrogen compounds removal. However, this technology has high running costs linked to energy consumption for aeration. The latter has to be provided for the biological activity and for the membrane scouring that reduces membrane fouling phenomena. In order to decrease these expenses, an MBR called autotrophic was set. It is marked by low organic loading rates due to a physicochemical treatment removing more than 60% of the initial organic matter amount. Mainly, the autotrophic MBR is dedicated to nitrogen removal that can be influenced by the shortage of the organic substrate, needed to achieve the denitrification process. The aim of this work is the investigation of the behavior of such system and the identification of most determining parameters. Experimental and modeling studies were carried out. Two steady state experimental campaigns were performed at different organic loading rates and solid retention times. They were followed by an experiment at transient state induced by the nitrogen loading rate rise. Obtained results proved that operation at a COD/N ratio as low as 4.5 did not hamper the denitrification efficiency. Those results were reinforced by a dynamic modeling study based on a model called ASM3s-SMP that was developed and calibrated using the experimental results. Membrane fouling analysis during experimental campaigns showed low fouling propensities compared to MBR operating at more common conditions (COD/N>10). The mechanical cleaning effect due to the addition of a granular material to the membrane module was found insignificant in the case of these operating conditions.

A steady state modeling study helped determining mathematical expressions of different variables, yields and rates describing the system operation. After a validation step based on simulations with the use of the GPS-X@Hydromantis software, these expressions associated to different modeling approaches (simple model, ASM1 and ASM3) allowed pointing out the critical operating and kinetic criteria in addition to the minimum COD/N ratio required for a complete denitrification reaction.

Keywords: Membrane bioreactor, denitrification, COD/N ratio, experimental study, fouling, modeling, ASM1, ASM3, SMP.